Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Кох Светлана Николаевна

МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩАЯ И ТРАНСПОРТНАЯ ФУНКЦИИ ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

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

Диссертация на соискание учёной степени доктора геолого-минералогических наук

Научный Консультант д.г.-м.н. Сокол Эллина Владимировна

Новосибирск – 2024

оглавление

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИЕ ПРОВИНЦИИ ОСАДОЧНЫХ БАССЕЙНО	В
КАВКАЗСКОЙ КОЛЛИЗИОННОЙ ЗОНЫ, СЕВЕРНОГО ТЯНЬ-ШАНЯ И О.САХАЛИН	[:
ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	4
ОБЪЕКТОВ1	4
1.1. Керченско-Таманская грязевулканическая провинция1	6
1.1.1. Краткий геологический очерк1	6
1.1.2. Климат2	2
1.1.3. Ключевые объекты2	2
1.2. Сахалинская грязевулканическая провинция3	6
1.2.1. Краткий геологический очерк3	6
1.2.2. Климат)
1.2.3. Ключевые объекты	0
1.3. Илийская грязевулканическая провинция4	6
1.3.1. Краткий геологический очерк4	6
1.3.2. Климат	3
1.3.3. Ключевые объекты	3
1.4. Каспийская грязевулканическая провинция5.	5
1.4.1. Краткий геологический очерк5	5
1.4.2. Климат	7
1.4.3. Ключевые объекты	8
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	1
2.1. Обоснование выбора объектов исследования	1
2.2. Полевые работы и пробоотбор6	4
2.2.1. Полевое обследование объектов и характеристика коллекций	4
2.2.2. Пробоотбор6	7
2.2.3. Полевые методы исследования	9
2.3. Лабораторные методы исследования6	9
2.4. Эксперименты7	7
2.5. Моделирование и расчеты7	7
2.6. Терминологические замечания7	9
ГЛАВА 3. СПЕЦИФИКА ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОД И ГАЗОВ	2
3.1. Грязевулканические воды: особенности макро-, микро- и изотопного состава; условия	И
факторы формирования	2

3.1.1. Особенности химического и изотопного (H, O и C в HCO3 ⁻) состава вод Керченско-
Таманской провинции (Керченский полуостров)82
3.1.2. Геотермические условия и глубины формирования грязевулканических вод
Керченско-Таманской провинции97
3.1.3. Особенности химического и изотопного (H, O и C в HCO3 ⁻) состава вод Южно-
Сахалинского и Пугачевского грязевых вулканов (о. Сахалин)
3.1.4. Геотермические условия, глубины формирования и источники вещества
грязевулканических вод о. Сахалин104
3.2. Грязевулканические газы: особенности макро-, микро- и изотопного состава; условия и
факторы формирования107
3.2.1. Углеводородные и углекислые струи на грязевых вулканах Керченско-Таманской
провинции и о. Сахалин108
3.2.2. Микрокомпонентный состав газов грязевых вулканов Керченско-Таманской
провинции и о. Сахалин111
3.2.3. Ртутные эманации грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции121
3.2.4. Холодный газотранспортный перенос микроэлементов CO ₂ - и CH ₄ - газами грязевых
вулканов Керченского п-ва и о. Сахалин125
3.3. Резюме к Главе 3129
3.3. Резюме к Главе 3
3.3. Резюме к Главе 3
 3.3. Резюме к Главе 3
3.3. Резюме к Главе 3
 3.3. Резюме к Главе 3
 3.3. Резюме к Главе 3
3.3. Резюме к Главе 3

4.1.3.4 Бор в майкопских осадках и грязевулканических выбросах: факторы
аномального обогащения178
4.1.4. Резюме
4.2. Сахалинская грязевулканическая провинция184
4.2.1. Макро- и микрокомпонентный состав грязевулканических выбросов184
4.2.2. Минералогия шлиховой фракции грязевулканических выбросов
4.2.2.1. Карбонаты194
4.2.2.2. Сульфиды и сульфосоли
4.2.3. Природа и условия образования сульфидной и карбонатной минерализации и
источники вещества в выбросах грязевых вулканов о. Сахалин
4.2.4. Резюме
ГЛАВА 5. ПРОДУКТЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОД:
МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ226
5.1. Боратная минерализация грязевых вулканов Керченского полуострова
5.1.1. Минералогия солей, кристаллизующихся из грязевулканических вод
5.1.2. Аккумуляции боратов, генетические связанные с процессом грязевого вулканизма,
и факторы ответственные за их формирование 237
и фикторы, ответетвенные за их формирование
5.2. Сезонная минерализация грязевых вулканов Илийской, Каспийской и Сахалинских
5.2. Сезонная минерализация грязевых вулканов Илийской, Каспийской и Сахалинских провинций
 5.2. Сезонная минерализация грязевых вулканов Илийской, Каспийской и Сахалинских провинций
 5.2. Сезонная минерализация грязевых вулканов Илийской, Каспийской и Сахалинских провинций
 5.2. Сезонная минерализация грязевых вулканов Илийской, Каспийской и Сахалинских провинций
5.2. Сезонная минерализация грязевых вулканов Илийской, Каспийской и Сахалинских провинций.
5.2. Сезонная минерализация грязевых вулканов Илийской, Каспийской и Сахалинских провинций.
5.2. Сезонная минерализация грязевых вулканов Илийской, Каспийской и Сахалинских провинций
5.2. Сезонная минерализация грязевых вулканов Илийской, Каспийской и Сахалинских провинций.
5.2. Сезонная минерализация грязевых вулканов Илийской, Каспийской и Сахалинских провинций.
5.2. Сезонная минерализация грязевых вулканов Илийской, Каспийской и Сахалинских провинций.
5.2. Сезонная минерализация грязевых вулканов Илийской, Каспийской и Сахалинских провинций.
5.2. Сезонная минерализация грязевых вулканов Илийской, Каспийской и Сахалинских провинций. 240 5.3. Травертины, генетически связанные с грязевулканическими системами Керченского полуострова. 247 5.3.1. Общая характеристика травертиновых комплексов. 247 5.3.2. Характеристика вод травертиновых источников. 258 5.3.3. Характеристика спонтанных газов травертиновых источников. 261 5.3.4. Фазовый состав травертинов и морфология минеральных агрегатов. 261 5.3.5. Химический состав кальцита, слагающего травертинов. 266 5.3.6. Особенности микроэлементного состава травертинов. 269 5.3.7. Характеристика изотопного состава С и О кальцита травертинов. 271 5.3.8. Реконструкция источников С и О, задействованных в травертинобразовании. 273 5.3.9. Травертины как маркер грязевулканического процесса. 276
5.2. Сезонная минерализация грязевых вулканов Илийской, Каспийской и Сахалинских провинций. 240 5.3. Травертины, генетически связанные с грязевулканическими системами Керченского полуострова. 247 5.3.1. Общая характеристика травертиновых комплексов. 247 5.3.2. Характеристика вод травертиновых источников. 258 5.3.3. Характеристика спонтанных газов травертиновых источников. 261 5.3.4. Фазовый состав травертинов и морфология минеральных агрегатов. 261 5.3.5. Химический состав кальцита, слагающего травертинов. 266 5.3.6. Особенности микроэлементного состава травертинов. 269 5.3.7. Характеристика изотопного состава С и О кальцита травертинов. 271 5.3.8. Реконструкция источников С и О, задействованных в травертинобразовании. 273 5.3.9. Травертины как маркер грязевулканического процесса. 276 5.4. Минералогическая продуктивность современных эвапоритов грязевулканических 276
5.2. Сезонная минерализация грязевых вулканов Илийской, Каспийской и Сахалинских провинций. 240 5.3. Травертины, генетически связанные с грязевулканическими системами Керченского полуострова. 247 5.3.1. Общая характеристика травертиновых комплексов. 247 5.3.2. Характеристика вод травертиновых источников. 248 5.3.3. Характеристика спонтанных газов травертиновых источников. 261 5.3.4. Фазовый состав травертинов и морфология минеральных агрегатов. 261 5.3.5. Химический состав кальцита, слагающего травертинов. 266 5.3.6. Особенности микроэлементного состава травертинов. 269 5.3.7. Характеристика изотопного состава С и О кальцита травертинов. 271 5.3.8. Реконструкция источников С и О, задействованных в травертинобразовании. 273 5.4. Минералогическая продуктивность современных эвапоритов грязевулканических систем. 276
5.2. Сезонная минерализация грязевых вулканов Илийской, Каспийской и Сахалинских провинций

6.1. Вступление к Главе 6
6.2. Крупномасштабное валовое плавление карбонато-силикатных осадков на поверхности в
поле стационарного термического воздействия гигантского газового факела (нефтегазовое
месторождение Тенгиз)
6.2.1. Сценарий аварийного события (пожара) на скважине №37
6.2.2. Строение пирогенного комплекса
6.2.3. Минералого-геохимическая характеристика пирогенных пород
6.2.4. Эксперименты по прогреву и плавлению
6.2.5. Реконструкция режима термометаморфизма осадков
6.2.6. Теплофизическая модель
6.3. Обжиг индивидуальных фрагментов пелитовых пород в гигантском газовом факеле
(грязевый вулкан Карабетова Гора)317
6.3.1. Сценарий огненного извержения грязевого вулкана Карабетова Гора, 6 мая 2000
года
6.3.2. Особенности распределения пирогенных пород
6.3.3. Минералого-геохимическая характеристика пирогенных пород
6.3.4. Термический режим обжига пелитовых осадков в газовом факеле
6.3.5. Теплофизическая модель
6.4. Плавление пелитового субстрата в высокоградиентном тепловом поле, созданном
единичным стационарным заглубленным метановым факелом (грязевый вулкан
Шихзарли)
6.4.1. Сценарий извержения грязевого вулкана Шихзарли 13 марта 2011 года
6.4.2. Строение пирогенного комплекса341
6.4.3. Минералого-геохимическая характеристика пирогенных пород
6.4.4. Состав продуктов горения газового факела, законсервированных в виде включений
в пирогенных породах
6.4.5. Эксперименты по прогреву и плавлению
6.4.6. Реконструкция режима термометаморфизма осадков
6.4.7. Теплофизическая модель
6.5. Плавление пелитового субстрата в присутствии флюса (карбонатов и сульфатов Na) в поле
термического воздействия системы мелких горящих струй (грязевулканическое поле Алтын-
Эмель)
6.5.1. Строение пирогенных комплексов и реконструкция сценариев огненных
палеоизвержений грязевых вулканов Илийской впадины (поле Алтын-Эмель)

6.5.2. Минералого-геохимическая характеристика пирогенных пород
6.5.3. Эксперименты по прогреву и плавлению
6.5.4. Реконструкция режима термометаморфизма осадков
6.5.5. Теплофизическая модель
6.6. Плавление фрагментов пелитового субстрата в присутствии морской воды в гигантском
газовом факеле (грязевый вулкан о. Гарасу)
6.6.1. Сценарий извержения грязевого вулкана о. Гарасу 28 марта 1977 г
6.6.2. Минералого-геохимическая характеристика пирогенных пород
6.6.3. Состав продуктов горения газового факела, законсервированных в виде включений
в пирогенных породах
6.6.4. Реконструкция режима термометаморфизма осадков
6.7. Минералогическая продуктивность пирогенных пород, возникших под действием
горящих газовых факелов
6.8. Резюме к Главе 6411
ГЛАВА 7. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНИЗМА НА СОПРЕДЕЛЬНЫЕ
ЛАНДШАФТЫ: ЭКОГЕОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ414
7.1. Грязевые вулканы как геологический источник ртути
7.2. Грязевые вулканы как геологический источник метана
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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 [Kopf, 2002; Mazzini, Etiope, 2017]. 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 [Губкин, Федоров, 1938; Якубов и др., 1971; 1980; Рахманов, 1987; Kopf, 1999; 2002; Холодов, 2002; 2012; Dimitrov, 2002; Лимонов, 2004; Шнюков и др., 2005; Геология Азербайджана, 2008; Evans et al., 2007; 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 CO₂), 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; Холодов, 2002, 2012; Шнюков и др., 2005; Bagirov et al., 1996; Kopf, 2002; Dimitrov, 2002; Алиев и др., 2009; Mazzini, Etiope, 2017]. Установлено, что грязевый вулканизм обеспечивает вертикальный тепломассоперенос в пределах осадочного чехла, который приводит дифференциации вещества и возникновению геохимических аномалий. Основной к 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; Liu et al., 2009; Chao et al., 2011, 2013; Kokh et al., 2015, 2021a,b; Sokol et al., 2018; 2019а; 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 создана трудами наших соотечественников [Ковалевский, 1940; Авдусин, 1948; Якубов и др., 1971, 1980]. 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.

Цели и задачи работы

Цель данной 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.

Задачи исследования:

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,

8

учесть вклад грязевых вулканов в региональный и глобальный атмосферный бюджет Hg⁰ 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 минералого-геохимических 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 комплексного минералого-геохимического изучения всех типов продуктов их выбросов. Основная часть материалов, на которых базируется эта работа, была получена автором в ходе 9 полевых сезонов (2008-2021 гг). Было выполнено: обследование более 40 грязевых вулканов, **GPS-**картирование, фотовидео документация морфологическая И И типизация грязевулканических построек, опробование твердых выбросов (450 проб), солей, кристаллизующихся из минерализованных вод (100 проб) и ореолов пирогенных пород (150 проб), отмыты шлихи из глинистых выбросов грязевых вулканов (45 проб), отобраны пробы

9

газов (100 проб) и воды (100 проб). Также были определены *in situ* нестабильные параметры вод и выполнена газортутная съемка (12 площадей, 900 замеров). Были опробованы объекты сравнения – осадки, составляющие основу твердых выбросов грязевых вулканов, воды скважин, источников, соленых озер.

Часть исследований выполнена на материалах коллекций, отобранных на грязевых вулканах Илийской провинции, пирогенных комплексах формации Хатрурим и термическом ореоле аварийной скважины №37 (нефтегазовое месторождение Тенгиз, Казахстан). 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).

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 Hg^0 (50-520 нг/м³ Hg^0 , при фоновых значениях ≤ 3 нг/м³) 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 (pH = 7.5-9.5).

3. По отношению к минеральному веществу грязевые вулканы главным образом осуществляет транспортную функцию. Основу их твердых выбросов составляют минералы дезинтегрированных материнских осадков (слоистые силикаты и материал песчаной фракции, включая акцессории). 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 CO₂).

4. Гидрогеохимические особенности грязевулканических вод (HCO₃-Cl/Na – Cl-HCO₃/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: pH вод = 8.5-9.5, содержание B > 400 ррт; 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 $T \le 400^{\circ}$ С. Генерация пирогенных расплавов локальна и реализуется: (i) в связи с заглубленными очагами горения метана (T=1200-1400°C) и (ii) при обжиге фрагментов осадков непосредственно в ядре газового факела (T $\ge 1400^{\circ}$ 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.

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. Основные результаты работы были представлены автором на российских и международных конференциях и конгрессах, таких как: 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 «Углеводородный потенциал больших глубин: энергетические ресурсы будущего – реальность и прогноз» (Баку, Азербайджан, 2012); International Scientific Conference Humboldt-Kolleg «Limits of Knowledge» (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 с международным участием «Геодинамические процессы и природные катастрофы» (Южно-Сахалинск, 2019, 2021).

Полученные результаты также успешно представлены как отчетные материалы при выполнении государственных заданий, а также проектов научных фондов. 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 РНФ (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»».

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.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 25 статей в рецензируемых журналах по перечню ВАК.

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 и проведении экспедиционных работ автор благодарит к.г.-м.н. Головина А.В. и Девятиярову 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, советы и консультации.

ГЛАВА 1. ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИЕ ПРОВИНЦИИ ОСАДОЧНЫХ БАССЕЙНОВ КАВКАЗСКОЙ КОЛЛИЗИОННОЙ ЗОНЫ, СЕВЕРНОГО ТЯНЬ-ШАНЯ И О.САХАЛИН: ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ

По мере углубления представлений о явлении грязевого вулканизма (известного также под названием вулканизма осадочного или газового) за ним прочно закрепился статус важнейшего звена в глобальном процессе дегазации осадочных толщ. В образовании грязевых вулканов задействована сложная комбинация процессов седиментации, диагенеза, созревания рассеянного органического вещества, истирания и дробления пород, их выноса к поверхности в составе различных транспортирующих сред – газа, пульпы, вод и, наконец, аккумуляции продуктов извержений в грязевулканических постройках [Шнюков, 1986; 2005; Рахманов, 1987; Холодов, 2002; 2012; Milkov, 2000; Dimitrov, 2002; Kopf, 2002; Mazzini, Etiope, 2017].

Грязевулканические системы, как правило, формируются в крупных осадочных бассейнах. связанных co структурами аккреционного типа 30H субдукции или внутриконтинентальной коллизии. В таких обстановках реализуются необходимые условия образования грязевых вулканов [Kopf, 2002; Mazzini, Etiope, 2017]: (i) накопление многокилометровых (3-4 км) толщ глинистых осадков, часто обладающих значительным углеводородным потенциалом; (ii) высокая степень тектонической нарушенности разреза, обеспечивающая вертикальную проницаемость водоупорных слоев; (iii) наличие зон аномально высоких пластовых давлений (АВПД).

Участки аномально высоких пластовых давлений возникают в замкнутых резервуарах и часто расположены над зонами газогенерации и/или над уже сформировавшимися газовыми залежами. Избыточные давления являются первопричиной вертикального перемещения разуплотненного (флюидизированного) вещества осадочной толщи, а также газовых и газоводных восходящих потоков. Их разгрузка на земную поверхность происходит в пределах локальных участков коры, где литология осадков, тектоническая обстановка в целом и непосредственный рисунок разломов, в частности, благоприятны для транзита потоков малоплотного вещества через осадочный чехол. В таких зонах режимы частичного снятия АВПД и разгрузки флюидов и пульпы варьируют от фоновых эманаций до катастрофических извержений с появлением газовых факелов. Их частными и более редкими вариантами являются гидроэксплозии [Gilat, 1998; Иванчук, 1994], газовые взрывы, приводящие к образованию мелких трубок, заполненных осадочной брекчией [Svensen et al., 2004; Vapnik et al., 2007; Сокол и др., 2007; 2012], а также трещинные инъекции флюидизированных песчаных осадков (кластические

дайки) [Холодов, 1983; Jonk, 2010; Сокол и др., 2014]. Отличительная особенность таких систем – краткость их существования в геологическом масштабе времен и динамично изменяющиеся параметры флюидопотоков.

Все современные грязевулканические провинции приурочены к крупным кайнозойским осадочным бассейнам подвижных поясов Земли [Холодов, 2002; 2012; Kopf, 2002; Mazzini, Etiope, 2017] (рис. 1). Наиболее ярко проявлен грязевый вулканизм в Кавказском сегменте Альпийско-Гималайского пояса, где на сегодняшний день насчитывается более 400 вулканов [Шнюков, 1986; 2005; Рахманов, 1987; Lerche, Bagirov 1999; Геология Азербайджана, 2008; Aliev et al., 2009].



Рисунок 1. Карта расположения проявлений грязевого вулканизма на Земле [по данным Холодов 2002; Kopf, 2002; Mazzini, Etiope, 2017]. Желтой заливкой отмечены обследованные грязевулканические проявления: 1 – Керченско-Таманская провинция; 2 – Каспийская провинция; 3 – Илийская провинция; 4 – Сахалинская провинция.

На территории Российской Федерации и стран СНГ находятся крупнейшие грязевулканические провинции мира – Керченско-Таманская и Сахалинская (РФ), Каспийская (Азербайджан), а также Илийская (Казахстан). Общим для них является расположение в зонах высокой геодинамической активности, под влиянием которой происходило или происходит в настоящее время вскрытие углеводородных резервуаров. Вместе с тем они различаются по возрасту, геодинамической позиции, строению осадочного чехла, а также динамике и масштабам разгрузки флюидопотоков. В данной работе детальный анализ комплекса продуктов грязевого вулканизма, проявленного на этих территориях, позволил выполнить их сопоставление и выявить

как общие минералого-геохимические маркеры этого явления, так и частные особенности, свойственные отдельным территориям/объектам и определяющиеся спецификой локальной геологической ситуации.

1.1. Керченско-Таманская грязевулканическая провинция

1.1.1. Краткий геологический очерк

Территория Керченско-Таманской грязевулканической провинции расположена в пределах континентальной коллизионной зоны на северной границе Кавказского орогена (рис. 1.1.1 А). Обстановка тектонической компрессии рассматривается подавляющим большинством авторов, изучавших этот регион, как одна из главных предпосылок широкого распространения здесь наземных и подводных грязевых вулканов. Детали геологического строения и истории развития этой территории изложены в [Сидоренко, 1970; Zonenshain, Le Pichon, 1986; Шнюков, 1986; 2005; Kopf et al., 2003; Корсаков и др., 2013; Sokol et al., 2018].

Геологические структуры Керченского и Таманского полуостровов, разделенных узким Керченским проливом, сформировались на стыке горных сооружений Крыма и Кавказа [Шнюков и др., 2005]. Основными структурными единицами территории являются горные сооружения Крыма (Крымский мегантиклинорий) и Большого Кавказа, Индоло-Кубанский краевой прогиб и Керченско-Таманский поперечный прогиб. Керченский полуостров в структурном отношении состоит из двух частей. Его юго-западная часть представляет собой восточное погружения мегаантиклинория Горного Крыма, тогда как северо-восточная часть относится к структурам южного борта Индоло-Кубанского прогиба. Зоной их сочленения является Парпачский глубинный разлом, амплитуда вертикальных смещений по которому достигает 1000 м [Плахотный и др., 1989]. В пределах Таманского полуострова выделяются: на юго-востоке – мегантиклинорий Кавказа, севернее него – Западно-Кубанский прогиб, на северо-западе – Северо-Таманская зона поднятий и Керченско-Таманский прогиб [Шнюков и др., 2005; Корсаков и др., 2013]. Анапская флексурно-разрывная зона северо-восточной ориентировки отделяет опущенный Таманский блок от приподнятого Северо-Западного Кавказа. Наиболее значительным разрывным нарушением субширотной ориентировки является Ахтырский глубинный разлом.



Рисунок 1.1.1. Схема северо-восточного Причерноморья (по данным [Kopf, 2002]) (А) и расположение основных грязевулканических проявлений в пределах Керченского и Таманского полуостровов (по данным [Шнюков и др., 2005]) (Б).

Условные обозначения: **1** – океаническая кора; 2 – Альпийский ороген; **3** – позднеэоценовый прогиб; **4** – грязевые вулканы (а – крупные проявления, б – малые проявления): Владиславовский (1), Насырский (2), Королевский (3), Тобичекский (4), Сююрташский (5), Бурашский (6), Большой Тархан (7), Булганакский грязевулканический очаг (8), Еникальский (9), Солдастко-Слободской (10), Карабетова Гора (12), Бугазский (13), Чушка (14), Пекло Азовское (15), Кучугурский (16), Шапурский (17), Цимбалы (18), Ахтанизовский (19), Бориса и Глеба (20), Сопка (21), Южно-Нефтяной (22), Миска (24), Гнилая (25), Курчанский (26), Шуго (27), Восток (28), Гладковский (29), Семигорский (30). **5** – питьевые скважины: Войково (11) и Темрюк (23).

Керченско-Таманская грязевулканическая провинция приурочена к зоне накопления мощных плиоцен-четвертичных осадочных толщ Индоло-Кубанского предгорного прогиба, который ограничивает с севера западный сегмент Большого Кавказа. Формирование морских осадков в Индоло-Кубанском прогибе происходило с конца мезозоя и на протяжении всего палеогена и завершилось накоплением глубоководных глинистых олигоцен-нижнемиоценовых отложений майкопской серии, суммарная мощность которых в этом районе превышает 3000 м. Площади распространения грязевых вулканов и глиняных диапиров на Керченском и Таманском полуостровах совпадают с зоной максимальных мощностей глубоководных отложений нижнего и среднего майкопа. В частности, под крупнейшим на Керченском полуострове Булганакским грязевулканическим очагом, фундамент погружен на глубину до 13-15 км, а суммарная мощность олигоценовых и миоплиоценовых глинистых толщ достигает 3500-5000 м [Шнюков и др., 2005] (рис. 1.1.2). На Таманском полуострове и в бассейнах обрамления Большого Кавказа толщи майкопской серии обладают колоссальными ресурсами углеводородов и характеризуются наличием зон аномально высоких пластовых давлений [Robinson et al., 1996; Inan et al., 1997; Шнюков и др., 2005; Smith-Rouch, 2006; Геология Азребайджана, 2009; Sachsenhofer et al., 2017а,b]. В северо-восточной части Крыма майкопская толща также газоносна, но выявленные ресурсы газа невелики [Васильев, 1975].

В среднем миоцене неогеновые отложения Керченско-Таманского прогиба подверглись дополнительному горизонтальному сжатию и были смяты в широкие складки. На Таманском пове и севере Керченского п-ова антиклинальные гряды имеют субширотное простирание, при этом отдельные мелкие складки зачастую имеют северо-восточную ориентировку. На юге Керченского п-ова складки имеют северо-восточное простирание, прослеживаются в акваторию Керченского пролива, где постепенно принимают субширотную ориентировку [Корсаков и др., 2013, Рогожин и др., 2020, Шнюков и др., 2005]. Все современные и древние грязевые вулканы региона приурочены к осевым частям антиклинальных складок. Ядра складок сложены глинистыми отложениями майкопской серии, материал которых и составляет основу твердых продуктов выбросов грязевых вулканов [Шнюков и др., 2005].

Формирование ядер многих антиклинальных структур Керченского полуострова сопровождалось прорывом пластичных глинистых масс. Поскольку они сложены эрозионнонестойкими майкопскими глинами, характерной чертой геоморфологии данного района является развитие инверсионного (обращенного) рельефа. Размытые ядра антиклиналей окружают выступающие в рельефе положительные формы – кольцеобразные или эллиптические скалистые гребни, сложенные плотными и твердыми мшанковыми рифовыми известняками меотиса [Ткачук, 1970; Володин, 1993; Шнюков и др., 2005; Белецкий, Белокрыс, 2013]. В рельефе Таманского полуострова антиклинальные складки образуют грядообразные возвышенности с пологими склонами и сильно денудированными либо плоскими вершинами [Рогожин и др., 2020].

Пик грязевулканической активности в Керченско-Таманской провинции пришелся на чокракское и сарматское время; сейчас грязевулканические процессы в этом регионе затухают. В пределах провинции насчитывается около 80 наземных грязевых вулканов, из которых только

18

половина проявляла активность в историческое время. Большинство из них находится на Таманском полуострове, тогда как на Керченском полуострове активны всего несколько грязевулканических очагов и отдельные вулканы. Подводный грязевый вулканизм выявлен в пределах акваторий юга Азовского моря и северного континентального склона Черного моря [Шнюков и др., 2005; Kopf et al., 2003; Лаврушин и др., 2003].



Рисунок 1.1.2. Геологическая карта северо-восточной части Керченского полуострова [Геологическая карта ..., 1971].

Условные обозначения: **1** – нижнечетвертичные отложения: пески, суглинки, глины (Q₁); 2 – отложения среднего плиоцена (Куяльницкий ярус, N₂kl): Пески, глины, железные руды; 3 – отложения нижнего плиоцена (Понтический ярус, N₂p): ракушечные известняки, глины; 4 – отложения верхнего миоцена (Меотический ярус, N₁m): ракушечные известняки, мшанковые рифы, глины; 5 – отложения верхнего миоцена (Сарматский ярус, верхний подъярус $N_1^3 s_3$): глины, мергели, известняки; 6 – отложения верхнего миоцена (Сарматский ярус, средний подъярус $N_1^{3}s_2$): глины, мергели, известняки, пески; 7 – отложения верхнего миоцена (Сарматский ярус, нижний и средний подъярусы $N_1^3 s_{1-2}$): глины с прослоями песков, мергелей, ракушечников; 8 – отложения среднего миоцена (Конкский ярус, N_1^2 kn): глины с прослоями мергелей и песчаников, органогенные известняки, гипсы; 9 – отложения среднего миоцена (Караганский ярус, $N_1^2 kr$): глины с прослоями мергелей и песчаников, органогенные известняки, гипсы; 10 – отложения среднего миоцена (Чокракский ярус, $N_1^2 c$): органогенные известняки, гипсы, глины с прослоями мергелей и песчаников. Водоносными горизонтами являются известняки; 11 – отложения олигоцена и нижнего миоцена (Верхнемайкопская свита $P_3 + N_1^{1}mk$): глины, алевролиты; **12** – разломы; **13** – реки; **14** – стратиграфические границы; **15** – грязевулканические выбросы.

На Керченском полуострове расположено 19 компактных групп грязевых вулканов различной степени активности [Шнюков и др., 1986, 2005] (рис. 1.1.1 Б). Большая часть активных вулканов сосредоточена в его северо-восточной части; здесь же расположен и крупнейший на полуострове Булганакский грязевулканический очаг. В южной и западной частях полуострова находятся крупные, но в последнее время неактивные постройки (например, Королевская сопка и Джау-Тепе), а также малые вулканы, которые находятся в фазе перманентной грифонносальзовой активности (Владиславовский и Насырский). Большинство из них изливают минерализованные воды, эманируют газ и выносят на поверхность глинистые массы различной степени обводненности (сопочные брекчии). В этом регионе основу грязевулканических выбросов составляют глубоководные морские глинистые осадки среднего и верхнего майкопа. Реконструкции, основанные на Mg-Li геотермометрии, показали, что корни крупных построек располагаются на глубинах 2.5-3.5 км (Нмg/Li), что соответствует уровню залегания осадков среднего майкопа. Для малых вулканов глубины расположения корней составляют 1.0-1.5 км и отвечают уровню залегания осадков верхнего майкопа [Sokol et al., 2018; 2019а; Лаврушин и др., 2021].

На Таманском полуострове насчитывается около 40 грязевых вулканов (рис. 1.1.1 Б). Для них характерен крупный размер (рис. 1.1.3) и взрывной характер извержений, в ряде случаев сопровождающийся возгоранием газа [Шнюков и др., 1986, 2005]. За документально охарактеризованный период (с 1818 года по настоящее время) 12 из 77 зафиксированных здесь извержений сопровождали «огненные явления» [Шнюков и др., 2005; Kokh, Sokol, 2023]. Это извержения грязевых вулканов горы Бориса и Глеба (З из 4-х), Карабетовой Горы (5 из 24-х), Голубицкого морского вулкана (2 из 19), Цимбалы Западные (1 из 3-х) и горы Миска (1 из 5). Реконструированные глубины расположения корней грязевых вулканов (Н_{Мg/Li}) на юге Таманского п-ова оценены в 1.9-2.2 км, а на севере в ~1.0-1.5 км [Кікvadze et al., 2020; Лаврушин и др., 2021]. Кровля майкопской толщи на севере Тамани, в пределах антиклинальных структур, располагается на глубине 0.6-1.6 км, подошва – на уровне 2-4 км. В южной части полуострова кровля майкопской толщи располагается глубже (~1.0-2.6 км), а подошва прослежена до 5-7 км. В целом на Таманском полуострове глубины расположения корней грязевых вулканов (Н_{Мg/Li}) также отвечают уровню залегания майкопских толщ.



Рисунок 1.1.3. Облик грязевых вулканов Таманского полуострова. Полевые фото.

- А Панорама крупной постройки грязевого вулкан Бориса и Глеба (август 2008 г.).
- Б Панорама крупной постройки грязевого вулкан Ахтанизовский (сентябрь 2017 г.).
- В Основной эруптивный центр грязевого вулкана Пекло Азовское (сентябрь 2017 г.).

1.1.2. Климат

На Керченском полуострове основной район сосредоточения грязевых вулканов расположен в его северо-восточной части близ побережья Азовского моря на территории степного Крыма. Район характеризуется континентальным климатом со средней температурой зимнего периода около +1°C и средней июльской температурой около +25°C. Среднее количество осадков составляет менее 300 мм, около 80% из них выпадает с ноября по апрель [Самулева, Балакина, 1973; Макунина, 1985]. В сухих степях Керченского п-ова грязевые вулканы формируют два типа элементарных ландшафтов: (i) сухой (солончаковый) – на пересыхающих участках грязевулканических построек и на пространстве вмещающих их котловин; (ii) влажный – на заболоченных участках и вблизи стабильно активных грифонов, сальз и озер.

Климат на Таманском полуострове со стороны Азовского побережья умеренноконтинентальный с жарким засушливым летом и относительно мягкой, влажной зимой. Средняя летняя температура +24°C, зимняя –5°C. На Черноморском побережье Тамани климат более мягкий: средняя температура зимы +6°C, лета +24°C. Сумма годовых осадков составляет ~400 мм, выпадают они в теплый сезон преимущественно в виде ливней [Самулева, Балакина, 1973; Корсаков и др., 2013]. В ландшафте низких и холмистых равнин Таманского полуострова грязевые вулканы формируют пологие холмы и, реже, сухие солончаки.

1.1.3. Ключевые объекты

Ниже дается краткая характеристика ключевых грязевых вулканов Керченского полуострова, опробованных лично автором в ходе полевых работ 2008-2020 гг.

Крупнейшим проявлением грязевого вулканизма на этой территории является *Булганакский грязевулканический очаг (БГО)* (45°25'39"N, 36°28'41"E), в пределах которого сосредоточены многочисленные сальзы, озера, грифоны и источники (рис. 1.1.4, 1.1.5 A). Очаг характеризуется постоянной грифонно-сальзовой активностью и редкими эксплозивными событиями [Шнюков и др., 2005; Herbin et al., 2008; Kokh et al., 2015; Оленченко и др., 2015; Ершов и Левин, 2016; Sokol et al., 2018, 2019а]. Он расположен в котловине (0.5х2 км), приуроченной к осевой части Тарханской антиклинальной складки (абсолютные отметки дна 60 м; высота бортов - 75-100 м) и выполненной эрозионно нестойкими глинистыми осадками среднего майкопа. Котловина окружена кольцом чокракских рифогенных известняков (абсолютные отметки 75-100 м). Очаг приурочен к тектоническим нарушениям, прослеженным до глубин в 2-4 км [Шнюков и др., 2005]. Дно котловины (площадь 0.5х2 км) целиком сложено выбросами грязевых вулканов (сопочной брекчией), мощность покрова которых по данным бурения достигает 220 м. Во многих местах на поверхности развиты многослойные солончаковые корки. Объекты Булганакского очага преимущественно эманируют метан (77 % CH₄; 16 % CO₂; 7 % N₂). Общий объем газовых эманаций оценивается в 8500 м³/год [Herbin et al., 2008]. Ниже дана краткая характеристика основных активных построек Булганакского очага.

Центральное Озеро представляет собой мелкий водоем, заполненный водой и жидкой грязью и активно газирующий, его диаметр изменяется от 30 до 50 м, а максимальная глубина достигает 6 м (рис. 1.1.5 Б,В). Объем выбросов газов Центрального Озера оценивается в ~ 3500 м³ в год, а грязи ~ 2000 м³ [Шнюков и др., 2005; Herbin et al., 2008]. Оно расположено в понижении рельефа, в юго-западной части котловины. С этим объектом связаны уникальные по своей природе аккумуляции континентальных боратов, источником бора для формирования которых являются грязевулканические воды [Попов, 1938; Sokol et al., 2019а].

Сопка Андрусова – самая крупная постройка в пределах очага – предоставляет собой усеченный конус высотой 5-7 м, с диаметром основания ~300 м и кратерной площадки 50 м в поперечнике. На вершине располагается кратер (~50 м в диаметре) и несколько сателлитных небольших грифонов (рис. 1.1.6 А-В). Это единственная постройка в пределах очага, для которой характерны эпизодические извержения взрывного типа и фактически подавлена регулярная грифонно-сальзовая активность. В XX столетии было зарегистрировано только два сравнительно бурных извержения – в 1926 и 1986 гг. [Шнюков и др., 2005]. Извержение средней интенсивности (2014 г.) удалось задокументировать в режиме реального времени, используя средства электроразведки [Оленченко и др., 2015]. Основными продуктами извержения являются тугопластичные глинистые массы.

Сопка Тищенко и Конус Абиха – небольшие симметричные конические грифоны (~ 1 м высотой, 5-6 м в диаметре). Они постоянно газируют и изливают небольшие количества воды. Кратеры на вершине (диаметр ~0.3 м) заполняет обводненная глина (рис. 1.1.6 Г,Д).

Озеро Вернадского располагается вблизи восточной границы котловины. В 2017 году оно представляло собой мелкий, практически полностью пересохший водоем (83x100 м), дно которого слагает тонокотмученная глина, пропитанная солями. Излияния глинистой воды и эмиссия газа были зафиксированы только в маленьком озере (размером 8x7 м), окруженном бактериальными матами.

Сопка Ольденбургского расположена в 300 м к востоку от центральной части Булганакской котловины в небольшой изолированной котловине (75 х 85 м; абс. отметка днища – 69 м), окруженной невысокими бортами (абс. отметки 72-73 м). Здесь сосредоточены 10

газирующих сальз (1-2 м в диаметре), изливающих воду и обводнению глину (рис. 1.1.5 Б, 1.1.7). По данным [Herbin et al., 2008], вертикальные стенки подводящих каналов, питающих эти сальзы, были прослежены до глубины 20 м. Единственный сток из котловины в начале лета пересыхает, и котловина большую часть года по существу является бессточной, что обеспечивает здесь массовую кристаллизацию карбонатов, хлоридов, сульфатов и боратов Na, Na-Ca, Na-Mg, Ca и Mg в жаркий период. Объем газовых выбросов Ольденбургской сопки оценивается в ~1.700 м³/год [Herbin et al., 2008].

Сопка Обручева располагается в южной части Булганакского очага, имеет субмеридиональное простирание и возвышается над днищем Булганакской впадины на 20 м. Поверхность сопки целиком слагает слабо-выветрелая сопочная брекчия, однако развитый почвенный горизонт здесь не сформирован. Несколько небольших слабогазирующих грифонов находятся на вершине сопки. В 2008 году здесь на площади около 10 м² были обнаружены 4 локальные термические аномалии, чье появление обусловлено активностью сообществ тиобактерий [Кох и др., 2015а]. В основании южного склона сопки изливается малодебитный травертиновый источник (см. Главу 5).



Рисунок 1.1.4. Расположение отдельных грязевулканических простроек в пределах в пределах Булганакского очага (Керченский полуостров). Снимок Google Earth, 2007 год.



Рисунок 1.1.5. Панорамный вид и морфология построек Булганакского грязевулканического очага (Керченский полуостров). Полевые фото.

А – Обзорная панорама центральной части Булганакского очага, снятая квадрокоптером (сентябрь 2020 г.).

Б – Панорамный снимок котловин Сопки Ольденбургского и Центрального Озера (июнь 2012 г.).

В – Главный кратер сопки Центральное озеро (сентябрь 2017 г.).



Рисунок 1.1.6. Панорамный вид и морфология построек Булганакского грязевулканического очага (Керченский полуостров). Полевые фото (сентябрь 2017 г.).

А – Обзорная панорама главного эруптивного центра сопки Андрусова, извергающего пластичную вязкую глиняную массу.

Б, В – Сателлитная активно газирующая сальза на южном склоне сопки Андрусова.

Г, Д – Главный кратер сопки Центральное озеро. Объем выбросов воды резко снижен в следствие аномально сухого лета.

Г, Д – Панорамный снимок Сопки Тищенко (Г) и слабо-газирующий кратер на ее вершине.



Рисунок 1.1.7. Панорамный вид и морфология многочисленных сальз сопки Ольденбургского (Керченский полуостров). Полевые фото.

А – Панорама центральной части сопки Ольденбургского, снятая квадракоптером (высота ~ 100 м). Свежие покровы сопочной брекчии имеют серый цвет, выветрелые – окрашены в различные оттенки бежевого и коричневого цветов (сентябрь 2020 г.).

Б – Обзорный панорамный снимок котловины сопки Ольденбургского и вытекающего из нее временного водотока, пересыхающего в летний сезон (высота съемки ~ 200 м).

В – Дно котловины с многочисленными сальзами и грифонами (сентябрь 2017 г.).

Г – Небольшой газирующий грифон в центре котловины, проявляющий стабильную активность на протяжении 12 лет.

Д – Газирующие сальзы, активно изливающие минерализованные воды.

Т.н. – точки наблюдения, указывающие места пробоотбора газа, воды и принудительных прокачек газовых струй через барботер с нейтральной загрузкой (см. Главу 3).

Поле Большой Тархан (45°26'30"N, 36°26'15"E) занимает небольшую котловину (60х100 м; абсолютные высоты: борта – 20-23 м; дна – 10-12 м), расположенную к северо-востоку от Булганакского Очага. На дне котловины локализована группа из 8 источников, три из которых – травертинообразующие, а прочие изливают глинистую воду [Kokh et al., 2015] (рис. 1.1.8) (см. Главу 5). Сопочная брекчия, слагающая дно котловины, покрыта корками солей (галит, бораты Na и карбонаты Na и Na-Ca), кристаллизующихся из грязевулканических вод.



Рисунок 1.1.8. Панорамный вид грязевого вулкана Большой Тархан. В пределах котловины сосуществуют травертинообразующие источники и сальзы, заполненные водой и жидкой глинистой пульпой. Детали изложены в Главе 5.

Грязевый вулкан Еникальский (45.377930°N, 36.617920°E) расположен на берегу Керченского пролива, в центре крупной котловины 1.6х1 км (абсолютные высоты: борта – 10–15 м; дно – -4 м). Около десятка мелких грифонов и сальз сосредоточены на небольшом куполе (абсолютная высота вершины постройки 7 м) (рис. 1.1.9 А).

Насырский грязевый вулкан приурочен к эродированному ядру одноименной складки, сложенной майкопскими глинами и окруженной более прочными чокрак-караган-конскими осадками. Грязевулканическая постройка конической формы (высота 8 м, основание 175 х 250 м) расположена на дне замкнутой котловины (абсолютные высоты: борта – 30-44 м; дно – 19 м; вершина постройки – 27 м). На плоской вершине (абс. высота 27 м) находится несколько небольших газирующих сальз и грифонов, изливающих вязкую глинистую массу, пропитанную нефтью и битумами (рис. 1.1.9 Б, В).

Владиславовский грязевый вулкан расположен на крайнем западе Керченского полуострова и приурочен к своду Арма-Элинской антиклинали. Он представляет собой группу из 14 небольших грифонов высотой до 1-1.5 м с кратерами диаметром до 2.5-5 м. На их плоских

вершинах располагаются более мелкие грифоны и сальзы, выбрасывающие небольшие количества воды, обводненной глины и газа (рис. 1.1.9 Г).

Солдатско-Слободской грязевый вулкан приурочен к эродированному ядру Восходовской складки, сложенному майкопскими отложениями. Это плоская, слабовыраженная в рельефе сопка высотой ~ 2 м (абсолютная высота 9 м) с основанием 70x110 м, где расположено 10 мелких сальз (диаметром \leq 30 см), изливающих небольшие количества воды и обводненной глины (рис. 1.1.9 Д, Е). Восемь из них расположены на южном склоне сопки и образуют линейную структуру 3-В простирания длиной около 30 м.

Королевская Сопка – один из крупнейших грязевых вулканов Керченского полуострова – расположен в его СЗ части. Вулкан приурочен к одноименной антиклинали и представляет собой конический холм с пологими склонами, высотой 20 м (абсолютная высота 51 м) и основанием размером 350х300 м (абсолютная высота 31 м). В 20-21 вв. активизация постройки отмечена не была. В небольшой котловине к юго-западу от сопки расположено мелкое застойное пересыхающее озеро размером 12х14 м., окруженное корками солей (карбонаты Са, улексит, галит) и бактериальными матами (рис. 1.1.10).

Грязевый вулкан Джау Тепе приурочен к сводовой части Вулкановской антиклинали, ядро которой сложено нижнее-майкопскими, а крылья – средне- и верхнее-майкопские отложениями. Постройка представляет собой крупный ассиметричный конус высотой 60 м (абсолютная высота 116 м) и 0.5 км в основании. Общий объем брекчии, выброшенной этим вулканом, оценивается в 55 млн. м³ [Шнюков и др., 2005]. В историческое время было зафиксировано несколько его катастрофических извержений, сопровождавшихся взрывами газа и выбросами значительных объемов вязкой грязи. Последнее из таких извержений произошло в 1914 г. В настоящее время вулкан слабо активен. Периодически на его вершине возникают единичные маленькие грифоны, изливающие обводненную глину и воду. На южном склоне у основания постройки расположен сероводородный источник.

Грязевый вулкан Борух-Оба расположен на юге Керченского полуострова на своде Краснопольской антиклинали, сложенной майкопскими отложениями. Постройка слабо выражена в рельефе и представляет собой вытянутую мелкую котловину (55 х 100 м), дно которой покрыто грязевулканическими осадками. Здесь сосредоточены 11 небольших газирующих сальз и грифонов, заполненных водой и жидкой глинистой массой.



Рисунок 1.1.9. Облик малых грязевых вулканов Керченского полуостра. Полевые фото (сентябрь 2017 г.).

А – Слабогазирующая сальза, окруженная выветрелой сопочной брекчией с тонкими корками солей. Еникальский грязевый вулкан.

Б, В – Сальзы на дне котловины Насырского грязевого вулкана, изливающие обводненную глинистую массу, воду и битумы.

Г – Мелкая слабоактивная сальза на Владиславовском грязевом вулкане. Сальза окружена выветрелой сопочной брекчией, заросшей галофитными растениями.

Д, Е – Сальзы, стабильно изливающие небольшое количество воды. Вершина постройки Солдатско-Слободского грязевого вулкана.

30



Рисунок 1.1.10. Облик неактивной Королевской Сопки – одного из крупнейших грязевых вулканов Керченского полуострова. Полевые фото (сентябрь 2017 г).

А – Панорама Королевской сопки, образующей пологий холм с плоской вершиной. Ввыветрелые покровы, слагающие склоны постройки, покрыты растительностью.

Б – Овраги на склонах постройки, образованные деятельностью временных водотоков.

В – Небольшое пересыхающее озеро у подножия постройки, окруженное корами солей.

Тобичекский грязевый вулкан расположен на южном берегу соленого озера Тобичек, представляющего собой отшнурованную лагуну Черного моря. Главная постройка – небольшой симметричный газирующий грифон (высота 1.5 м, Ø основания 4.5 м, Ø кратера 25 см), изливающий жидкую глинистую массу. В 100 м к востоку от него (у кромки соляной корки, покрывающей озеро) располагается группа из 10 мелких газирующих сальз (диаметром 15–50 см), изливающих воду и обильные нефтепродукты. Сальзы окружают битумные коры и микробиальные колонии. Поверхность грунта покрыта обильными высолами с преобладанием хлоридов и сульфатов Na и Mg (рис. 1.1.11).



Рисунок 1.1.11. Панорамный вид соленого озера-лимана Тобичек (Керченский полуостров). Полевые фото (сентябрь 2020 г).

А – Панорамный снимок южного берега оз.Тобичек, где расположены нефтяные сальзы, активный грифон и мощные соляные корки. Съемка квадрокоптером.

Б – Обзорный снимок Google Earth (2019 г., https://www.google.com/intl/ru/earth/), иллюстрирующий расположение обследованной территории.

В – Панорама газирующего грифона (съемка квадрокоптером с высоты ~ 5 м).

Г – Газирующая сальза, покрытая нефтяными пленками. Сальзу окружают черные битумные коры. Т.н. – точки наблюдения, указывающие места пробоотбора газа, воды и прокачек газовых струй через барботер с нейтральной загрузкой (см. Главу 3).

Грязевый вулкан Карабетова Гора – крупнейший активный вулкан Таманского полуострова, расположенный в его юго-западной части (45°12'16"N; 36°47'05"E) (рис. 1.1.1 Б). Постройка приурочена к одноименной антиклинали, ядро которой сложено осадками майкопской серии, составляющих основу твердых выбросов этого вулкана (при подчиненной роли сарматских отложений) [Шнюков и др., 2005]. Карабетова Гора представляет собой конический холм высотой 50 м (основание ~1.5 км) с плоской вершиной (600×700 м), на которой расположены основной эруптивный центр и два сателлитных центра с несколькими газирующими грифонами (рис. 1.1.12, 1.1.13). Основной эруптивный центр большую часть времени не проявляет активности, лишь изредка наблюдаются выдавливания тугопластичной грязевой массы. При этом здесь периодически происходят катастрофические извержения взрывного типа (включая огненные), в ходе которых изменяется рельеф постройки и возникают глубокие трещины. Начиная с 1818 г произошло, как минимум, 25 сильных либо катастрофических извержений. Четыре из них сопровождались возгораниями газа и появлением крупных факелов [Шнюков и др., 2005; Кох и др., 20156; Kokh, Sokol, 2023]. В составе грязевулканических газов Карабетовой Горы преобладает метан (72.2-81.8 об.%) при подчиненной роли CO₂ (17.7-26.6 об.%), N₂ (0.53-1.60 об.%), Ar (< 0.158 об.%), и He (< 0.0058 об.%) [Лаврушин и др., 2022]. Грифоны сателлитных эруптивных центров пребывают в стадии грифонно-сальзовой активности, регулярно изливают небольшие порции воды и обводненных глинистых масс и выделяют незначительные количества газа (рис. 1.1.12).

Описания прочих грязевых вулканов Тамани даны в работе [Шнюков и др., 2005].



Рисунок 1.1.12. Морфология малых построек и облик разновозрастных покровов. Грязевый вулкан Карабетова Гора, Таманский полуостров. Полевые фото (август 2008 г.). А, Б, В – Активные грифоны, выбрасывающие на поверхность вязкую сопочную брекчию. Г – Четыре разновозрастных покрова (1, 2, 3, 4 в порядке омоложения) на сопочном поле основного эруптивного центра.



Рисунок 1.1.13. Панорамные снимки и облик грязевого вулкана Карабетова Гора (Таманский полуостров).

А – Космоснимок грязевого вулкана Карабетова Гора (снимок Google Earth (2016 г.), https://www.google.com/intl/ru/earth/).

Б, В, Г – Панорамные полевые фотографии основного и сателлитных эруптивных центров (август 2008 г.).

1.2. Сахалинская грязевулканическая провинция

1.2.1. Краткий геологический очерк

Согласно современным представлениям, формирование геологической структуры о. Сахалин происходило в геодинамических обстановках разновозрастных континентальных окраин Палеопацифики и Пацифики [Жаров, 2004; Гранник, 2005, 2006, 2008, 2012]. Остров Сахалин расположен в реликтовой зоне субдукции, пик активности которой пришелся на период с позднего мезозоя до середины миоцена [Maruyama, Seno, 1986; Zonenshain et al., 1990] (рис. 1.2.1). Большая часть острова сложена верхнемеловыми и нижнекайнозойскими толщами, образующими линейные структуры, маркирующие основные этапы аккреции [Рождественский, 1976, 1997; Khanchuk, 2001]. Некоторые палеозойские блоки могут представлять собой остатки островов, образовавшихся в ходе субдукции [Гранник, 2012]. Центрально-Сахалинский грабен интерпретируется как юрская зона субдукции, разделяющая современные Западное и Восточно-Сахалинское поднятия, а его границами являются Восточно-Сахалинская и Тымь-Поронайская разломные зоны [Koulakov et al., 2017; Chelnokov et al., 2018]. Глубинные разломы о. Сахалин интерпертируются как фрагменты трансформных границ литосферных плит [Baranov et al., 2002]. Формирование геологической структуры о. Сахалин продолжается в настоящее время совместно с развитием структурных элементов дна Японского и Охотского морей, Курило-Камчатской и Тохоку-Хонсю островодужных систем [Гранник, 2006]. Регион продолжает оставаться тектонически активным и в наши дни (рис. 1.2.1) [Koulakov et al., 2011; 2017; Chelnokov et al., 2018]. В южной части о. Сахалин (46.59 – 47.00° N; 142.10 – 143.02° Е), где расположены два крупных грязевых вулкана, локальный геотермический градиент составляет $X_{cp.} = 41.1 \pm 5.9^{\circ}$ C (32.1-51.6°C; n=25).

Распределение металлогенических зон на о. Сахалин контролируют региональные глубинные разломы, вследствие чего все зоны имеют субмеридиональную ориентировку. Центральная металлогеническая зона контролируется Тымь-Поронайским разломом и включает бедные проявления Hg, Sb, Pb, Zn и As. Рудопроявления Hg, относимые к эпитермальному и вулканогенно-гидротермальному типам и приуроченные к участкам пересечений крупных и оперяющих их более мелких разломов, известны практически во всех литологических разностях палеозойских и мезозойских вулканогенно-осадочных пород. Их принято связывать с неогеновыми интрузиями основного и среднего составов. С гидротермально измененными эффузивными и зонами дробления терригенно-эффузивных пород связаны киноварь, галенит, сфалерит [Рождественский, 1968].
Первопричиной проявления грязевого вулканизма на о. Сахалин является региональное сжатие коры в зоне субдукции Охотской плиты и восточной окраины Евразии, активная фаза которой завершилась в среднем миоцене [Koulakov et al., 2017]. Осадочный разрез южного Сахалина обладает комплексом геологических факторов, благоприятных для развития грязевого вулканизма: (i) мощная (3-6 км) толща песчано-глинистых морских осадков продуктивной верхнемеловой быковской свиты (K_2bk) с многочисленными нефтяными и газовыми залежами (глубина погружения до 12 км); (ii) компрессионная обстановка с выраженным сжатием в южной части острова; (iii) современная тектоническая активность; (iv) наличие системы глубинных разломов; (v) зоны АВПД [Мельников, Ершов, 2010; Koulakov et al., 2017; Chelnokov et al., 2018].

По количеству и размерам единичные крупные грязевулканические постройки о. Сахалина отличаются от большинства грязевых вулканов в других провинциях мира, где многочисленные разномасштабные постройки образуют крупные кластеры [Корf, 2002]. На о. Сахалин известно 4 площади развития грязевого вулканизма (рис. 1.2.1). Дагинская геотермальная система, включающая небольшие грифоны и термальные источники, находится на побережье Ныйского залива в пределах Северо-Сахалинского прогиба и контролируется Гаромайским разломом (Восточно-Сахалинская разломная зона) [Лободенко, 2010]. Две крупных грязевых вулкана – Пугачевский и Южно-Сахалинский, а также многочленные проявления термальных вод расположены в зоне 7-бальной сейсмической активности и приурочены к узлам пересечения регионального Тымь-Поронайского взбросо-надвига и мелких нарушений. Южно-Сахалинский грязевый вулкан приурочен непосредственно к выходу на поверхность его сместителя [Мельников, 2002; Веселов и др., 2012]. Главными составляющими твердых грязевулканических выбросов этих объектов являются верхнемеловые песчано-глинистые породы быковской свиты (K_2bk) и песчаники красноярковской свиты (K_2kr), а также погребенные под ними в зоне Тымь-Поронайского надвига песчаники и туфогенные породы третичного возраста (рис. 1.2.2). Небольшой Лесновский грязевый вулкан, расположенный в северной части Муравьевской низменности, был открыт в 1986 и с тех пор активности не проявлял [Мельников, Ершов, 2010].



Рисунок 1.2.1. Упрощенная геологическая карта Сахалинской грязевулканической провинции. А – Расположение грязевых вулканов о. Сахалин.

Б – Схематическая геологическая карта южной части о. Сахалин.

Осадочные породы [Верещагин и др., 1970]: 1 = кайнозойские (преимущественно N-P), 2 = мезозойские (К), 3 = палеозойские. 4 = разломы по [Koulakov et al., 2017]: ВСР = Восточно-Сахалинский разлом, 3СР = Западно-Сахалинский разлом, ТПР = Тымь-Поронайский разлом. 5 = грязевые вулканы: а – опробованные, б – не опробованные. 6 = атмохимические ореолы рассеяния ртути по [Калинчук, Астахов, 2014]. Распределение металлогенических зон по [Ковтунович и др., 1970; Меренков, 2002]: 7 = пояс Sb-Hg минерализации; 8 = неогеновые угли, богатые Ge. 9 = термальные источники и скважины по [Koulakov et al., 2017].

38



Рисунок 1.2.2. Геологический разрез осадочной толщи под Южно-Сахалинским грязевым вулканом по линии А-Б (по данным [Мельников и др., 2008] с изменениями и дополнениями) и схема его расположения.

1 = конгломераты и пески, обогащенные лигнитом (N₁³-N₂), 2 = кремнистые алевролиты и аргиллиты (N₁¹⁻²), 3 = андезиты-дациты (N₁¹), 4 = песчанистые алевролиты и аргиллиты (P₃), 5 = угленосные песчаники, алевролиты и аргиллиты (P₃), 6 = разновозрастные песчаники и конгломераты (P₃(?)), 7 = вулканокластические отложения (K₂), 8 = алевролиты и аргиллиты (K₂), 9 = метаморфические породы (PZ), 10 = геологические границы: согласные (а), несогласные (б), 11 = разломы: главный сместитель Тымь-Поронайского разлома (а), прочие разломы (б).

1.2.2. Климат

На климат о. Сахалин оказывают существенное влияние муссоны умеренных широт, морские течения и рельеф. В различных частях острова климат существенно варьирует, а его основное изменение происходит в направлении с севера на юг, и менее значительное – с запада на восток [Равдоникас, Чаповский, 1972]. Южная часть острова (к югу от перешейка Поясок), где расположен Южно-Сахалинский грязевый вулкан (ЮСГВ), обладает наиболее мягким климатом, что обусловлено, в частности, ее наибольшей удаленностью от континента. Среднегодовая температура в этом районе составляет +2... +4°С, со средней температурой января –13°С и августа +15...+18°С. Годовая сумма осадков составляет 800-1000 мм, большая их часть выпадает в теплый период. Снежный покров держится 5-6 месяцев.

Севернее перешейка Поясок, где на восточном склоне Камышового хребта вблизи побережья Охотского моря располагается группа Пугачевских грязевых вулканов, климат холоднее, что обусловлено ростом континентальности по направлению к Тымь-Поронайской низменности. Среднегодовая температура (по данным ближайшей метеостанции) составляет 0.6°С, средняя температура января здесь –16...–20°С, августа +16°С. Годовая сумма осадков в среднем превышает 1000 мм.

В таежном ландшафте о. Сахалин грязевулканические постройки формируют специфический заболоченный микроландшафт.

1.2.3. Ключевые объекты

Ниже дается краткая характеристика грязевых вулканов о. Сахалин, опробованных автором в ходе полевых работ 2018-2021 гг.

Группа Пугачевских грязевых вулканов расположена в центральной части о. Сахалин, в 45 км к югу от г. Макарова и в 3 км восточней побережья Охотского моря (48.2293°N, 142.5629°E). Группа включает главную крупную постройку (основной Пугачевский вулкан) и две малых сателлитных, расположенных севернее и южнее (рис. 1.2.3). Основная постройка представляет собой плосковершинный холм с пологими склонами высотой 10 м (абс. высота 58 м; основание 2.5х2 км). На Пугачевском вулкане зарегистрирована серия извержений в 1906, 1911, 1922, 1929, 1933, 1934, 1935, 1948, 1952, 1961, 1967, 1996, 1988, 1999, 2000, 2002, 2003, 2005 и 2006. Для него установлена периодичность в 1-2 года для слабых и ~70 лет для сильных извержений [Ершов, Мельников, 2007; Мельников, Ершов, 2010; Мишуринский и др., 2018]. При этом отчетливая связь между сейсмическими событиями в регионе и извержениями Пугачевского грязевого вулкана до сих пор выявлена не была. Вероятно, только сильное извержение в 2000 г. было спровоцировано Углегорским землетрясением ($M_S = 7.0$, $I_0 = 8-9$, 04.08.2000) [Поплавская и др., 2006]. В промежутках между редкими взрывными извержениями с высоким газовым фактором Пугачевский вулкан ведет себя как глиняный диапир.

Из канала, расположенного по центру постройки, происходит постоянное выдавливание значительных объемов свежей вязкий глинистой массы. Суточный вынос грязевой массы оценивается ~ 250 г/m^2 [Веселов и др., 2012]. Свежие покровы сопочной брекчии обычно имеют округлые очертания (диаметром 50-200 м) (рис. 1.2.3). Их конфигурация изменяется только после сильных извержений, например, в ходе извержения 2005 г. на поверхность было выброшено не менее 100000 м³ глинистой массы [Ершов, Мельников, 2007, 2011]. По данным геофизических исследований [Веселов и др., 2012], положение свода Пугачевского грязевого вулкана совпадает с локальным гравитацонным минимумом (диаметр этой зоны ~ 1-1.5 км). Здесь же зафиксирована пониженная магнитность пород, характерная для зон дробления, и повышенный тепловой поток (49-52 мВт/м²). Этот комплекс данных позволяет оценить диаметр зоны поражения («канала») Пугачевского грязевого вулкана в ~ 1-1.5 км. Температура грунта на поверхности вблизи канала превышает среднегодовую вне грязевулканического поля на 8-18°С [Веселов и др., 2012].

Во время полевых работ в сентябре 2018 г. основная постройка Пугачевского грязевого вулкана пребывала в стадии умеренной активности. В центре нее существовало овальное поле свежей влажной брекчии (~40х50 м), а также отчетливо распознавались два более древних покрова, через многочисленные трещины в которых сочилась вода и выходил газ. Около 20 отдельных грифонов существовали на вершинном плато постройки. Все они имели малые размеры (высота и диаметр основания до 1 м), были слабо активны и выделяли газ и очень вязкую грязь (рис. 1.2.4). Общее направление грифонной полосы совпадает с направлением простирания Тымь-Поронайского взбросо-надвига и, по-видимому, остается неизменным с начала наблюдений за этим объектом (1938 г.) [Уэда, 1948; Мельников, 2011].

Южно-Сахалинский грязевый вулкан расположен в южной части о. Сахалин, в 18 км от г. Южно-Сахалинск (47.0808°N, 142.5766°E) (рис. 1.2.1). Для этого вулкана характерна постоянная грифонно-сальзовая активность, на фоне которой, начиная с 1928 г., были зафиксированы, как минимум, 6 катастрофических извержений (в 1959, 1979, 1994, 1996, 2001 и 2020 гг.) [Мельников и др., 2005, 2008; Никитенко, Ершов, 2020]. В ходе этих извержений на поверхность были вынесены значительные объемы глинистой сопочной брекчии (от 50000 до 200000 м³ за извержение), которые каждый раз перекрывали более древние покровы и изменяли рельеф постройки и окружающей местности [Мельников и др., 2005, 2008]. В ходе малоглубинных сейсмических исследований под центральной частью Южно-Сахалинского грязевого вулкана в интервале глубин 12-22 м была обнаружена область с низкими скоростям прохождения продольных волн. Предположительно, здесь располагается небольшая промежуточная камера, заполненная обводненной газонасыщенной глинистой массой [Аргентов и др., 2001].

Южно-Сахалинский грязевый вулкан представляет собой конический холм высотой 30 м (абсолютная высота 300 м; основание 550 × 310 м²), на плоской вершине которого расположены многочисленные газирующие грифоны и сальзы, изливающие воду и обводненные глинистые массы (рис. 1.2.5, 1.2.6). Количество грифонов и сальз непостоянно и с 1928 по настоящее время незакономерно изменялось от 40 до 70 штук [Мельников и др., 2005, 2008]. При обследовании вулкана в сентябре 2018 г. их было 40, а в центре плато на вершине грязевулканической постройки существовал глиняный диапир (50 м в диаметре, высота 1-1.5 м), разбитый сетью глубоких трещин (рис. 1.2.6 А). Грифоны и сальзы сгруппированы в 5 достаточно компактных кластеров, образующих линейную структуру ЮЗ – СВ простирания. Она совпадает с направлением простирания Тымь-Поронайского взбросо-надвига (рис. 1.2.5). Для этого грязевого вулкана выявлена устойчивая связь между дебитом газовых эманаций и сильными землетрясениями. Обычно дебит газовых струй не превышает 20 мл/с, тогда как после

Горнозаводского (*M_s* = 5.6, 2006 г.) и Невельского (*M_s* = 6.2, 2007 г.) землетрясений дебит отдельных грифонов кратковременно увеличился до 40-60 мл/с [Ершов и др., 2008, 2010].



Рисунок 1.2.3. Панорамные снимки и облик Пугачевского грязевого вулкана (о. Сахалин). А – Космоснимок Пугачевского грязевого вулкана (снимок Google Earth (2018 г.), https://www.google.com/intl/ru/earth/).

Б, В – Панорамные полевые фотографии основного эруптивного центра (сентябрь 2021 г.). Съемка квадрокоптером.



Рисунок 1.2.4. Панорамные виды и облик малых построек Пугачевского грязевого вулкана (полевые фото, сентябрь 2018 г.).

А – Плоское плато на вершине грязевулканической постройки.

Б, В – Активные небольшие грифоны в центре свежего грязевого поля, извергающие вязкую глинистую массу.

Г – Крупный активный грифон на периферии постройки, извергающий жидкую обводненную глинистую массу.

Д – Гряда активных грифонов, расположенная на старом зарастающем покрове.



Рисунок 1.2.5. Панорама плато на вершине Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Полевое фото, съемка квадрокоптером (сентябрь 2018 г.).

Грифоны и сальзы сгруппированы в 5 кластеров. В центре плато – глиняный диапир.



Рисунок 1.2.6. Облик малых построек Южно-Сахалинского грязевого вулкана (полевые фото, сентябрь 2018 г.).

А – Диапирное поднятие в центральной части плато Южно-Сахалинского грязевого вулкана.

Б – Активный грифон на периферии диапирового поднятия.

В – Обильные фрагменты песчаников красноярковской свиты (K₂kr) и песчано-глинистых пород быковской свиты (K₂bk) на поверхности выветрелой сопочной брекции.

Г – Небольшой активный грифон, извергающий жидкую обводненную глинистую массу.

Д – Кластер активных грифонов, расположенный на северо-востоке плато.

1.3. Илийская грязевулканическая провинция.

1.3.1. Краткий геологический очерк.

Илийская грязевулканическая провинция расположена в западной части Илийской впадины (Джаркентский прогиб, Казахстан) [Grapes et al., 2013; Fishman et al., 2013; Деев и др., 2014]. Субширотно ориентированная Илийская впадина расположена между горными хребтами Северного Тянь-Шаня и Джунгарского Алатау. Структурно она разделена на Западно- и Восточно-Илийскую впадины. Район исследований находится в пределах западной части впадины, известной как Джаркентский (Панфиловский) прогиб. Он представляет собой асимметричную структуру с крутым северным бортом, сформированным взбросо-надвиговыми перемещениями по Южно-Джунгарскому разлому (рис. 1.3.1). Фундамент Джаркентского прогиба имеет блоковую структуру и сложен комплексами каледонского и герцинского структурных этажей [Есенов, Шлыгин, 1977]. Прогиб выполнен верхнепермскими, триасовыми, нижне-среднеюрскими, верхнемеловыми, палеоген-неогеновыми И четвертичными полифациальными континентальными отложениями. Максимальные мощности осадочного выполнения прогиба (до 4500-5000 м) отмечены в правобережье р. Или, южнее г. Джаркен. Завершающий разрез четвертичный комплекс в прибортовых частях впадины представлен межгорной молассой и сформировался в условиях резко усилившихся горообразовательных процессов, приведших к оформлению современной морфоструктуры Северного Тянь-Шаня [Диденко-Кислицина, 2001.; Ломонович, 1963].

Осадочная толща Илийской впадины обладает необходимыми геологическими предпосылками для возникновения зон избыточного пластового давления и развития явления грязевого вулканизма: (1) значительные мощности олигоцен-миоценовых осадков; (2) наличие толщ, обогащенных захороненной органикой (нефте- и газогенерирующих комплексов); (3) удовлетворительная структурная дифференциация, наличие проницаемых песчано-гравийных горизонтов и глинистых экранов; (3) расположение в зоне сжатия с высокой сейсмической активностью; (4) артезианский гидрогеологический режим.

Геолого-структурные особенности Илийской впадины способствуют созданию в ее пределах большого артезианского бассейна. Основным источником обводнения рыхлых мезозойско-кайнозойских отложений впадины являются подземные и поверхностные потоки со стороны окружающих горных хребтов. Водоносные комплексы разделяют аргиллиты и глинистые пачки верхов перми, нижней юры, палеогена и неогена [Есенов, Шлыгин, 1977]. В предгорьях подземные воды залегают на глубинах до 100 метров, тогда как на периферии конусов выноса грунтовые воды находятся в нескольких метрах от поверхности и могут местами изливаться в виде слабоминерализованных родников с дебитами 1-12 л/сек [Дмитровский, 1977].

Наиболее вероятный уровень мобилизации вод и осадков грязевыми вулканами Илийской провинции – неогеновая кластическая толща.



Рисунок 1.3.1. А – Схема расположения Илийской межгорной впадины и грязевулканического поля Алтын-Эмель.

Б – Геологическое строение казахстанской части Восточно-Илийской впадины и ее горного обрамления по данным [Геологическая карта Казахской ССР, 1979] с изменениями и дополнениями. Условные обозначения: 1 – палеозойские комплексы фундамента; 2-4 – осадочное выполнение впадин: 2 – мезозойские отложения, 3 – палеоген-неогеновые отложения, 4 – четвертичные отложения; 5 – изогипсы поверхности палеозойских пород; 6-7 – основные глубинные разломы: 6 – установленные, 7 – предполагаемые: 8-9 – прочие разломы: 8 – vстановленные, 9 – предполагаемые: 10 – грязевулканическое поле Алтын-Эмель; 11 – эпицентры инструментально зарегистрированных и исторических землетрясений с М≥5 по данным каталогов NEIC. ISC [Кондорская, Шебалин, 1977].

Цифры в кругах: 1 – Джаркентский прогиб, 2 – Конуроленская впадина. Хребты (цифры в ромбах): 1 – Алтынэмельский, 2 – Джунгарский Алатау, 3 – Катутау, 4 – Заилийский Алатау, 5 – Кетмень. Глубинные разломы (цифры в квадратах): 1 – Чилик-Кеминский, 2 – Южно-Джунгарский, 3 – Кетменский. В структуре выполнения Джаркентского прогиба выделяются триасовый, юрский и палеоген-неогеновый перспективные нефтегазоносные комплексы. В процессе бурения и опробования скважин обнаружены притоки газов (гелий, метан, этан, азот) из различных комплексов. На некоторых локальных структурах наблюдались выбросы горючего газа из кайнозойских отложений [Есенов, Шлыгин, 1977; Обухов, Оруджева, 1988; Даукеев и др., 2002]. Наиболее вероятно, что нефтегазоносные комплексы неогеновых отложений Илийской впадины могли быть источником газовой составляющей выбросов грязевых вулканов этого региона. В этом случае мобилизация флюидов происходила с глубин, не превышающих 1-2 км.

Илийская провинция грязевого вулканизма приурочена к северо-восточному окончанию Челик-Кеминского глубинного разлома, являющегося сейсмогенерирующей структурой региона. Этот район тектонически активен и находится в зоне 5-8 бальных землетрясений. Трещиноватость, развитая в зоне динамического влияния разлома, благоприятна для вертикальной миграции к дневной поверхности углеводородов, включая метан, а также напорных артезианских минерализованных термальных вод. К формированию серии грязевулканических структур, вероятнее всего, привели разжижение и флюидизация верхних горизонтов рыхлых осадков напорными водами и газом [Деев и др., 2014]. Грязевулканическую активность резко усиливали землетрясения с М≥5, связанные с Чилик-Кеминским разломом и другими сейсмогенерирующими структурами Джаркентского прогиба.

На сегодняшний день в пределах Илийской провинции было обнаружено и детально обследовано единственное крупное грязевулканическое проявление – поле Алтын-Эмель (43°52′56′′N, 79°06′31″Е). Оно расположено на юго-восточной окраине Национального парка Алтын-Эмель и непосредственно примыкает к правому берегу р. Или. В его пределах локализовано шестьдесят грязевулканических построек, сосредоточенных вдоль мелких линейных структур (рис. 1.3.2) [Grapes et al., 2013; Fishman et al., 2013; Деев и др., 2014]. Главная особенность данного поля – его исключительно высокая насыщенность фокусами горения метана (более 25 шлаковых конусов) различной степени сохранности (рис. 1.3.3). В составе твердых выбросов абсолютно преобладает илистый материал (рис. 1.3.4). Грубообломочный материал представлен щебнем из кислых эффузивов и яшмоидов, реже гальки эпидозитов, гранитов и кварца. Сделать обоснованное заключение о глубинах выноса материал, пока не представляется возможным.

48



Рисунок 1.3.2. Панорамы площадей сосредоточения грязевулканических построек в пределах поля Алтын-Эмель (снимок Google Earth (2009 г.), <u>https://www.google.com/intl/ru/earth/</u>).

А – Пространственное расположение грязевулканических площадей «Главная», «Носатик» и «Рыбка». 1 – шлаковые конусы высокой степени сохранности; 2 – эродированные шлаковые конусы и развалы шлаков; 3 – глиняные постройки высокой степени сохранности; 4 – эродированные глиняные постройки; 5 – разломы.

Б – Площадь «Рыбка» с двумя хорошо различимыми сохранными шлаковыми конусами (1) на поверхности высохшей сальзы и реликтами эродированных и зарастающих (2) построек. К югу от такыра отчетливо видны цепочки деревьев туранги, трассирующие зоны подъема по разрывным нарушениям подземных вод.



Рисунок 1.3.3. Облик разновозрастных шлаковых конусов, сложенных высоконатровыми паралавами в пределах грязевулканического поля Алтын-Эмель (фото 2010 г.). А-В – шлаковые конусы хорошей степени сохранности; Г – эродированный шлаковый конус.



Рисунок 1.3.4. Облик грязевулканических построек, сложенных илово-песчаным материалом. А – Поваленные и частично перекрытые последующими выбросами стволы тополя–туранги на грязевулканической постройке. Главное поле. (2010 год).

Б – Одна из самых высоких грязевулканических построек на территории парка Алтын-Эмель, находящаяся в начальной стадии зарастания.

В – Небольшой пересохший грифон.

Г, Д – Высохшие илистые продукты выбросов грифонов и сальз. В период активности они изливали на поверхность маловязкую газонасыщенную массу, о чем свидетельствует обилие закрытых пор в осадках, слагающих такырные площадки.

Достоверных сведений об извержениях грязевых вулканов Алтын-Эмеля нет, вероятнее всего, по причине труднодоступности и необитаемости района. О возрастном диапазоне проявления грязевого вулканизма Алтын-Эмеля позволяют судить следующие факты. Самая крупная постройка (конус площадью 20×7 м, высота <1 м) сложена свежими илами и лишена растительности, что указывает на недавние истечения ила (рис. 1.3.4 А). В пределах шлаковых конусов отсутствуют продукты низких степеней термического преобразования. С учетом оценок скорости эрозии слабообожженных глинистых осадков на грязевых вулканах Тамани [Шнюков и др., 2009], последние возгорания, вероятнее всего, произошли несколько десятилетий назад [Деев и др., 2014]. Нижняя возрастная граница грязевулканической активности поля Алтын-Эмель сегодня может быть определена как 12-15 тыс. лет. Эта датировка основана на находках многочисленных артефактов (орудий, заготовок, отщепов, нуклеусов), обнаруженных на сальзовых полях Алтын-Эмеля (рис. 1.3.5). Сырьем для их изготовления служили фрагменты пород, выносимые на поверхность в составе твердых выбросов грязевых вулканов. Эти артефакты характеризуют весь технологический ряд производства каменных орудий, древнейшие из которых отвечают рубежу позднего палеолита – мезолитита [Деев и др., 2014].



Рисунок 1.3.5. Микропластины, скребки и нуклеусы, изготовленные из разнообразных кислых эффузивов и развитых по ним яшмоидов, выброшенных на поверхность при извержениях грязевых вулканов площади Алтын-Эмель.

Предметы квалифицированы как относящиеся к мезолитической каменной индустрии с возрастом 15-20 тыс. лет. Определения выполнены к.г.-м.н. Н.А. Кулик и д.и.н В.Н.Зениным, Институт археологии и этнографии СО РАН, г. Новосибирск.

1.3.2. Климат

Климат Илийской впадины определяет удаленность от Атлантики, широтность и рельеф. Район характеризуется пустынным экстрааридным климатом с большим количеством солнечных дней. Годовое количество осадков составляет 190-240 мм, из них 70% выпадает в теплый период. Среднегодовая температура составляет +8.5°C, средняя температура января –12°C, августа +24°C [Ломонович, 1963].

Дневная поверхность Илийской впадины имеет слаборасчлененный рельеф с абсолютными высотами 480–500 м. Ландшафт характеризуется развитием барханов и песчаных дюн. С грязевыми вулканами ассоциируют многочисленные пересыхающие бессточные неглубокие котловины, превращающиеся в период засухи в такыры. В жаркий период при дневной температуре воздуха выше 35-40°С, некоторые плитки такыра на глубине 1 см остаются влажными, что свидетельствует о поступлении в эти участки грунтовых вод. Для района распространения грязевых вулканов также характерны солончаки.

1.3.3. Ключевые объекты

В пределах грязевулканического поля Алтын-Эмель в ходе полевых работ 2010 г. было закартировано и опробовано шестьдесят построек, которые объединяются в три самостоятельных площади: «Главная», «Носатик» и «Рыбка» (рис. 1.3.2). Постройки представляют собой плосковершинные конусы и пологие купола различной сохранности максимальной высотой 1.5-2.5 м и до 20 м в поперечнике, а также грифоны высотой до 0.4 м и диаметром до 1.5 м (рис. 1.3.4 A-B). Они расположены среди пересохших грязевых озер площадью до сотен m^2 . Такыры на дне таких озер сложены белесым слюдисто-глинистым материалом и покрыты обильными высолами карбонатов, сульфатов и боратов натрия [Grapes et al., 2013]. Отложения грязевых озер изобилуют закрытыми порами, что свидетельствует о высокой газонасыщенности осадка в процессе его накопления и консервации (рис. 1.3.4 Г,Д). В соответствии со своими размерами и типами твердых продуктов выбросов (абсолютное преобладание илистого материала при минимальном количестве, а зачастую и полном отсутствии грубообломочного и комковатого материала) грязевые постройки Алтын-Эмеля могут быть квалифицированы как сальзы и водно-илово-газовые грифоны [Корf, 2002, Mazzini, Etiope, 2017].

Грязевулканическое поле Алтын-Эмель отличает исключительно высокая насыщенность фокусами горения метана (рис. 1.3.3). На поверхности 26 построек, 20 из которых расположены на "Главной" площади, были обнаружены уникальные высоконатровые паралавы, образовавшихся при плавлении пропитанного солями верхнего (до 30 см) слоя грязевулканического осадка. Плавленые породы формируют фокусы округлых очертаний и не прослеживаются на глубину, т.е. являются бескорневыми. Зона разброса глыб паралав (до 30 см в поперечнике) не превышает 15 м, что свидетельствует о преимущественно спокойном характере извержений, лишь изредка сопровождавшихся взрывными выбросами газа малой мощности.

Главная площадь (43°54'26.63" С; 79°16'02.64" В) (500х150 м) состоит из ряда сближенных такырных площадок. Ее конфигурация контролируется двумя параллельными разломами (Аз. пр. \sim 30°), которые удалены на расстояние 180 м (рис. 1.3.1 А). В этом же направлении ориентированы и цепочки деревьев туранги (пустынного тополя, *Populus euphratica*), трассирующих зоны подъема грунтовых вод. На Главной площади расположено 19 эродированных конусов, поверхность которых покрыта глыбами плавленых пород. Диаметр основания построек достигает 15-20 м, диаметр их верхних площадок изменяется от 3 м до 8 м. Высота шлаковых конусов не превышает 1 м. С ними соседствуют 11 мелких грифонов и построек, сложенных тонкоотмученным илистым материалом с примесью мелкозернистого песка, кальцита и доломита. Самая крупная постройка представляет собой ассиметричный конус высотой менее 1 м с основанием 20х7 м. Ее поверхность покрыта свежими илами и полностью лишена растительности, что указывает на достаточно недавние истечения илистого материала.

Большинство шлаковых конусов Главной площади в различной степени эродировано, а глыбы паралав (размером 10-35 см в поперечнике) образуют развалы на их поверхности. На самых молодых конусах в коренном залегании отчетливо видна внешняя граница оплавления осадков – шлакоподобные паралавы образуют здесь невысокий вал, окаймляющий верхнюю площадку по периметру.

Площадь Носатик (43°54'37.84" С; 79°15'32.12" В) (400х150 м) сопоставима по размерам с Главной площадью, однако количество грязевулканических построек здесь значительно меньше (рис. 1.3.1 А). В ее южной части располагаются: крупный слабо эродированный шлаковый конус, осложненный грифоном, (диаметр кратерного вала 6.5 м высота около 90 см), размытый шлаковый конус и автономный грифон, некогда извергавший илово-водную суспензию.

Площадь «Рыбка» (43°54'16.59" С; 79°15'36.54" В) вытянута в широтном направлении и имеет размер 200х50 м (рис. 1.3.1 Б). Вдоль ее длинной оси располагаются два крупных хорошо сохранившихся шлаковых конуса, три мелких - эродированных, и один грифон.

1.4. Каспийская грязевулканическая провинция

1.4.1. Краткий геологический очерк

Южно-Каспийский нефтегазоносный бассейн, Каспийская где находится грязевулканическая провинция, расположен в пределах Альпийско-Гималайского подвижного пояса и охватывает территории Восточного Азербайджана, ЮЗ Туркменистана и акваторию Южного Каспия. Бассейн на севере ограничена антиклинориями Большого Кавказа и Большого Балхана, на западе – Дзирульским массивом, на востоке – отрогами Копетдага, на юге – северными склонами Малого Кавказа, Талыша и Эльбурса [Геология Азербайджана, 2008]. Он представляет собой крупный прогиб, заполненный мощной (более 25 км) мезозой-кайнозойской осадочной толщей. По направлению к центру бассейна поверхность раздела мезозойских и кайнозойских отложений резко погружается, а мощность кайнозойских осадков увеличивается до 8-20 км (8-12 км на Абшеронском полуострове, 8-10 км в Шамахы-Гобустанском и Нижнекуринском районах и 14-20 км на Абшеронском пороге, Западно-Туркменском прогибе и в Южном Каспии). Это бассейн быстрого погружения с лавинным осадконакоплением, расположенный в пределах тектонического пояса сжатия с экстремальным сокращением мощности земной коры в позднем кайнозое [Алиев, 2006; Геология Азербайджана, 2008].

Южно-Каспийский бассейн обладает всеми необходимыми факторами для развития грязевого вулканизма – наличием в разрезе (i) пластичных глинистых толщ, пластовых вод и скоплений углеводородов; (ii) тектонических разломов; (iii) зон АВПД, превышающих гидростатическое более, чем в 2 раза. В настоящее Южно-Каспийский бассейн не имеет себе равных в мире по количеству грязевых вулканов – здесь выявлено около 200 наземных и около 180 морских построек [Якубов и др., 1971; Рахманов, 1987; Геология Азербайджана, 2008; Алиев и др., 2009; Алиев, 2014; Юсубов, Гулиев, 2022].

На территории Азербайджана грязевые вулканы расположены в пределах юго-восточного погружения Большого Кавказа и его предгорий (Шамахы-Гобустанский район, Абшеронский полуостров), в Нижнекуринской впадине и в Бакинском архипелаге. Они локализованы вдоль крупных тектонических зон, приурочены к выходам меловых, палеогеновых, олигоцен-постплиоценовых отложений и, как правило, тяготеют к сводам линейных антиклинальных складок, которые осложнены разрывными нарушениями, ориентированными вдоль их длинных осей (рис. 1.4.1 А,Б).



Рисунок 1.4.1. Схема расположения крупных наземных, подводных и островных грязевых вулканов в пределах западной части Южно-Каспийского бассейна (А, Б). По данным [Рахманов, 1987; Jackson et al., 2002; Bonini et al., 2013; Геология Азербайджана, 2008] с изменениями. Грязевые вулканы: 1 = Шихзарли; 2 = Локбатан; 3 = Дашгиль; 4 = Боздаг-Гобу; 5 = Гарасу. В – Разрез по линии А-Б, иллюстрирующий строение осадочной толщи под грязевым вулканом Шихзарли. По данным [Алиев и др., 2014] с изменениями. 1 = грязевулканические выбросы; 2 = отложения верхнего миоцена: мергели и известняки с прослоями глин, песков, мергелей (Сарматский ярус, $N_1^3 sr$); 3 = отложения среднего миоцена: глины с прослоями песков и алевролитов (Конкский ярус, $N_1^2 kn$); 4 = отложения среднего миоцена: глины с прослоями мергелей, доломитов и песков (Караганский ярус, $N_1^2 kr$); 5 = отложения среднего миоцена: глины с прослоями доломитов и песков (Чокракский ярус, $N_1^2 c$); 6 = отложения олигоцена и нижнего миоцена: глины с прослоями мергелей (Майкопская свита, верхняя подсвита ($P_3 + N_1^{-1}mk_2$)); 7 = отложения олигоцена: глины с прослоями мергелей (Майкопская свита, нижняя подсвита, P_3mk_1); 8 = отложения зоцена: мергели и глины с прослоями песков (Коунская свита, P_2k); 9 = крупные антиклинальный складки; 10 = разломы; 11 = прогиб; 12 = линия разреза; 13 = стратиграфические границы; 14 = грязевые вулканы.

В зоне распространения грязевых вулканов нефтематеринской толщей являются глинистые отложения майкопской серии олигоцен-нижнемиоценового возраста (P₃+N₁¹), которые в изобилии присутствуют в составе твердых грязевулканических выбросов. В пределах

грязевулканических построек довольно часто встречаются обильные выделения нефти. В составе газов подавляющего большинства грязевых вулканов Азербайджана абсолютно преобладает метан (от 96.9 до 98.2 %) [Геология Азербайджана, 2008; Алиев и др., 2009; Юсубов, Гулиев, 2022]. Корни эруптивных каналов грязевых вулканов прослежены до глубин 5-7 км, что отвечает уровням активной флюидогенерации [Kikvadze et al., 2020]. Согласно палеореконструкциям, грязевулканическая деятельность началась в этом регионе в раннем миоцене и сохраняется в настоящее время [Геология Азербайджана, 2008; Алиев и др., 2009; Юсубов, Гулиев, 2022].

В Азербайджане грязевые вулканы чаще всего образуют крупные конические или уваловидные плосковершинные холмы. Наземные постройки нередко имеют крупные и даже гигантские размеры – их высота достигает 400 м при площади основания 3-4 км² и диаметре кратерной площадки до 500 м. Подводные грязевые вулканы образуют в акватории Каспийского моря острова, банки, мели, подводные валы и хребты. Некоторые из них достигают более 100 км в длину и ~7 км в ширину [Геология Азербайджана, 2008; Алиев и др., 2009; Юсубов, Гулиев, 2022]. Грязевый вулканы этой провинции регулярно извергаются – за период 1810-2020 гг. в Азербайджане зафиксировано 428 извержений 93 вулканов. Наибольшая интенсивность грязевулканической деятельности отличает Шамахы-Гобустанский наземной регион. Абшеронский полуостров и Бакинский архипелаг – здесь произошло 86% из числа зафиксированных извержений. Около 60% наземных грязевых вулканов региона пребывает в стадии постоянной грифонно-сальзовой активности, сопровождающейся спокойными излияниями воды, обводненной глинистой массы и выделением газа. Извержения грязевых вулканов со слабовыраженной или отсутствующей грифонно-сальзовой активностью носят катастрофический взрывной характер, а многие из них сопровождаются воспламенением газа и появлением гигантских факелов [Геология Азербайджана, 2008; Алиев и др., 2009; Юсубов, Гулиев, 2022].

1.4.2. Климат

Разнообразный рельеф и близость Каспийского моря контролируют климатические особенности территории Азербайджана. Абшеронский полуостров и приморская часть Шамахы-Гобустанского района находится в зоне умеренно теплых полупустынь и сухих степей. Среднегодовая температура воздуха составляет +12...+14.5°C, средняя температура июля и августа +27...+28°C, января +2°C. Годовое количество осадков составляет 150-400 мм, из них 60-70% выпадает в осенне-зимний период. Относительная влажность воздуха варьирует в пределах 38-93%, она максимальна зимой и минимальна летом [Роговская, 1969]. В Шамахы-Гобстаского районе по мере удаления от Каспийского моря по направлению к Большому Кавказу климат сменяется на умеренно теплый с сухим летом. Среднегодовая температура воздуха здесь варьирует от +11 до +13°C. Сумма осадков за год достигает 490 мм, их максимум выпадает осенью и весной.

Ландшафт районов, где концентрация грязевых вулканов максимальна, варьирует от низменного и предгорного полупустынного (Абшеронский полуостров) до предгорного лесостепного и среднегорного степного (Шамахы-Гобустанский район). В рельефе грязевые вулканы формируют крупные плосковершинные возвышенности, покрытые разновозрастными покровами сопочной брекчии, лишенной растительности.

1.4.3. Ключевые объекты

Ниже дается краткая характеристика наземного грязевого вулкана Шихзарли, опробованного автором в ходе полевых работ 2012 г., и островного вулкана Гарасу, наиболее подробно охарактеризованного в публикациях [Якубов, Алиев, 1978; Геология Азербайджана, 2008; Алиев, 2014].

Грязевый вулкан Шихзарли (40°29'12.5"N, 49°02'03.4"E) расположен в 38 км на юго-запад от г. Шамахы в Шамахы-Гобустанском районе (Центральный Азербайджан) (рис. 1.4.1 Б, 1.4.2). Абсолютная отметка равна 640 м, а высота основной постройки относительно поверхности земли – 150 м. Данный вулкан приурочен к присводовой части Шихзарлинской складки, которую слагают палеогеновые отложения (средний – поздний коун, майкоп, чокрак) [Геология Азербайджана, 2008; Алиев и др., 2014]. Она простирается с востока на запад на более чем 12 км при ширине 3.5-4 км. Сводовая часть складки рассечена продольным разломом со сбросом до 1500 м (рис. 1.4.1 В).

Грязевулканическая постройка состоит из основного эруптивного центра и второстепенной группы из нескольких грифонов (рис. 1.4.2). Основной эруптивный центр представляет собой пологий плосковершинный холм, верхняя часть которого осложнена несколькими активными грифонами. На поверхности грязевулканической постройки можно проследить, как минимум, 7 мощных разновозрастных покровов сопочной брекчии. Сателлитный эруптивный центр представляет собой два пространственно сближенных конуса высотой 15 и 20 м, соответственно, имеющих общее основание около 50 м в поперечнике. Их вершины венчаются кратерами 0.5 и 0.7 м в поперечнике, которые заполнены разжиженной сопочной брекчией, через которую периодически выходит газ. В составе газов вулкана Шихзарли (как и в подавляющего большинства других грязевых вулканов Азербайджана) доминирует метан (96.9-98.2 об.%).

Отмечаются значимые концентрации N₂ и CO₂ (0.88-1.45 и 0.85-1.56 об.%, соответственно), а также примеси O₂ (до 0.09 об.%) и Ar (до 0.03 об.%). Концентрация He <0.004 об.% [Bonini et al., 2013].



Рисунок 1.4.2. Грязевый вулкан Шихзарли. А – Космоснимок грязевого вулкана Шихзарли <u>https://www.google.com/intl/ru/earth/</u>, 2009 г. Б, В – Крупные активные газирующие грифоны на основном эруптивном центре, изливающие воду и густую грязевую массу. Полевые фото (октябрь 2012 г.).

Грязевый вулкан Шихзарли – один из наиболее активных в Азербайджане. Начиная с 1810 года, было зафиксировано, как минимум, 27 его сильных извержений [Алиев и др., 2009, 2014; Алиев, Етирмишли, 2021] (1844, 1848, 1868, 1872, 1902, 1927, 1929, 1939, 1944, 1946, 1949, 1955, 1969, 1974, 1980, 1986, 1987, 1991, 1992, 1997, 2004; 2011; 2013; 2017; 2018; 2020; 2021 гг.). Самое мощное из них произошло 12 февраля 1902 г, через 15 минут после катастрофического землетрясения вблизи г. Шамахы. Оно продолжалось 2-ое суток и сопровождалось появлением

факела высотой 100 м, объем брекчии, выброшенной в ходе этого извержения, достигал 48 тыс. м³ [Геология Азербайджана, 2008]. Пятнадцать из 27 извержений грязевого вулкана Шихзарли сопровождались воспламенением газов и появлением крупных факелов, высота которых достигала 100-300 м. Максимальное зафиксированное наблюдателями время существования таких факелов равнялось 2 часам. Мелкие струи высотой не более 1 м горели в течение нескольких суток. Извержения этого вулкана в подавляющем большинстве случаев происходят по однотипному сценарию: подземный гул, появление дыма, воспламенение газового столба, выброс на поверхность относительно небольших объемов грязевулканической брекчии (1.4–48 тыс. м³) и образование крупных трещин [Алиев и др., 2009].

Островной грязевый вулкан о. Гарасу (Лось) – один наиболее крупных активных в Бакинском архипелаге, расположенном в акватории Каспийского моря в 70 км к юго-востоку от Баку (рис. 1.4.1 А). Грязевый вулкан локализован в пределах антиклинальной зоны Хамамдаг – о.Дашлы (Камень Игнатия) и приурочен к разлому СЗ-ЮВ ориентации [Геология Азербайджана, 2008]. В пределах вулкана расположены многочисленные сальзы и грифоны, изливающие воду, обводненную глинистую массу с пленками нефти и эманирующие газ. Для данного вулкана характерны редкие катастрофические извержения; четыре из пяти таких извержений за период 1810-2014 гг. сопровождались воспламенением газов [Ковалевский, 1940; Алиев и др., 2009; Алиев, 2014].



Рисунок 1.4.3. Космоснимок островного грязевого вулкана Гарасу (<u>https://www.google.com/intl/ru/earth/</u>, 2013 г.). Стрелками отмечены свежие излияния глинистых масс темно-серого цвета, хорошо различимых на светло-серых и серо-коричневых выветрелых покровах сопочной брекчии.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Обоснование выбора объектов исследования

В качестве объектов исследования выбраны грязевые вулканы четырех провинций – Керченско-Таманской, Сахалинской, Илийской и Каспийской, различающихся по возрасту, геодинамической позиции, строению и геохимическим особенностям пород осадочного чехла, масштабам флюидопотоков и динамике их разгрузки (см. Главу 1). Исключительно важно то, что объекты исследования отличаются по соотношению газ/вода/порода в составе выбросов, которое контролирует сценарии извержений. Совокупность этих факторов предопределяет специфику породных комплексов, возникающих в пределах грязевулканической постройки.

Основной объем исследований был выполнен на объектах Керченско-Таманской провинций. Большинство вулканов Керченском полуострова пребывают в стадии грифонносальзовой активности, которой отвечают спокойная эманация газа, истечение грязи и минерализованных вод. Для всех типов продуктов выбросов грязевых вулканов данного региона выполнено сопряженное минералого-геохимическое исследование [Кох и др., 2015a; Sokol et al., 2018, 2019а; Kokh et al., 2015, 2021a,b, 2023]. Сочетание топографических особенностей территории развития грязевого вулканизма, аридного климата и геохимической специфики вод обеспечили массовую кристаллизацию солей из грязевулканических вод. Изучению этого аспекта было уделено отдельное внимание (см. Главу 5). Визитной карточкой отложений Керченского полуострова является грязевулканических богатая боратная минерализация [Шнюков и др., 1971; 2005; Sokol et al., 2019а]. Уникальной особенностью является и развитие здесь многостадийных карбонатных новообразований – травертинов [Кох и др., 2015a; Kokh et al., 2015].

Извержения многочисленных грязевых вулканов Таманского полуострова характеризуются большими масштабами выбросов, значительной длительностью, а также отличаются высоким газовым фактором, вследствие чего регулярно сопровождаются возникновением газовых факелов и обжигом пород. Пирогенные породы, возникшие в ходе огненного извержения грязевого вулкана Карабетова Гора, Тамань (2000 г) были изучены как редкий природный пример обжига пород в режиме термоудара [Кох и др., 20156; Kokh, Sokol, 2023].

Уникальность грязевых вулканов *Сахалинской провинции* определяет их приуроченность к аккреционному комплексу зоны субдукции (в отличие от коллизионной позиции Керченско-Таманской, Илийской и Каспийской провинций). Исследования были сфокусированы на выявлении региональной геохимической специфики всех типов продуктов грязевулканической деятельности. На этих объектах также впервые удалось охарактеризовать комплекс сульфидов (Zn, Pb, Cu, As, Sb, Hg), сосредоточенных в грязевулканических выбросах (см. Главу 4) [Sokol et al., 2021].

Грязевые вулканы *Каспийской провинции* предельно разнообразны по морфологии, размерам, степени активности отдельных построек и силе извержений, многие из которых относятся к разряду катастрофических. Главная особенность извержений грязевых вулканов этого региона – необычайно частое воспламенение газа и возникновение горящих газовых факелов разнообразной конфигурации, размера и длительности существования. Именно здесь был выбран объект для изучения процессов плавления пелитового субстрата под воздействием единичной стационарной заглубленной метановой струи (наземный грязевый вулкан Шихзарли) [Кох и др., 2015в; Kokh et al., 2017а]. Наглядным примером продуктов плавления фрагментов обводненного пелитового субстрата в гигантском газовом факеле в условиях островного грязевого вулканизма стали пирогенные породы, возникшие при извержении 1977 г. грязевого вулкана Гарасу (Бакинский архипелаг).

Обилием мелких фокусов воспламенения метана и плавления осадков отличаются также объекты *Илийской провинции* (Казахстан). Здесь реализовался крайне редкий в природе сценарий приповерхностного плавления пелитового субстрата в присутствии флюса (карбонатов и Na-coлей) в поле термического воздействия системы мелких горящих струй. На этом объекте были обнаружены и впервые охарактеризованы уникальные для пирогенных систем высоконатровые паралавы, являющиеся продуктами плавления природных силикатно-солевых смесей, близких по составу к шихтам стекольного производства [Grapes et al., 2013; Деев и др., 2014].

Также было выбрано несколько объектов сравнения, на фоне которых удалось наглядно показать особенности грязевулканических минералообразующих процессов в пределах упомянутых выше 4-х провинций.

Долгоживущий (13 месяцев) высокодебитный факел аварийной скважины № 37 *нефтегазового месторождения Тенгиз (Казахстан)* был рассмотрен как мощный стационарный тепловой источник, инициировавший появление непосредственно на поверхности земли высокотемпературного термического ореола и валовое плавления осадков. Этот факел представляет собой некий предельный случай, не имеющий известных природных аналогов. На материале этого объекта был отработан алгоритм создания теплофизических моделей, чему благоприятствовало наличие подробной информации (в том числе и кинодокументации), характеризующей различные моменты аварии и сам горящий факел, а также детальная

минералого-петрологическая характеристика термического ореола. Эти характеристики явились основой для обоснования выбора граничных условий [Kokh et al., 2016]. Затем аналогичные модели были созданы для природных газовых факелов, сопровождавших извержения грязевых вулканов [Kox и др., 20156,в; Kokh et al., 2016, 2017a; Kokh, Sokol, 2023].

Травертины, широко развитые *на территории Горного Алтая*, представляющие собой классический пример холодноводных континентальных карбонатных новообразований [Кох и др., 2018; Kokh et al., 2017b; Deev et al., 2022, 2023], в данной работе выступают в качестве объектов сравнения со специфическими травертинами, генетически связанными с процессами грязевого вулканизма.

На территории Левантийской (Израиль, Иордания) палеопровинции грязевого вулканизма (наиболее вероятно «газового вулканизма» в определении Ковалевского [1941]) были изучены разнообразные пирогенные метакарбонатные породы, возникшие при аномально высоких температурах, которые обеспечило горение газовых факелов [Сокол и др., 2007, 2008, 2012; Sokol et al., 2010, 2014, 2017, 2019b; Seryotkin et al., 2012; Sharygin et al., 2013, 2019; Britvin et al., 2015; Galuskin et al., 2015, 2016; Khoury et al., 2015, 2016a,b, Galuskina et al., 2017; Rashchenko et al., 2019]. Доказанный период активности объектов в пределах этой провинции составляет 4.5-0.1 млн. лет. Подъем малоплотных масс и газовые выбросы (часто со взрывами) были сопряжены с процессом раскрытия Мертвоморского рифта. Извержения характеризовались аномально высоким газовым фактором при малом вкладе перемещенного твердого материала [Gilat, 1998; Sokol et al., 2010]. С воспламенением газовых струй вблизи поверхности связаны сотни палеофокусов ультравысокотемпературных (T=1000-1500°C) пирогенных пород. Среди них преобладают продукты твердофазовых преобразований высококальциевого протолита: спурритовые мраморы, ларнитовые породы и мелилитовые роговики, а также уникальные по составу и условиям своего образования высококальциевые паралавы [Gross, 1977; Gilat, 1998; Vapnik et al., 2007; Сокол и др., 2007, 2008, 2012, 2014; Sokol et al., 2010, 2014, 2015, 2019b; Servotkin et al., 2012; Rashchenko et al., 2019]. Эти породы принципиально отличаются по фазовому и химическому составу от современных продуктов обжига пелитовой сопочной брекчии, широко распространенных в Каспийской и Керченско-Таманской провинциях. В диссертационной работе материалы по Левантийскому региону главным образом использованы с позиций оценки минералообразующего потенциала пирогенных процессов, генетически связанных с фокусами горения газа, а также при сопоставлении минералогического разнообразия грязевулканических систем различного рода [Sokol et al., 2019b; Kokh et al., 2023].

2.2. Полевые работы и пробоотбор

2.2.1. Полевое обследование объектов и характеристика коллекций

За период 2008-2021 гг. на территориях Керченско-Таманской, Сахалинской, Каспийской и Илийской провинций грязевого вулканизма было проведено 10 полевых сезонов, из которых в 9 автор участвовала лично.

Полевые работы на территории *Керченско-Таманской провинции* грязевого вулканизма выполнялись в четыре этапа неизменно при личном участии автора (2008, 2012, 2017 и 2020 гг). Главный объем работ выполнен на Керченском п-ове, где было обследовано 9 отдельных вулканов и 8 площадей в пределах наиболее крупного Булганакского грязевулканического очага. Были опробованы крупные сопки, неактивные в последние 50-100 лет, грифоны и сальзы, нефтяные грифоны и объекты сравнения – майкопские осадки, воды скважин и источников, соленые озера-лиманы (Тобичек и Чокрак). На Тамани были обследованы 7 крупных грязевых вулканов, на одном из которых (Карабетова Гора) был задокументирован и опробован пирогенный ореол огненного извержения 2000 г.

Впервые с использованием квадрокоптера профессионального класса с высоты до 250 м выполнена фото и видео-документация ключевых объектов (Булганакский очаг, Большой Тархан, оз. Тобичек и оз. Чокрак). Созданы панорамные снимки высокого разрешения, пригодные для дешифровки разломных структур, распознавания разновозрастных покровов и фиксации изменения морфологии грязевулканических построек. Снимки синхронизированы с базой GPS координат точек наблюдения.

В рамках ведущегося с 2008 г. мониторинга стабильности геохимических характеристик продуктов грязевулканической деятельности был проведен масштабный пробоотбор. Взяты пробы майкопских осадков, глинистых масс (сопочной брекчии) различного состава и степени вторичных изменений (выветривание, окисление, сульфатизация), крупнообломочного материала выбросов и пирогенных пород (200 проб). Из 16 валовых проб сопочной брекчии крупного (120 кг) и 17 среднего (1-5 кг) размера были отмыты шлихи. Для изучения внутренней анатомии построек были вскрыты и послойно опробованы (с отмывом шлихов) грифоны сопки Тищенко (БГО) и грязевых вулканов Владиславовского и Цимбалы. Отбор проб пирогенных пород различной степени преобразования (30 проб) и документация термического ореола, возникшего в ходе огненного извержения 06.05.2000 г., был выполнен на грязевом вулкане Карабетова Гора, (Таманский полуостров). На большинстве объектов отдельно отбирались пробы солей и карбонатных новообразований (120 проб), в число которых вошли свежие

инкрустаций с поверхности грязевулканических покровов; соли, окаймляющие сальзы и русла пересыхающих потоков, тонкодисперсная солевая пропитка свежих и выветрелых покровов; перекристализованные соляные корки; свежие и древние травертины. Также были отобраны соли озер Тобичек и Чокрак, представляющих собой отшнурованные лиманы Черного и Азовского морей, соответственно.

На крупных грязевых вулканах Керченского п-ва проведены работы по выявлению аккумуляций боратов. На сопке Павлова и Центральном озере обнаружены крупные скопления улекситовых конкреций; на сопке Ольденбургского и Большом Тархане – их локальные аккумуляции. На 4-х площадях была проведена шурфовка, послойный отбор валовых проб сопочной брекчии и собраны коллекции боратной минерализации (24 пробы).

Выполнено гидрогеохимическое опробование активных грязевых вулканов, соленых озер, источников и скважин (45 проб для определения их макро- и микроэлементного состава и изотопного осостава H, O, и C в водорастворенных формах CO_2), а также полевое определение *in situ* нестабильных параметров (Eh, pH, t°C).

Произведен отбор проб (41 проба) свободно выделяющихся газов для определения их макрокомпонентного состава и изотопных характеристик (δ¹³C в CO₂ и CH₄, δ¹⁵N в N₂).

Впервые осуществлен отбор систематической коллекции газов (40 проб) для определения наряду с главными (CH₄, CO₂, N₂ и др.) второстепенных и примесных соединений методом беспиролизной газовой хромато-масс-спектрометрии; с этой целью были опробованы 28 вулканов региона с различным макрокомпонентным составом газов.

Выполнена принудительная прокачка газовых струй, контрастных по содержанию CO₂, CH₄, H₂S, через барботер и нейтральную загрузку (5 объектов, 13 прокачек) по методике [Bortnikova et al, 2019]. На тестовых площадках, расположенных на удалении от грязевулканических полей, сделаны 2 контрольные прокачки. На 3-х сближенных сальзах сопки Ольденбургского прокачки были выполнены дважды, с интервалом в неделю.

На Керченском полуострове впервые была выполнена газортутная съемка с замерами *in situ* концентраций атомарной ртути (Hg⁰) в воздухе. Съемка производилось по профилям, маршрутным линиям и в отдельных точках. На 4 площадях, где газортутная съемка выявила повышенные содержания Hg⁰ в воздухе, были взяты пробы пород, грунтов, растений, воды и водной биоты с консервацией, обеспечившей удержание Hg.

Экспедиционные работы на крупнейших грязевых вулканах *Сахалинской провинции* – Пугачевском и Южно-Сахалинском, были проведены в 2018, 2019 и 2021 гг. при участии автора. Выполнено GPS-картирование, типизированы и описаны малые постройки, а также сделаны панорамные снимки обоих грязевулканических полей с применением квадрокоптера. Проведено

опробование 22 малых объектов на Пугачевском грязевом вулкане и 40 – на Южно-Сахалинском. Для минералого-геохимических исследований пород отобрано 70 проб обводненной глинистой массы из текущих выбросов, свежей и выветрелой сопочной брекчии, а также соли и осадки быковской и красноярковской свит, составляющей основу выбросов грязевых вулканов о. Сахалин. Из 5 крупнообъемных проб (40 кг) глинистой сопочной брекчии и из 5 проб пульпы были отмыты шлихи. На 4 активных полях Южно-Сахалинского грязевого вулкана (26 сальз и 14 грифонов) выполнено определение *in situ* нестабильных параметров (Eh, pH, t°C) вод. Для гидрогеохимических исследований отобрано 17 проб грязевулканических, скважинных, речных и метеорных вод. Для определения содержаний Нg было законсервировано 25 проб пород и 17 проб воды. На газирующих грифонах определен дебит газовых эманаций и отобрано 8 проб газа.

В рамках совместных работ по проекту РНФ 17-17-01056 в 2020 г. сотрудниками Института морской геологии и геофизики ДВО РАН (г. Южно-Сахалинск) на Южно-Сахалинском грязевом вулкане был выполнен сопряженный отбор проб вод на определение макро-, микрокомпонентного и изотопного состава (159 проб); проб свободно выделяющихся газов для определения их макрокомпонентного состава и изотопных характеристик (δ^{13} C в CO₂ и CH₄, δ^{15} N в N₂) (92 пробы); отобрана коллекция газов (44 пробы) для определения примесных соединений методом беспиролизной газовой хромато-масс-спектрометрии. Проведена принудительная прокачка газов через барботер и нейтральную загрузку (20 проб). Результаты аналитического исследования данной коллекции, полученные при участии автора, также были частично использованы в диссертации.

Полевые работы на территории Каспийской провинции (Азербайджан) были проведены лично автором в 2011 и 2012 гг. Главной целью этих работ был поиск и обследование термических вулканах, извержения которых сопровождались ореолов на грязевых возникновением метановых факелов. В пределах двух нефтегазоносных районов были обследованы 6 грязевых вулканов: на Апшеронском полуострове (Боздаг-Гобу, Боздаг-Гюздек и Локбатан) и в пределах Шамахы-Гобустанского района (Шихзарли, Дашгиль и Айрантекен). На 4 из них была выполнена детальная документация термических ореолов различной конфигурации. Впервые был задокументирован полный разрез ненарушенного термического ореола и вскрыт подводящий газовый канал, сложенный оплавленной и обожженной сопочной брекчией (грязевый вулкан Шихзарли). Была собрана систематическая коллекция пирогенных пород различной степени преобразования, глинистого материала выбросов и сезонной минерализации, кристаллизующейся на поверхности и в трещинах сопочных покровов (60 обр.).

Коллекция пирогенных пород (10 обр.), образовавшихся при огненном извержении островного грязевого вулкана Гарасу (28.03.1977) была предоставлена автору для изучения

руководителем отдела Грязевого вулканизма, д.г.-м.н., профессором Алиевым А.А. (Институт геологии и геофизики НАН Азербайджана).

На территории Илийской провинции в 2010 г сотрудниками лаб. 440 (ИГМ СО РАН) было проведено рекогносцировочное обследование грязевулканической площади Алтын-Эмель. На базе полевой GPS-съемки, дополненной результатами анализа картографического материала, фондовых снимков Google, литературных И источников была построена карта грязевулканического поля Алтын-Эмель, отражающая распределение различных типов объектов, связанных с явлением позднекайнозойского грязевого генетически вулканизма. Ha обследованной территории было закартировано более 60 построек, в число которых вошли все "малые" морфологические формы – пологие глиняные конусы, шлаковые конусы различной степени сохранности, грифоны, плосковершинные сальзы и иловые поля. Была отобрана коллекция каменного материала (всего около 100 обр.). Наряду с различными по облику паралавами из фокусов горения разной степени сохранности, в нее вошли породы протолита (ненарушенные неогеновые осадки, песчано-глинистый материал построек, материал иловых потоков), обломочный материал из выбросов грязевых вулканов, а также корки солей, развитые на высохших сальзовых озерах. Также был обследован и опробован разрез неогеновых осадков, вскрытый севернее поля распространения грязевых вулканов в горах Актау. В пределах Илийской впадины эти осадки слагают верхний структурный этаж и являются главным поставщиком диспергированного материала грязевулканических выбросов.

2.2.2. Пробоотбор

Пробы пород и грязевулканических выбросов, предназначенные для минералогогеохимического анализа, герметично упаковывались в пластиковые пакеты. Отобранный материал хранился в естественно-влажном состоянии во избежание потерь химически неустойчивых и летучих элементов и их соединений. Пробы солей и травертинов высушивались при комнатной температуре и герметично упаковывались в пластиковые контейнеры во избежание растворения водорастворимых солей и сохранности минеральных агрегатов. Пробы осадков для определения валовых концентраций ртути и форм ее нахождения герметично упаковывались в пластиковые пакеты и затем замораживались.

Пробы воды отбирались в несколько видов пластиковой посуды. Пробы для определения общесолевого состава воды отбирались в емкости по 0.5 л без консервации, для определения состава микрокомпонентов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) – в

пробирки объемом 15 мл, с предварительной фильтрацией через фильтр-насадку с диаметром пор 0.45 мкм и последующей консервацией концентрированной HNO₃ марки ОСЧ. Пробы воды для изотопных исследований воднорастворенных форм неорганического углерода, кислорода и водорода воды отбираются в пластиковые емкости по 25 мл с предварительной фильтрацией через Nucleopore фильтр 0.45 мкм [Sokol et al., 2019а]. Пробы воды для определения валовых концентраций ртути отбирались в бутылки из боросиликатного стекла (500 мл), ополоснутой не менее трех раз отбираемой водой. Вода отбиралась без предварительной фильтрации и консервировались 15 N HNO₃ (ОСЧ) в пропорции 1:250 [Kokh et al., 2021а]. Пробы транспортировались и хранились в темном и прохладном месте.

Пробы свободно выделяющихся из воды газов отбирались методом вытеснения в стеклянные пузырьки объемом 50 мл. Из каждого газопроявления отбиралось 4-5 пузырьков газа для последующего лабораторного определения в них химического состава газа и различных изотопных исследований (δ^{13} C в CO₂ и CH₄, δ^{15} N в N₂).

Принудительная прокачка струй грязевулканических газов выполнялась через барботер из кварцевого стекла с нейтральной загрузкой (дистиллированная вода, 50 мл). Для получения прокачки место выхода газовой струи на поверхность (грифон, сальза) изолировалось от окружающей среды по схеме «почвенного круга» [Bortnikova et al., 2019] с помощью резиновой или пластиковой емкости, которая соединялась с барботером силиконовым шлангом (рис. 2.1). Воздушно-газовая смесь прокачивалась через барботер в течении 2.5 часов при приблизительной скорости 1 л/с через второй выход с помощью обратного насоса. Полученный раствор переливался в пластиковую пробирку.



Рисунок 2.1. Схема отбора принудительных прокачек грязевулканических газов через барботер с нейтральной загрузкой. Основано на методике [Bortnikova et al, 2019].

2.2.3. Полевые методы исследования

Газортутная съемка. В сентябре 2017 года на территории Керченского и Таманского полуостровов были проведены прямые измерения концентраций атомарной ртути (Hg⁰) в атмосферном воздухе над поверхностью 12 грязевулканических построек с помощью портативного атомно-абсорбционного спектрометра с зеемановской коррекцией неселективного поглощения PA-915M (предел обнаружения 2 нг/м³) (Люмэкс, г. Санкт-Петербург) [Sholupov et al., 2004]. Всего в этом районе было выполнено более 900 замеров Hg^0 в воздухе на высоте 60 см над землей и продублировано определением Hg⁰ в газовых эманациях из почвенного и подпочвенного слоя. Значения концентраций Hg⁰ (нг/м³) усреднялось по трем замерам (10 сек. каждый). Съемка производилось по профилям (сеть 10×3 м), маршрутным линиям (шаг 25 м) и в отдельных точках и синхронизирована с их GPS привязкой. Области, где содержание ртути в атмосфере превышало 6 нг/м³, были изучены наиболее детально. Фоновые концентрации Hg⁰, характерные для атмосферы Керченского полуострова, определялись в пределах тестовых площадок (с. Курортное, сельхозугодья и степные участки по линии трассы Керчь – Горностаевка – Ленинское, парковая зона г. Керчи), для Таманского полуострова – степные участки в окрестностях станицы Голубицкая и г. Темрюк. Измерения проводились в сухую безветренную погоду при температуре воздуха 24-36°С [Kokh et al., 2021а].

Полевые гидрогеохимические исследования включали определение *in situ* нестабильных параметров (pH, t°C) вод с помощью портативного прибора Hanna Instruments PH ORP Combo Meter & Temperature Gauges (HI98121), точность измерения составила ± 0.1 °C и ± 0.1 pH.

2.3. Лабораторные методы исследования

Аналитические работы выполнены в «Центре коллективного пользования научным оборудованием многоэлементных и изотопных исследований СО РАН» (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск), Южно-Уральском Федеральном Научном Центре Минералогии и Геоэкологии УрО РАН (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс), 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).

Для проведения **шлихо-минералогического анализа** были выделены шлиховые концентраты, полученные при гравитационном обогащении крупных (40-100 кг) проб глинистых

выбросов грязевых вулканов и осадочных пород. Концентраты разделялись на фракции (сульфидов, карбонатов, гидроксидов Fe, устойчивых терригенных минералов) посредством гравитационной, магнитной и электромагнитной сепарации на базе мощностей опытнопроизводственного участка пробоподготовки ИГМ СО РАН, (г. Новосибирск). Затем из полученных фракций вручную были отобраны мономинеральные пробы, пригодные для последующего изотопно-геохимического анализа.

Гранулометрический состав осадков и глинистых выбросов грязевых вулканов определялся в ФГБУН Институте почвоведения и агрохимии СО РАН (г. Новосибирск) методом лазерной дифракции на приборе Fritsch Analysette 22 МісгоТес (Германия) с длиной волны лазера 655 нм. Образцы обрабатывались в течении 3 минут ультразвуком (мощность 600 вт, частота 22.5 кГц) в 0.4% растворе Na₄P₂O₇.

Петрографические наблюдения и фотодокументация выполнены с использованием бинокулярного стереомикроскопа OLYMPUS SZ 51 с осветительным прибором OLYMPUS KL 300 LED и петрографического микроскопа исследовательского класса OLYMPUS BX 51, оснащенного цифровой камерой Luminera Infinity 2.

Химический состав минералов и стекол из пирогенных пород, возникших при огненных извержениях грязевых вулканов, а также минералов шлиховой фракции (сульфидов и карбонатов) глинистых грязевулканических выбросов был определен методом локального рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) на микроанализаторах Camebax-Micro JXA-8100 и JXA-8230 (JEOL, Япония). Для анализа изготавливались двусторонние полированные шлифы толщиной 0.04 см на эпоксидной смоле либо монтированные полированные шашки с индивидами минералов, закрепленными эпоксидной смолой. Препараты напылялись углеродом (толщина слоя 15-25 нм). Параметры съемки: ускоряющее напряжение 20 кэВ, ток поглощенных электронов – 20 нА, время счета 10 с на каждой аналитической линии, диаметр зонда 2 мкм при глубине вакуума в камере ≤ 0.001 Па. При анализе карбонатов диаметр зонда расширялся до 3-5 мкм, а ток поглощенных электронов снижался до 15 нА. В качестве стандартов использовались однородные природные и синтетические фазы. Погрешность определений компонентов находилась в пределах 2 отн. %. Пределы обнаружения компонентов составляют 0.02-0.32 мас. % (3 σ), достоверными считались концентрации $\geq 3 \sigma$ (табл. 2.3.1).

Аналитическая линия	Стандарт	Предел обнаружения, мас. % (3 σ)
Силикаты, Al-Si стекла и карбонаты		
Si _{Kα}	Диопсид	0.03
Si _{Kα}	Волластонит	0.03
Ti _{Kα}	Ильменит «IL GF-55»	0.03
$Al_{K\alpha}$	Ортоклаз «359-1»	0.03
Fe _{Ka}	Гранат «О-145»	0.06
Mn _{Kα}	Гранат «IGEM»	0.06
Mg _{Kα}	Диопсид	0.04
Mg _{Kα}	Гранат «О-145»	0.05
Ca _{Ka}	Диопсид	0.03
Ca _{Ka}	Волластонит	0.03
Να _{Kα}	Альбит	0.06
$K_{K\alpha}$	Ортоклаз «359-1»	0.03
$Ba_{L\alpha}$	Стекло «Gl-10Ba»	0.08
$\mathrm{Sr}_{\mathrm{L}lpha}$	Стекло «Gl-10»	0.05
Zn	$ZnFe_2O_4$	0.03
$P_{K\alpha}$	F-апатит	0.02
$P_{K\alpha}$	Cl-апатит	0.04
S	BaSO ₄	0.02
$F_{K\alpha}$	Флогопит	0.32
$Cl_{K\alpha}$	Cl-апатит	0.04
Сульфиды		
S _{Kα}	ZnS	0.05
Fe _{Kα}	FeS ₂	0.03
$Zn_{K\alpha}$	ZnS	0.09
Ni _{Ka}	FeNiCo	0.03
C 0 _{Kα}	FeNiCo	0.03
Cu _{Ka}	CuFeS ₂	0.04
$Mn_{K\alpha}$	Гранат «IGEM»	0.04
As	FeAsS	0.08
$Ga_{L\alpha}$	GaSb	0.22
$\mathrm{Sb}_{\mathrm{L}lpha}$	GaSb	0.04
Ge _{Ka}	Ge^0	0.30
$Cd_{L\alpha}$	CdS	0.15
$In_{L\alpha}$	InAs	0.12
$As_{L\alpha}$	InAs	0.16
Se _{La}	ZnSe	0.18
Hg _{Lα}	HgTe	0.10
Bila	$\tilde{Bi_2S_3}$	0.25

Таблица 2.3.1. Условия выполнения рентгеноспектрального микроанализа минералов и стекол из пирогенных пород, возникших при огненных извержениях грязевых вулканов, а также минералов шлиховой фракции (сульфидов и карбонатов), выделенной из глинистых грязевулканических выбросов

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) использовалась для определения химического состава минеральных фаз и стекол, а также для характеристики их морфологических особенностей. Исследования выполнены на растровом сканирующем электронном микроскопе MIRA3-LMU (Tescan Orsay Holding) с энергодисперсионной (ЭДС) системой микроанализа AZtec Energy XMax-50 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd) в ИГМ СО РАН (г. Новосибирск). Определение химического состава проводилось на плоскополированных препаратах. Визуализация морфологических особенностей минеральных агрегатов также выполнялась на объёмных препаратах – отдельных зернах и кристаллах минералов, сколах пород и естественной поверхности пирогенных образований. Препараты напылялись углеродом (толщина слоя 15-25 нм). Параметры съемки: ускоряющее напряжение 10 кВ, ток пучка 2 нА, глубина вакуума в камере ~ 0.01 Па, диаметр пучка 1-2 мкм, время набора спектра не менее 20 с. Для контроля зонда и смещения энергетического спектра использовался эталон Со⁰. Предел обнаружения для большинства элементов составляет 0.2-0.3 мас. % (Зо-критерий).

Количественный рентгенофазовый анализ пород (осадки, глинистые выбросы грязевых вулканов, соли, пирогенные породы) был выполнен в ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс). Анализ истертых в порошок навесок пород (2-5 г) производился на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 с использованием Cu анода и графитового монохроматора. Расчет количества кристаллических фаз был проведен методом Ритвельда с использованием программного пакета SIROQUANT V4 без учета содержания рентгеноаморфной составляющей. Данный метод предусматривает идентификацию кристаллических фаз, содержание которых превышает 1 %. Для осадков, содержащих аморфные Fe(Mn)-(окси)гидроксиды, и стекловатых пирогенных пород (паралав и клинкеров) содержание рентгеноаморфной составляющей было определено количественно. Для этого в образец добавлялось известное количество (15 мас. %) игольчатой фазы (корунд, Al₂O₃).

Все пробы, выбранные для диагностики и определения количества слоистых силикатов, были взвешены в воздушно-сухом состоянии до начала обработки. Пробы измельчались (разминались) в дистиллированной воде при помощи резинового пестика в фарфоровой ступке, после чего переносились в химический стакан, объем раствора доводился до 500 мл. Пробоподготовка была выполнена согласно методике [Hubert et al., 2012]. Проба взбалтывалась, после чего отстаивалась в течение 12 часов, а взвесь сливалась. Процедура повторялась несколько раз, слив суспензий объединялся и оставлялся в стакане на 24 часа для осаждения тонкой фракции. Затем верхние (прозрачные, без опалесценции) 10 см воды сливались через сифон, а остаток центрифугировался, высушивался на воздухе без нагревания и затем взвешивался. Последовательно для каждой из пробы были получены: (1) обзорная
дифрактограмма с расшифровкой и количественными результатами; (2) фрагменты малоугловой области для уточнения фазового состава глинистой фракции (≤ 1 µm) в воздушно-сухом, интеркалированном глицерином (в течение 24 часов) и прокаленном при 550°С (1 час) состоянии.

Для количественного валового анализа обзорные дифрактограммы воздушно-сухих образцов были получены на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 в угловом диапазоне от 4 до 70° (CuKα-излучение с монохроматором при скоростях съемки 1°/мин и 0.5°/мин). Для контроля была выполнена съемка препаратов, подготовленных различными способами – прессованием в кювете (Shimadzu XRD-6000) и методом осаждения из спиртовой суспензии (ДРОН-2.0). Для определения фазового состава слоистых силикатов, сосредоточенных в тонкой фракции, для каждого из образцов малоугловая область дифрактограмм была снята в воздушно-сухом, обработанном глицерином и прокаленном при 550°С состоянии. (Выбор данного прибора был обусловлен тем, что большее расстояние между образцом и источником, а также между образцом и детектором позволило повысить точность определения величины 2Θ в области малых углов и понизить эффект влияния толщины образца из-за набухания при насыщении его глицерином). Количественный анализ фазового состава был проведен методом Ритвельда с использованием программы SIROQUANT V.4.

Рамановская спектроскопия использовалась для диагностики полиморфных модификаций ZnS. Рамановские спектры регистрировали на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 с детектором на основе LN/CCD с разрешением 1024 пикселя с использованием линии излучения 532 нм Nd:YAG лазера. Спектры регистрировались при низкой мощности пучка (1.5-0.05 мВт) на поверхности образца. Время накопления сигнала для спектрального диапазона 50-3000 см⁻¹ варьировало от 7 мин (при 1.5 мВт) до 0.5-1 часа (при 0.05 мВт).

Оценка содержания молекулярной H_2O и OH^- групп в стеклах пирогенных пород была выполнена с использованием **ИК спектрометра** Bruker Vertex 70, оснащенного микроскопом Hyperon 2000 (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск). Спектры с разрешением 4 см⁻¹ были получены с двусторонне полированных пластин толщиной 170 мкм с использованием апертуры 70 мкм.

Макрокомпонентный состав пород был определен рентгенфлуоресцентным методом с использованием рентгеновского спектрометра ARL-9900-XP (Thermo Fisher Scientific Ltd) (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск). Пределы обнаружения составили 0.01-0.05 мас. %. Содержания в породах Fe^{2+} и Fe^{3+} , а также H₂O, CO₂, S, SO₃, F, Cl определены методом «мокрой химии» (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс).

Микроэлементный состав пород был определен методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на спектрометре Agilent 7700x (США) в ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН. Процедура анализа детально описана в работе [Sokol et al., 2020]. Навески

гомогенизированных и перетертых в порошок проб пород (50 мг) растворяли в смеси 2 мл 69 % HNO₃, 6 мл 30 % HCl и 2 мл 40 % HF в закрытых тефлоновых резервуарах с использованием микроволновой системы paзложения Berghof SpeedWave. Процедура выполнялась поэтапно: на этапе 1 раствор выдерживали 5 минут при температуре 180°С, на этапе 2 раствор выдерживали 5 минут при температуре 180°С и давлении 20 бар. Затем остаток повторно растворяли в 5 мл HCl (1:1 V/V) и выпаривали. Далее остаток растворяли в 10 мл 20 % HNO₃ (1:5 V/V) и раствор нагревали при 150°С в течение 30 мин. После охлаждения при комнатной температуре раствор разливали в мерные колбы объемом 100 мл, а затем заливали сверхчистой водой до окончательного расчетного объема. Процедуры контроля качества включали анализ сертифицированного эталона BCR-2 (NIST, США). Микроэлементный состав был количественно определен с использованием процедуры 5-бальной калибровки. Анализы проводились троекратно, и результаты отличались менее чем на 5 %. Точность определения составляет 10-15 % отн. для всех элементов. Пределы обнаружения микроэлементов находились в диапазоне 0.01-0.5 мкг/л. Аналитическая воспроизводимость контролировалась с использованием стандарта BCR-2, в котором измеренные значения соответствовали сертифицированным, а эффективность извлечения отдельных элементов составляла от 93 % до 120 %. Использованная методика представляет вариант несколько модифицированных методик [USEPA, 2007; Carvalho et al., 2018].

Определение валовых содержаний и химических форм ртути выполнено в «Центре коллективного пользования научным оборудованием многоэлементных и изотопных исследований СО РАН» (ИГМ СО РАН). Суммарное содержание ртути в грязевулканических, метеорных, скважинных и речных водах определено методом атомной абсорбции на анализаторе «РА-915М» с приставкой «РП-92», фирмы «Люмэкс» (Россия) по методике М 01-51-2012 [ПНД Ф 14.1:2:4.271-2012]. Для выявленного диапазона концентраций Нg в растворах стандартное отклонение измерений составляет не более 20% при пределе обнаружения 0.02 мкг Hg/л.

Валовое содержание ртути в образцах осадков, глинистых выбросах грязевых вулканов и извлеченных из них минеральных монофракциях определялось методом беспламенной атомноабсорбционной фотометрии с помощью анализатора «PA-915M» с пиролитической приставкой «PП-91C» по методике М 03-09-2013 [ПНД Ф 16.1:2:2.2.80-2013]. Предел обнаружения составляет 0.01 мкг Hg/г, стандартное отклонение измерений – не более 20%. Правильность измерений ртути в почве контролировали с использованием стандартного образца состава СДПС-3 (ГСО 2500-83, дерново-подзолистые почвы, Иркутск). Непосредственно перед анализом образцы высушивались до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре (20–22°С), вне прямого контакта с солнечными лучами и затем гомогенизировались на виброистирателе. Формы нахождения ртути (HgS, HgSe, HgCl₂, HgSO₄, и формы, связанные с органическим веществом (Hg-OM), в том числе CH_3Hg^+) были определены в твердом веществе – валовых пробах глинистых выбросов и осадков, а также извлеченных из них шлиховых фракциях и монофракциях FeS₂ (пирит и марказит). Предварительно, для определения фаз-концентраторов Hg в осадке, шлихи были разделены на легкую и серию тяжелых фракций и изучены методом СЭМ. Анализ форм нахождения ртути проводился методом термического анализа с электротермическим атомно-абсорбционным детектированием с использованием анализатора ртути Lumex PA-915+ (Россия) с пиролитической приставкой РП-91С [Shuvaeva et al., 2008; Густайтис и др., 2021]. Пределы обнаружения (в зависимости от формы нахождения) составляют 0.20-0.70 нг/г.

Определение **солевого состава** грязевулканических, скважинных и поверхностных вод выполнялось методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) в Аналитическом центре ИПТМ РАН (г. Черноголовка). Ошибка определения концентраций элементов в воде была не хуже 15% [Karandashev et al., 2016]. Определения концентраций ионов и Cl⁻ выполнялись методом кислотного и AgNO₃ титрования в химико-аналитической лаборатории ГИН РАН, г. Москва).

Микроэлементный состав прокачек грязевулканических газов через нейтральную загрузку определен методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на масс-спектрометре NexION 300D PekinElmer по методике НСАМ №480-х (ПНИЛ ГГХ, ТПУ, г. Томск).

Изотопные характеристики кислорода и водорода воды были определены в лаборатории геохимии изотопов и геохронологии на масс-спектрометре Delta-V-Advantage (ЦКП ГИН РАН, г. Москва). Результаты определений δD и $\delta^{18}O$ приведены в ‰ относительно стандарта VSMOW. Погрешность определений $\delta^{18}O$ была не хуже ±0.2‰, а для δD ±2‰. Детали методики изложены в [Лаврушин и др., 2021, 2022].

Определение **макрокомпонентного состава грязевулканических газов** произведено на газовых хроматографах Кристалл 2000м и Кристалл5000 методом абсолютной калибровки по каждому компоненту (ЦКП ГИН РАН, г. Москва). Для калибровки использовались газовые смеси известного состава. Суммарная ошибка определения состава газов была не хуже 2-3 об %. Детали методики изложены в [Лаврушин и др., 2021, 2022].

Валовый состав спонтанно выделяющихся газов грязевых вулканов, а также газов, законсервированных в минералах и порах пирогенных пород, были определены методом **беспиролизной газовой хромато-масс-спектрометрии** (ГХ-МС) на хромато-масс-

75

спектрометре Thermo Scientific (USA) DSQ II MS/Focus GC по методике [Tomilenko et al., 2015; Sokol et al., 2017; Бульбак и др., 2020]. В первом случае газовая смесь объёмом 1 мл извлекалась газоплотным шприцем Hamilton через резиновое уплотнение пробоотборника и вкалывалась в инжектор хроматографа. Во втором случае микрофрагменты пород (объёмом до 0.06 см³) помещались пинцетом в устройство, включенное онлайн в газовую схему хроматографа перед аналитической колонкой и затем ударно разрушались. Порода прогревалась при T = 140-160°C в течение 133 минут в токе гелия. Разделение газовой смеси производилось на капиллярной аналитической колонке Restek Rt-Q-BOND. Она вводилась через термостатируемый (270 °C) кран (Valco, USA) в аналитическую колонку, скорость потока Не составляла 1.7 мл/мин., температура ГХ-МС соединительной линии – 300 °С. Колонка выдерживалась 2 минуты при T = 70 °C, затем нагревалась со скоростью 25 °C/мин до температуры 150 °C, а далее до 290 °C со скоростью 5 °С/мин и удерживалась при этой температуре 100 мин. Старт анализа газовой смеси был синхронизирован с моментом разрушения образца. Масс-спектры по полному ионному току получены на квадрупольном масс-селективном детекторе в режиме Full Scan. Интерпретация данных выполнена с использованием программного обеспечения AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System) версии 2.73. Относительные концентрации компонентов были определены методом нормировки; за 100 % была принята сумма площадей всех зарегистрированных пиков. Поскольку площади пиков пропорциональны количеству зарегистрированных частиц (ионов), относительные концентрации в первом приближении можно рассматривать как мольные доли компонентов в газовой смеси. Площади пиков были определены по алгоритму ICIS в хроматограмме с использованием Qual Browser 1.4 SR1 из пакета программ Xcalibur.

Определения изотопного состава С и О карбонатов из выбросов грязевых вулканов либо кристаллизующихся из грязевулканических вод были выполнены ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (г. Новосибирск). Измерения были осуществелны на массспектрометре МАТ 253 Thermo FinniganTM (Германия) с интерфейсом пробоподготовки Gas Bench II (Thermo FinniganTM (Германия)), термостатом для разложения пород при температуре 70°С и автосамплером. Все измерения проводились согласно официальной методики [GasBench II Operating manual, 2004]. Измерения и обработка данных проводились в программном комплексе ISODAT 3.0. Измерения выполнялись относительно внутренних и международных материалов сравнения МАГАТЭ: NBS-18 и NBS-19 [https://nucleus.iaea.org/wiser/index.aspx]. Погрешность измерения стандартов не превышала 0.1 ‰ по углероду и 0.2 ‰ (2σ) по кислороду. Все результаты представлены относительно V-PDB для углерода и относительно V-SMOW для кислорода. Определения изотопного состава С в СН4 и СО₂, а также в водорастворенных формах CO₂ (TDIC (total inorganic dissolved carbon) – общий неорганический растворенный углерод) выполнялось в Лаборатории геохимии изотопов и геохронологии ГИН РАН (ЦКП ГИН РАН, г. Москва) на масс-спектрометре Delta-V-Advantage с предварительным разделением газов на газовом хроматографе Trace GC Ultra. Результаты определений δ^{13} С в CH₄ и CO₂ приведены относительно стандарта V-PDB. Погрешность определений δ^{13} С была не хуже ±0.2‰.

Изотопный состав серы сульфидов (монофракции пирита и киновари, выделенные из грязевулканических выбросов) был определен в режиме двойного напуска на масс-спектрометре Finnigan-MAT Delta (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск). Воспроизводилось результатов не хуже 0.2 ‰ (2σ). Значения δ³⁴S определены по стандартам IAEA-S-1 и NBS 123 относительно образца CDT.

2.4. Эксперименты

Экспериментальное прокаливание и плавление образцов пирогенных пород и пород осадочного протолита проводилось с использованием резистентной нагревательной печи VTP-06. Серия образцов пород (~1 см³) помещалась в алундовые тигли и стадийно прогревалась при атмосферных условиях. Режим прогрева (количество ступеней прогрева, время выдержки, скорость подъема и снижения температуры) подбирался для каждого объекта индивидуально (см. Главу 6). На каждом этапе прогрева проводилось визуальное изучение образцов, изготавливались шлифы, выполнялся рентгенофазовый и СЭМ анализ.

2.5. Моделирование и расчеты

Моделирование теплового воздействия газового/нефтегазового факела на породы. Для оценки параметров термометаморфизма в пределах пирогенных ореолов, образованных в зоне теплового воздействия горящих газовых/нефтегазовых факелов выполнялось математическое моделирование теплового воздействия факела с заданными параметрами на поверхность земли. Предполагается, что поток горючей смеси поступает из подводящего канала и сгорает в воздушной атмосфере при этом суммарный (радиационный и конвективный) тепловой поток от факела нагревает породы вокруг скважины. Для расчета такого рода процессов необходимо использовать модели для описания турбулентных потоков, газофазного турбулентного горения, движения и выгорания нефтяных капель, радиационного переноса излучения и теплопроводности в грунте.

Для моделирования течения газа решались осредненные по Рейнольдсу уравнения Навье-Стокса. Для замыкания уравнений использовалась двузонная модель турбулентности Ментера (MSST) [Menter, 1993]. Для расчета горения газа выбрана гибридная модель, по которой скорость реагирования горючего газа и окислителя рассчитывается на основе многоступенчатого механизма реагирования и метода, учитывающего скорость турбулентного перемешивания газовых компонент. В качестве механизма реагирования выбрана схема из 4-х глобальных реакций JL-1 [Kim et al., 2008]. Для расчета движения и испарения капель нефти использовался метод Лагранжа, при котором отслеживаются траектории отдельных капель, и учитывается тепло и массообмен между каплей и окружающим газом. Подробное описание алгоритма и математический аппарат изложены в работе Dekterev et al. [2010]. Для расчета радиационного теплообмена использовалась модель дискретных ординат. Коэффициент поглощения газа вычислялся по модели взвешенной суммы серых газов [Litvintsev, Dekterev, 2008]. Дискретизация системы дифференциальных уравнений описывающих процессы переноса массы, импульса, энергии и турбулентных характеристик использовался метод конечного объема [Патанкар, 2003]. Конвективные и диффузионные члены уравнений аппроксимировались схемами второго порядка точности. Описанные выше модели реализованы в программном комплексе SigmaFlow, разрабатываемом совместно сотрудниками института Теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН и кафедры Теплофизики Сибирского Федерального Университета [Каменщиков и др., 1995]. Программный комплекс был протестирован на широком классе задач аэро-гидродинамики, тепло-массообмена и горения [Дектерев и др., 2010]. Программный комплекс SigmaFlow обладает уникальными возможностями и предназначен для компьютерного моделирования процессов гидродинамики и тепломассообмена. Он позволяет моделировать пространственные стационарные и нестационарные течения в жидкости и газе; ламинарные и турбулентные течения; химическое реагирование и процессы смешения в многокомпонентных смесях; горение газообразного, жидкого и твердого топлива; конвективный, кондуктивный и радиационный теплообмен.

Комплексные теплофизические модели факелов, возникавших при огненных извержениях грязевых вулканов и при пожаре на аварийной скважине (а также возникших в связи с ними термических ореолов) рассчитаны в программном комплексе SigmaFlow. Граничные условия конкретных задач определялись из численных параметров, характеризующих реальные геологические объекты (см. Главу 6).

Оценки пластовых температур. Для оценки пластовых температур формирования грязевулканических вод был использован Mg-Li геотермометр [Kharaka, Mariner, 1989]:

$$T_{Mg/Li} = \frac{2200}{\log(\frac{\sqrt{Mg}}{Li}) + 5.47} - 273,$$
(1)

где величины концентраций Mg и Li в грязевулканических водах используются в мг/л. Данный геотермометр был разработан для оценки температур формационных вод нефтегазоносных бассейнов в интервале значений от 0 до 350°С. Ранее в работах [Лаврушин, 2012; Kikvadze et. al, 2020] было показано, что именно этот геотермометр оптимален для оценки температур формирования грязевулканических вод.

2.6. Терминологические замечания

В данной работе для характеристики различных форм и стадий активности грязевых вулканов, классификации построек и наименования продуктов грязевулканических выбросов использованы термины, заимствованные из классических отечественных и крупных зарубежных обзоров, посвященных проблематике грязевого вулканизма [Kopf et al., 2002; Шнюков и др., 2005; Алиев и др., 2009; Mazzini, Etiope, 2017]. В этих же работах изложены существующие классификации грязевых вулканов и описаны детали их строения.

Грифон (gryphon) – положительная форма рельефа (малая постройка) конической формы высотой от первых десятков сантиметров до 1-3 м (угол склона чаще всего составляет 45°). Склоны грифона создают последовательные потоки глинистых грязевулканических выбросов. Грифоны выделяют глинистые массы различной вязкости (степени обводнения), газ и воду. Они образуют как единичные тела, так и группы из многочисленных тел разного размера (например, рис. 1.1.11 В; 1.1.12 А,Б; 1.2.4 Б-Г; 1.4.2 Б,В). Более крупные конусовидные постройки высотой 5 и более метров именуются *грязеввыми сопками* (mud cones).

Сальзы (salsa, pool) – мелкие, обычно плоскодонные водоемы, образующиеся на месте просачивания и накопления грязевулканических вод; их диаметр варьирует от 5-10 см до первых метров. Глубина даже у сальз самого большого диаметра редко превышает десятки сантиметров. Сальзы, как правило, не образуют положительных форм рельефа и перманентно выделяют воду, газ и незначительное количество жидкого глинистого материала (например, рис. 1.1.7 В,Д; 1.1.9). При высыхании сальз в понижениях рельефа образуются небольшие котловины, чаще всего бессточные. Крупные водоемы диаметром до 20 м и более именуются *озерами* (salsa lake). Их предельная глубина может достигать нескольких метров (рис. 1.1.5 Б,В).

Материал *выбросов грязевых вулканов* (сопочная брекчия/mud breccia) представляет собой специфичный тип газо- и водонасыщенных дезинтегрированных (чаще всего глинистых) осадков, перемещенных из глубин осадочного разреза на дневную поверхность. Консистенция выносимого материала может варьировать от тугопластичных масс с минимальным количеством

воды до сильно обводненной жидкой пульпы. В глинистых выбросах могут присутствовать единичные крупные фрагменты и блоки пород нижележащего разреза.

Грифонно-сальзовая активность (sleeping stage) – спокойное перманентное выделение умеренных количеств газа, воды и обводненной глинистых масс малыми постройками (грифонами и сальзами). Большую часть времени грязевые вулканы пребывают именно в этой стадии активности.

Катастрофические извержения (стадия пароксизма/eruptive stage) – сильные извержения грязевых вулканов, носящие взрывной характер. В ходе таких извержений за короткие промежутки времени (длительностью от нескольких минут до часов, редко – нескольких дней) на поверхность перемещаются гигантские объемы обводненных осадков, а в атмосферу на высоту до 1 км поднимаются газовые фонтаны, которые при самовозгорании становятся газовыми факелами. Выдавливание значительных объемов тугопластичных глинистых масс может длиться до нескольких недель.

Термин *диагенез* используется в данной работе согласно зарубежной литературе, посвященной осадочной геологии. Под диагенезом глинистых осадков подразумеваются процессы их преобразования, которые начинаются с момента захоронения материала и заканчиваются на рубеже нижнего порога метаморфизма (T ~ 300-350°C) [Weaver, 1990; Huggett, 2005; Galán, Ferrel 2013]. Согласно терминологии, обычно используемой в отечественной литературе по седиментологии, характеризуемые в диссертации процессы преобразования осадка отвечают стадиям диагенеза (T ~ 25°C) и раннего-среднего катагенеза (T до 150°C) [Baccoeвич и др., 1983; Япаскурт, 1991, 2008].

Аутигенные минералы – это минералы, образование которых происходило *in situ* в материнском осадке на различных стадиях его накопления и преобразования.

Грязевулканические минералы – минералы, рост которых происходил при участии и в равновесии с грязевулканическими флюидами непосредственно в сопочной брекчии в ходе ее подъема и выброса на поверхность.

Основная часть материала, послужившего базой для данной работы, была собрана автором в ходе 9 полевых сезонов (2008-2021 гг.) на территориях Керченско-Таманской, Сахалинской и Каспийской провинций грязевого вулканизма. Исследовались также коллекции, отобранные на грязевых вулканах Илийской провинции, пирогенных комплексах Израиля и Иордании, и термическом ореоле аварийной скважины №37 (нефтегазовое месторождение Тенгиз, Казахстан). Они, как и некоторые образцы 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).

В ходе полевых работ было выполнено: обследование более 40 грязевых вулканов, GPSкартирование, документация и типизация различных грязевулканических построек различной морфологии, опробование твердых выбросов, солей и ореолов пирогенных пород, отмывка шлихов из глинистых выбросов грязевых вулканов, отбор проб газов и воды. Были определены *in situ* нестабильные параметры вод, а также выполнена газортутная съемка. Были опробованы объекты сравнения – осадки, слагающие основу твердых выбросов грязевых вулканов, воды скважин, источников, соленых озер. Получен массив аналитических данных, характеризующих все типы продуктов грязевулканической деятельности. Созданы взаимосогласованные базы изотопных, геохимических и минералогических характеристик продуктов выбросов грязевых вулканов 4-х провинций.

Суммированы характеристики макро- и микроэлементного состава пирогенных пород, их осадочных протолитов и данные о химическом составе слагающих их минералов. Эти данные, а также результаты экспериментов (прокаливание и плавление образцов пирогенных пород и пород осадочного протолита) позволили сформулировать граничные условия и построить теплофизические модели факелов в программном комплексе SigmaFlow, исходя из реальных геологических ситуаций, возникавших при огненных извержениях грязевых вулканов.

ГЛАВА З. СПЕЦИФИКА ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОД И ГАЗОВ

3.1. Грязевулканические воды: особенности макро-, микро- и изотопного состава; условия и факторы формирования

В подавляющем большинстве случаев грязевулканические воды являются продуктом диагенеза мощных толщ морских глинистых осадков и несут специфические изотопногеохимические метки, которые успешно используются для реконструкции источников вещества, питающих грязевулканические системы, и глубин расположения резервуаров [Kopf, 2002; Kopf et al., 2003; Лаврушин и др., 2019, 2021; Sokol et al., 2019a; Kikvadze et al., 2020]. В пределах аккреционных комплексов значительные количества Li и B выделяется из осадков во флюид уже на малых глубинах и потому всегда присутствуют в повышенных (относительно морской воды) концентрациях в водах грязевых вулканов. Обобщение литературных и оригинальных данных о содержаниях В и Li в водах грязевых вулканов главных провинций мира показало, что даже на этом фоне грязевулканические воды Керченского полуострова выделяются ураганными содержаниями бора, а объекты о. Сахалин – аномально высокими средними величинами концентраций лития [Лагунова, Гемп, 1978; Kopf et al., 2003; Шнюков и др., 2005; Лаврушин и др., 1996; 2003, 2021; Лаврушин, 2012; Sokol et al., 2018, 2019а, 2021]. Для грязевулканических вод этих двух регионов был выполнен комплекс гидрогеохимических и изотопных исследований – определены их микроэлементный, изотопный (δ^{18} O и δ D, а также δ^{13} C_{HCO3}-) и солевой состав [авторские данные; Kokh et al., 2015, 2021а; Оленченко и др., 2015; Sokol et al., 2019а, 2021; Лаврушин и др., 2021]. Полученные новые данные позволили выявить региональную геохимическую специфику изученных объектов и впервые установить уникальные характеристики вод грязевых вулканов о. Сахалин, связанных с зоной субдукции, отличающие их от Керченско-Таманских грязевых вулканов, приуроченных к Кавказской коллизионной зоне.

3.1.1. Особенности химического и изотопного (H, O и C в HCO₃⁻) состава вод Керченско-Таманской провинции (Керченский полуостров)

Сопоставление результатов опробования грязевых вулканов, выполненного при личном участии автора 2008-2017 гг. [Kokh et al., 2015; Sokol et al., 2019а] с ранее полученными результатами наших коллег [Шнюков и др., 2005; Деяк, 2010; Киквадзе и др., 2014; Лаврушин и др, 2015; 2021; Kikvadze et al., 2020] свидетельствует, что за ~90-летний период наблюдений за этими объектами (1930-2020-е годы) основные гидрогеохимические показатели вод грязевых

вулканов Керченско-Таманского региона оставались достаточно стабильными. Замеры температуры воды были проведены в теплый, сухой сезон, когда мелкие сальзы прогревались до 26.7° С. Температура свободно изливающихся вод составляла $16-21.7^{\circ}$ С, но также, очевидно, была искажена прогревом и сопутствующим испарением из-за малого дебита источников. Воды керченских грязевых вулканов относятся к HCO₃-Cl/Na и Cl-HCO₃/Na типам, характеризуются величинами pH=7.5–9.5, обычно их минерализация составляет 10-18 г/л (однако общий диапазон гораздо шире – 4.5 до 69.0 г/л) (рис. 3.1.1; табл. 3.1.1, 3.1.2). Максимальная минерализация (35.5-69 г/л) и аномально высокие содержания Cl, Na, B и Li были зафиксированы в упаренных водах мелких бессточных водоемов, расположенных у подножья Королевской сопки и в пределах Булганакского очага. Аномально высокая минерализация вод, изливаемых нефтяными сальзами оз. Тобичек (65-69 г/л) имеет иную природу и обусловлена растворением корок морских солей. Состав вод, изливаемых грифонами оз. Тобичек (отшнурованного лимана Черного моря), уникален, они единственные в регионе несут характерные метки морской воды и резко обогащены Mg, K, SO₄ и Br (наряду с Na и Cl) (табл. 3.1.2).



Рисунок 3.1.1. Диаграмма Пайпера с составами грязевулканических вод Керченко-Таманской, Каспийской и Сахалинской провинций.

1-4 – Грязевулканические воды: 1 – Керченский полуостров, Керченско-Таманская провинция [Kokh et al., 2015; Sokol et al., 2019а; Лаврушин и др., 2021]. 2 – Таманский полуостров, Керченско-Таманская провинция [Kikvadze et al., 2020; Лаврушин и др., 2021]; 3 – Южно-Каспийская провинция [Kikvadze et al., 2020]. 4 – Южно-Сахалинский грязевый вулкан (о.Сахалин). 5 – Питьевые воды Керченского и Таманского полуостровов (скважины глубиной до 400 м) [Sokol et al., 2019а; Лаврушин и др., 2021].

Номер	Объект	Образец	Широта N	Долгота Е	Год отбора	Краткое описание места пробоотбора
Грязев	ые вулканы					
1	Владиславовский	206-17	45.155876	35.437780	2017	сальза/ Ø 20 см/ жидкая грязь
2	Арма Эли	10-15	45.182564	35.578069	2015	сальза/Ø1м/упаренная вода
3	Насырский	11-15	45.290809	35.681821	2015	сальза/ Ø 20 см/ жидкая грязь, вода и битумные коры
4-1	Королевская сопка	13-15	45.266848	35.784911	2015	соленое озеро/ 12×14 m/ обильные соляные корки и бактериальные маты
4-2	Королевская сопка	Kr-17-6-1	45.266804	35.784866	2017	соленое озеро/ 12×14 m/ обильные соляные корки и бактериальные маты
5	Борух-Оба	21-15	45.121333	35.999804	2015	мелкая газирующая сальза/ вода и жидкая грязь
6	Бурашский	16-15	45.398712	36.336109	2015	мелкая газирующая сальза / вода и жидкая грязь
7-1	Тобичек	205-17	45.153527	36.377339	2017	газирующий грифон/ высота 1.5 м / жидкая грязь
7-2	Тобичек	19-15	45.153579	36.377368	2015	газирующий грифон/ высота 1.5 м / жидкая грязь
7-3	Тобичек	205-1-17	45.153393	36.378508	2017	грязь, нефтяные пленки, битумные коры и бактериальные маты
7-4	Тобичек	19-1-15	45.153405	36.378520	2015	газирующая сальза / вода, жидкая грязь, нефтяные пленки, битумные коры и бактериальные маты
8-1	Большой Тархан	7-15	45.440499	36.438072	2015	главный источник/ 80×120 см, глубина 50 см / илистое дно; травертиновые стенки
8-2	Большой Тархан	204-17	45.440458	36.438094	2017	главный источник/ 80×120 см, глубина 50 см / илистое дно; травертиновые стенки
8-3	Большой Тархан	204-1-17	45.440701	36.437739	2017	сальза / Ø 1.5 м/ вода и жидкая грязь
8-4	Большой Тархан	204-2-17	45.440706	36.437546	2017	сальза / Ø 60 см/ вода и жидкая грязь
8-5	Большой Тархан	204-3-17	45.440812	36.437954	2017	сальза / Ø 40 см/ вода и жидкая грязь
8-6	Большой Тархан	8-15	45.424660	36.464380	2015	главный источник/ 80×120 см, глубина 50 см / илистое дно; травертиновые стенки
8-7	Большой Тархан	Tp-1-W	45.440458	36.438094	2012	главный источник/ 80×120 см, глубина 50 см / илистое дно; травертиновые стенки
8-8	Большой Тархан	Tp-2-1-W	45.440701	36.437739	2012	сальза / Ø 1.5 м/ вода и жидкая грязь
9-1	Солдатско-Слободской	17-15	45.328983	36.450390	2015	сальза / Ø 30 см вода и жидкая грязь
9-2	Солдатско-Слободской	SS-17-1-6	45.329207	36.450946	2017	сальза / Ø 30 см/ вода и жидкая грязь
9-3	Солдатско-Слободской	SS-17-3-4	45.329207	36.450946	2017	сальза / Ø 30 см/ вода и жидкая грязь
10	Булганакский очаг					
10-1	Сопка Тищенко	Tish-17-5-9	45.426056	36.473694	2017	газирующий грифон / высота ~ 1 м, Ø 5-6 м; кратер (~ 0.4 м)/ жидкая грязь
10-2	Сопка Андрусова	203-17	45.426673	36.477517	2017	сателлитный газирующий грифон / жидкая грязь основной конус/ высота 5-7 м: Ø
10-3	Сопка Андрусова	4-15	45.426704	36.477574	2015	~300 м у основания; ~150 м на вершине; кратер ~50 м/ вязкая грязь
10-4	Центральное озеро	201-1-17	45.422943	36.477616	2017	газирующее озеро/ Ø 30-50 м/ вода и обводненная грязь
10-5	Центральное озеро	201-17	45.422998	36.477758	2017	сальза / Ø 30 см/
10-6	Центральное озеро	B-17-4-5	45.423500	36.479056	2017	пересыхающий поток у газирующего озера
10-7	Сопка Павлова	5-15	45.425899	36.478852	2015	сальза / Ø 15 м/ малодебитный поток воды
10-8	Сопка Павлова	12-BK-01	45.425889	36.478806	2012	газирующее озеро/ мелкое; 8×7 м/ жидкая грязь
10-9	Сопка Обручева	12-OB-1-W	45.419639	36.479917	2012	травертиновый источник на вершине сопки
10-10	Сопка Обручева	12-OB-2-W	45.419472	36.480611	2012	пересыхающие лужи у подножья сопки/ бактериальные маты
10-11	Сопка Вернадского	B-17-5-1	45.424917	36.480722	2017	газирующее озеро/ 8×7 м/ жидкая грязь; обильные бактериальные маты и соляные корки

Таблица 3.1.1. Характеристика точек отбора грязевулканических и скважинных вод (Керченско-Таманская провинция, Керченский полуостров)

Номер	Объект	Образец	Широта N	Долгота Е	Год	Краткое описание места пробоотбора
				, ,	отоора	$\frac{1}{10000000000000000000000000000000000$
10-12	Сопка Ольденбургского	202-5-17	45.424704	36.485447	2017	Грязь
10-13	Сопка Ольденбургского	3-15	45.424549	36.485453	2015	газирующая сальза / Ø 60 см/ жидкая грязь
10-14	Сопка Ольденбургского	202-2-17	45.424556	36.485477	2017	газирующая сальза / Ø 3 м/ жидкая грязь
10-15	Сопка Ольденбургского	202-3-17	45.424671	36.485536	2017	газирующая сальза / Ø 60 см/ жидкая грязь
10-16	Сопка Ольденбургского	202-1-17	45.424514	36.485539	2017	сальза / Ø 50 см/ микробиальные маты
10-17	Сопка Ольденбургского	202-4-17	45.424589	36.485628	2017	сальза / Ø 50 см/ микробиальные маты
11-1	Еникальский	E-17-4-4	45.377930	36.617920	2017	сальза / Ø 20 см
11-2	Еникальский	208-17	45.377993	36.618391	2017	газирующая сальза / Ø 1 м
11-3	Еникальский	9-15	45.377953	36.618516	2015	сальза / Ø 20 см
11-4	Еникальский	208-1-17	45.378377	36.619699	2017	газирующая сальза, 120м на ЮВ от главного поля/ активная газовая эмиссия
11-5	Еникальский	9-2-15	45.379238	36.619914	2015	газирующая сальза, 180 м на В от главного поля/ Ø 3-4 m / активная газовая эмиссия, малодебитный источник
12	Таманские объекты					
Скважи	ины					
13	Войково		45.376667	36.430833	2017	скважина питьевой воды, Керченский п-ов/глубина 400 м
14	Темрюк		45.329580	37.275607	2017	скважина питьевой воды / Таманский п- ов
Солянь	ле озера					
15	Чокрак		45.458889	36.296111		Керченский п-ов

Таблица 3.1.1 (окончание)

прови	пцил	<u> </u>													
N⁰	pН	Eh	TDS	Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba	Li	В	Br	Cl	HCO ₃ -	SO4 ²⁻
		mV							мг/л						
1	7.7	н.и.	11789	3803	25.4	34.5	67.8	2.32	0.80	1.80	20.0	56.8	6028	1830	< 0.5
2	8.4	-34	12359	3914	29.0	36.7	39.2	1.29	0.33	1.32	73.0	49.6	5886	2440	14.2
3	7.9	-121	15267	5057	31.7	70.8	67.8	2.13	0.91	0.96	14.0	79.7	7446	2562	31.8
4-1	7.9	-30	35441	10928	214	188	198	26.9	12.3	24.4	981	41.0	21205	2684	23.1
4-2	8.0	65	42556	16949	260	246	188	30.3	12.1	35.8	1105	51.0	21985	2928	<0.5
5	8.9	-94	14019	4184	14.1	10.2	6.1	0.99	0.27	1.25	316	11.4	1773	7808	224
6	8.0	255	10934	3216	34.1	52.0	44.7	1.60	0.82	0.76	227	23.4	5815	1708	64.4
7-1	7.9	н.и.	14117	4529	40.5	42.9	23.6	1.92	0.67	0.97	19.0	86.2	5319	4148	14.1
7-2	8.0	-145	14997	4348	66.6	52.1	32.5	2.04	0.86	0.88	18.0	77.0	6170	4270	58.2
7-3	7.6	н.и.	64916	22860	582	1669	87.5	15.3	0.51	1.45	32.0	211	35708	3660	350
7-4	7.5	н.и.	69175	17002	558	1585	141	14.7	0.44	1.29	25.0	190	41346	5978	2565
8-1	н.и.	н.и.	-	4328	136	54.0	177	4.05	3.82	3.06	429	15.6	н.а.	н.а. 4 27 0	1.94
8-2 8-2	7.8 7.9	н.и.	13000	5937	110	51.4	21.9	2.71	2.28	3.53	431	18.0	4609	4270	<0.5
8-3	7.8 7.6	н.и.	10054	5076 2622	139	59.4 56.6	93.3	3.46	3.20 4.52	4.41	400	18.2	5319 4255	5368 4270	<0.5
0-4 9 5	7.0 9.1	н.и.	12337	5569	162	50.0	210	4.49	4.55	5.55 1.91	409 502	10.2	4233	4270 5400	<0.5
8-6	0.1 8 /	н.и.	24467	5508 7541	105	164.0	28.5	1.62	0.60	4.04 2.30	582	25.5 30.6	7446	9150	<0.5 31.8
8-7	0.4 7 7	-147 ци	13163	4512	95.0	41.0	22.0	3 70	3.90	2.39	288	50.0	7440 4268	4026	<0.5
8-8	79	ни	13913	4503	100	43.0	165	2.90	3.10	2.30	430	n/d	4200	4020	<0.5
9-1	83	-115	9454	2283	13.1	21.4	20.3	1.00	0.48	0.34	23.0	42.2	4184	2928	<0.5 4 17
9-2	8.1	-65	10048	3072	9.2	12.6	4.4	0.46	0.17	0.13	31.0	56.7	3900	3050	<0.5
9-3	8.0	н.и.	9895	2881	11.7	21.2	6.90	0.65	0.28	0.23	27.0	49.3	3900	3050	24.2
10-1	7.7	-270	-	7836	56.4	164	31.9	2.08	0.17	1.88	904	41.5	н.а.	н.а.	1998
10-2	8.0	н.и.	13582	4112	31.9	27.0	48.7	2.41	1.21	2.49	488	18.8	3368	5978	16.0
10-3	7.8	-38	13899	4376	44.5	28.5	56.1	2.43	1.38	2.65	485	17.1	3758	5612	23.7
10-4	8.4	77	69066	6187	74.2	25.8	25.2	3.25	1.52	7.24	907	27.9	55141	7564	49.0
10-5	8.3	55	38025	12291	119	11.2	9.6	1.87	1.44	8.21	1636	58.6	12552	12932	110
10-6	9.5	64	20235	6465	41.5	7.90	10.7	0.35	0.04	1.73	806	27.7	6028	6344	1338
10-7	7.4	-58	13615	4336	85.3	35.7	55.6	3.78	2.02	3.17	464	16.1	3830	5246	26.9
10-8	9.1	н.и.	39708	12200	116	41.0	28.0	2.10	0.63	3.70	1180	н.а.	9938	17385	<0.5
10-9	8.0	н.и.	14235	4264	62.0	57.0	93.0	2.00	0.94	1.50	305	н.а.	3354	6405	< 0.5
10-10	9.2	н.и.	35689	9256	122.0	72.0	12.0	0.17	0.15	2.40	600	н.а.	6707	19520	<0.5
10-11	8.7	99	24808	7498	111.4	84.1	19.1	1.70	0.44	4.83	930	70.0	6666	10370	58.7
10-12	8.1	н.и.	12508	3682	59.3	34.8	50.6	9.76	2.31	2.46	418	16.9	3191	5490	< 0.5
10-13	8.1	-53	-	3907	78.8	33.7	52.1	9.46	2.57	2.17	416	15.7	н.а.	н.а.	4.38
10-14	8.2	-61	13478	4097	65.8	35.4	55.9	11.3	2.74	2.76	433	17.3	3368	5856	< 0.5
10-15	8.0	72	13052	3855	64.3	35.8	50.2	10.1	2.58	2.62	413	16.8	3191	5856	< 0.5
10-16	8.1	61	17417	5306	45.1	22.8	13.6	5.97	1.06	3.26	656	22.0	5319	6710	< 0.5
10-17	8.0	67	18685	6218	80.9	37.2	18.8	7.26	1.21	4.06	644	29.0	4964	7320	46.6
11-1	7.7	-165	9271	4282	9.1	25.2	5.6	0.31	0.09	0.20	308	22.4	2836	1830	284
11-2	8.2	н.и.	10547	3111	8.4	51.0	10.5	0.51	0.14	0.16	304	26.1	3120	3904	342
11-3	8.2	-150	-	3368	13.5	60.2	21.1	0.65	0.12	0.16	316	23.4	3475	н.а.	667
11-4	8.2	87	9810	2578	28.7	110	28.2	1.86	0.47	0.76	162	13.1	2659	3904	501
11-5	7.5	97	11253	2982	44.6	25.7	54.5	2.49	1.12	1.24	333	10.5	1433	6710	2.6
12	8.0	-99.8	14763	4048	39.1	58.9	103	3.98	1.58	1.84	212	33.7	6201	4016	298

Таблица 3.1.2. Химический состав грязевулканических и скважинных вод (Керченско-Таманская провинция)

Таблица 3.1.2 (окончание)

N⁰	pН	Eh	TDS	Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba	Li	В	Br	Cl	HCO3 ⁻	SO4 ²⁻
		mV	_						мг/л						
13	7.4	-63	774	85.7	1.43	19.2	61.2	0.79	0.14	0.011	0.37	0.35	234	370	2.36
14	7.5	-38	874	209	7.16	110	132	10.9	0.04	0.061	1.17	1.53	78	305	32.7

Номера объектов соответствуют таковым в табл. 3.1.1; н.а. = не анализировалось; н.и. = не измерялось; TDS = минерализация (total dissolved solids).

Для наглядности при характеристике грязевулканических вод удобно использовать отношение величины концентрации элемента в грязевулканической (MV, mud volcano) воде [С_{элемент}]_{МУ} к таковой в морской (SW, sea water) воде [С_{элемент}]_{SW}. Концентрации ионов в морской воде приведены по данным работы [Bruland, Lohan, 2003]. В большинстве проб грязевулканических вод Керченского полуострова, не искаженных процессами испарения, концентрация Cl существенно ниже, чем в морской воде, и меняется от 1400 до 7400 мг/л (среднее 4600 мг/л). В водах Булганакского очага, Большого Тархана и Солдатско-Слободского вулкана отношение [Cl]_{MV}/[Cl]_{SW} варьирует от 0.21 до 0.39; а в пробах воды малых грязевых вулканов Еникальского и Борух-Оба оно снижается до 0.08-0.16 (рис. 3.1.2). В упаренных водах Королевской сопки концентрация хлора поднимается до 22000 мг/л, а в водах Центрального Озера достигает абсолютного регионального максимума – 55100 мг/л. В упаренных водах отношение [Cl]_{MV}/[Cl]_{SW} возрастает до 0.5-1.1, достигая величины 2.9 в единственной пробе из Центрального Озера. Третьим объектом с аномально высокими содержаниями Cl (36000-41000 мг/л; [Cl]_{MV}/[Cl]_{SW} = 1.9-2.2) являются нефтяные сальзы, расположенные у кромки сульфатногалитовой соляной корки, покрывающей поверхность отшнурованного морского лимана соленого озера Тобичек. Именно в сальзах Тобичека были зафиксированы максимальные концентрации $(SO_4)^{2-}$ (до ~2500 мг/л; $[SO_4]_{MV}/[SO_4]_{SW} = 0.95$) и Br (190-211 мг/л; $[Br]_{MV}/[Br]_{SW} =$ 2.9-3.3). На иных объектах только в пробах с Сопки Тищенко были обнаружены близкие содержания (SO₄)²⁻ (~2000 мг/л). Здесь глинистая сопочная брекчия пропитана порошковатым FeS₂ и ощущается выраженный запах H₂S, что позволяет связать присутствие повышенного количества сульфат-иона в водах с окислением сероводорода. Bce изученные грязевулканические воды Керченского полуострова содержат HCO₃ (от 1700 до ~19500 мг/л), отношение HCO₃/Cl в них варьирует от 0.06 до 2.73. Их главным катионом неизменно является Na^+ при резко подчиненной роли Ca^{2+} и Mg^+ (табл. 3.1.2; рис. 3.1.1).

В сравнении с морской водой, грязевулканические воды всех объектов Керченского полуострова отличает резкое обогащение В, Li, Hg и As (рис. 3.1.1, табл. 3.1.3). Наиболее резко оно проявлено в водах, которые изливают крупные грязевулканические постройки с глубокими уровнями заложения питающих их резервуаров (1.5-2.5 км). Воды с максимальным уровнем

концентрирования В, Li, и Hg изливают постройки крупнейшего в регионе Булганакского очага [Kokh et al., 2015; Sokol et al., 2019а; Лаврушин и др., 2021].



Рисунок 3.1.2. Мультиэлементные спектры относительно бедных бором (малые грязевые вулканы, верхний спектр) и обогащенных бором (крупные грязевые вулканы, нижний спектр) грязевулканических вод Керченско-Таманской провинции, нормированные на состав морской воды. Для сравнения приведен состав питьевой скважинной воды этого региона. Состав морской воды по [Bruland, Lohan, 2003]

					Таманский п-ов						
	Круг	іные грязевые	вулканы		Малые гр	язевые вулкан	Крупные грязевые вулканы	Скважины			
-	БГО	Большой Тархан	Королевская сопка	Владисла- вовский	Солдатско- Слободской	Насырский	Еникаль- ский	Тобичек	·	Войковская	Темрюк
_	n=15	n=8	n=2	n=1	n=3	n=1	n=5	n=4	n=21	n=1	n=1
Li	20	18	199	10	1	5	3	5	10	0.06	0.3
Na	0.6	0.5	1	0.4	0.3	0.5	0.3	0.4	0.4	0.01	0.02
Κ	0.2	0.3	0.6	0.07	0.03	0.08	0.05	0.1	0.1	0.004	0.02
Rb	0.2	2	1.5	0.05	0.01	0.04	0.03	0.08	0.2	0.003	0.01
Ca	0.09	0.3	0.4	0.2	0.02	0.2	0.05	0.06	0.2	0.1	0.3
Mg	0.03	0.05	0.2	0.03	0.01	0.05	0.04	0.04	0.05	0.01	0.09
Sr	0.6	0.4	4	0.3	0.09	0.3	0.2	0.3	0.5	0.1	1
Ba	99	189	814	53	21	61	26	51	105	10	3
Zn	209	70	328	264	128	—	93	47	51	24	178
Mn	10	106	16	12	4	17	26	4	61	102	7
В	148	105	232	4	6	3	63	4	47	0.08	0.3
Si	10	4	6	3	2	2	4	1	4	3	6
As	45	19	—	8	31	7	4	6	12	6	25
S	0.02	0.01	0.01		0.01	0.01	0.1	0.01	0.1	0.02	0.1
Mo	0.9	0.4	0.3	0.2	0.7	0.5	5	0.4	4	0.2	0.2
Cl	0.5	0.3	1		0.2	0.4	0.1	0.3	0.2		
Br	0.4	0.3	0.7	0.8	0.7	1	0.3	1	0.5	0.01	0.02

Таблица 3.1.3. Коэффициенты накопления (K_{EF}) микро- и макроэлементов в водах грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции и в питьевых скважинных водах региона относительно морской воды [Bruland, Lohan, 2003]

Примечания: n = количество анализов; БГО – Булганакский грязевулканический очаг; K_{EF} = [C]_{обр.}/[C]_{морская вода}; водозаборные скважины: Войковская – п. Войково, Керченский полуостров, Темрюк – г. Темрюк, Таманский полуостров.

Бор. Воды грязевых вулканов Керченского полуострова лидируют как по среднему, так и по максимальному содержанию бора среди грязевулканических вод мира (рис. 3.1.3). Диапазон вариаций концентрации в них бора составляет 2 порядка (от 14 до 1640 мг/л; среднее 470 мг/л; $[B]_{MV}/[B]_{SW} = 3.0-354$). Для сравнения, скважинные воды региона содержат всего 0.37 мг/л В $([B]_{MV}/[B]_{SW} = 0.08)$ (рис. 3.1.2). Воды абсолютного большинства малых грязевых вулканов, характеризующиеся невысокой общей минерализацией (9.5-15 г/л), наименее богаты бором (14-73 мг/л; $[B]_{MV}/[B]_{SW} = 3.0-15.8$). Только один из них – Еникальский изливает воды с концентрацией бора 162-316 мг/л и величиной отношения $[B]_{MV}/[B]_{SW} = 35-72$. Резко обогащены бором проточные воды (составы которых не искажены испарением) многочисленных сальз и грифонов Булганакского очага (305-930 мг/л B; $[B]_{MV}/[B]_{SW} = 90-202$) и Большого Тархана (288-619 мг/л B; $[B]_{MV}/[B]_{SW} = 63-134$). Его содержания достигают максимума в упаренных водах озера, расположенного у подножья Королевской сопки (980-1105 мг/л; $[B]_{MV}/[B]_{SW} = 213-240$), а также в упаренных водах Булганакского очага (1180-1636 мг/л; $[B]_{MV}/[B]_{SW} = 256-355$). Следует отметить, что оба объекта обследовались в сентябре после длительного сухого сезона.

Содержания бора в водах разных сальз одного и того же вулкана иногда отличаются на ~ 200 ppm и более, и могут испытывать колебания в зависимости от текущей активности. Отношения [Cl]/[B] колеблются в пределах от 4 до 1680. Для наиболее активных вулканов Булганакской группы эти величины самые низкие ([Cl]/[B] = 7-16), что отражает максимальную степень обогащения этих Cl-HCO₃/Na вод бором. Для вод крупных грязевых вулканов Керченского полуострова также была выявлена отчетливая положительная корреляция между содержаниями бора и HCO₃⁻ (рис. 3.1.4). В сухом и жарком климате Керченского полуострова также вод (HCO₃-Cl/Na и Cl-HCO₃/Na типов) завершается кристаллизацией боратов Na и Ca наряду с галитом, нортупитом и троной (см. Главу 5).

Литий. Грязевулканические воды региона характеризуются отношением [Li]_{MV}/[Li]_{SW} >1 (за единственным исключением Солдатско-Слободского вулкана). Воды малых грязевых вулканов содержат 0.13-1.84 мг/л Li ([Li]_{MV}/[Li]_{SW} = 0.7-10). Среди проточных грязевулканических вод лидируют сальзы и грифоны Булганака и Большого Тархана, которые близки по содержаниям Li (1.5-4.84 мг/л Li; [Li]_{MV}/[Li]_{SW} = 9.6-26.9). Аналогично бору, максимальные количества Li накапливаются в сильно упаренных грязевулканических водах Королевской сопки (24.4-35.8 мг/л; [Li]_{MV}/[Li]_{SW} = 135.6-199.9) и Булганакского очага (7.24-8.21 мг/л; [Li]_{MV}/[Li]_{SW} = 40.2-45.6). Однако литий в этом случае не образует собственных минеральных фаз.



Рисунок 3.1.3. Содержание бора и лития в грязевулканических водах различных регионов. Черные кружки – средние содержания; линии – диапазон концентраций. Серая заливка – диапазон содержания бора в водах Na/Cl-типа, необходимого для кристаллизации улексита в современных боратных месторождениях типа плая и саларах [Warren, 2010]. ¹источники магматогенной природы; ²Каспийский и Шемаха-Гобустанский регионы; ³Куринский и Среднекуринский регионы; ⁴грязевый вулкан.



Рисунок 3.1.4. Соотношение между значениями расчетных (T_{Mg/Li}) температур формирования солевого состава воды, концентрацией бора и (HCO₃)⁻ и долей дегидратационной воды в грязевулканических водах Керченско-Таманской области.

Ртуть. Валовые содержания ртути (THg, total Hg) в керченских грязевулканических водах широко варьируют (табл. 3.1.4). При этом корреляции между pH воды, ее температурой и концентрациями THg выявлено не было. Содержания THg в водах Булганакского очага варьируют на два порядка. Максимальная концентрация THg (1240 нг/л) была зафиксированы в наиболее упаренных водах пересыхающих водотоков. В слегка упаренных водах небольших сальз и грифонов с низким дебитом и ограниченным либо отсутствующим выделением газа содержания THg составили 160-840 нг/л (~380 нг/л в среднем, n=8). В водах интенсивно газирующих сальз и грифонов со значительным дебитом валовые содержания ртути THg ниже предела ее обнаружения (табл. 3.1.4). На Солдатско-Слободском вулкане воды двух неглубоких негазирующих сальз с низким дебитом характеризуются умеренными концентрациями THg (79 и 220 нг/л). В сильно упаренных водах бессточного озера у подножья Королевской сопки было обнаружено до 100 нг/л THg.

Образец	Грязевый вулкан	T, ℃	pН	THg, нг/л	Cl, мг/л
	Булганакский очаг				
B-17-4-5	Центральное озеро	24.0	9.5	1240	6028
B-17-5-1	Сопка Вернадского	21.3	8.7	440	6666
B-17-3-3	Центральное озеро	21.0	8.3	680	12500
201-1-17	Центральное озеро	21.1	8.4	<20	55141
201-17	Центральное озеро	21.0	8.3	160	12552
Tish-17-5-9	Сопка Тищенко	20.3	7.7	170	н.а.
203-17	Сопка Андрусова	17.0	8.0	<20	3368
202-3-17	Сопка Ольденбургского	19.7	8.0	840	3190
202-1-17	Сопка Ольденбургского	21.1	8.1	230	5319
202-2-17	Сопка Ольденбургского	19.7	8.2	<20	3368
202-5-17	Сопка Ольденбургского	19.4	8.1	340	3191
202-4-17	Сопка Ольденбургского	20.1	8.0	190	4964
SS-17-1-6	Солдатско-Слободской	22.9	8.1	79	3900
SS-17-3-4	Солдатско-Слободской	23.7	8.0	220	3900
Kr-17-6-1	Королевская Сопка	22.7	8.0	100	21985

Таблица 3.1.4. Содержания ртути в грязевулканических водах Керченского полуострова

Полные данные по характеристике вод приведены в таблицах 3.1.2 и 3.1.5

Изотопы Н, О и С. Воды керченских грязевых вулканов имеют необычный изотопный состав водорода и кислорода ($\delta D = -44.4...-4.0 \%$, $\delta^{18}O = -1.0...+14.5 \%$ VSMOW, соответственно) (рис. 3.1.5, табл. 3.1.5). Устойчиво высокие значения $\delta^{18}O$ (> +10 ‰) отличают воды Булганакского очага, Большого Тархана, Борух-Обы, и Королевской сопки. Сильно

упаренные воды Королевской Сопки аномально обогащены D ($\delta D = -4.0 \%$ VSMOW). Воды большинства малых грязевых вулканов с неглубокими корнями заложения характеризуются более низкими величинами δ^{18} O. В водах грязевых вулканов Тобичек и Насырский значения δ^{18} O близки к таковому в морской воде (-0.1...+1.0 % VSMOW и 0.8 ‰ VSMOW, соответственно). Значения δ^{18} O в водах грязевых вулканов Бурашского, Арма-Эли и Солдатско-Слободского варьируют в диапазоне +3.6...+6.1 ‰ VSMOW. Для большинства грязевых вулканов Керченского полуострова величины δ^{18} O, замеренные в разных сальзах и грифонах в разное время, достаточно близки.

В грязевулканических водах на Керченском полуострове растворенный неорганический углерод (dissolved inorganic carbon, DIC) преимущественно присутствует в форме иона HCO₃⁻ и обогащен тяжелым изотопом ¹³C. Общий диапазон значений $\delta^{13}C_{HCO3-}$ составляет +7 до +39 ‰ VPDB; больше половин значений $\delta^{13}C_{DIC}$ укладывается в диапазон от +9 до +22 ‰ VPDB (табл. 3.1.5) [Лаврушин и др., 2022], тогда как в скважинных водах полуострова $\delta^{13}C_{HCO3-}$ составляет (– 3 ‰ VPDB).



Рисунок 3.1.5. Изотопный состав вод, изливаемых грязевыми вулканами Керченского полуострова в сравнении с метеорными водами региона и средним составом грязевулканических вод Таманского полуострова на диаграмме в координатах δ^{18} O- δ D (модифицированная диаграмма [Chelnokov et al, 2018]).

Черная точка – состав дегидратационной воды зоны субдукции [Giggenbach, 1995]; заштрихованный прямоугольник – диапазон составов дегидратационной воды [Reyes et al., 2010]. Нумерация опробованных объектов и данные по изотопному составу грязевулканических вод соответствуют таковым в Таблицах 3.1.1 и 3.1.5. Также привлечены данные [Ершов, Левин, 2016]. Таким образом, состав грязевулканических вод Керченско-Таманской провинции отличают: (1) пониженная минерализация в сравнении с морской водой (8-20 г/л); (2) разбавление относительно морской воды обеднение Na, K, Rb, Ca, Mg, Sr, S, Cl и Br в 0.01-0.7 раз; (3) обогащение ¹⁸О и изотопно-тяжелой (HCO₃)⁻; (4) повышенное отношение Na/Cl; (5) резкое обогащение Li, B и Hg относительно морской воды, которое составляет 5-50-крат – для малых и 10-500-крат – для крупных построек (рис. 3.1.2, табл. 3.1.3).

N₂	Объект	Образец	$\delta^{18}O$	δD	$\delta^{13}C_{DIC}$	Доля дегидратаци- онной воды	Т⁰С	Ттемпература флюидоге- нерации
			(VSMC	DW), ‰	(VPDB), ‰	%		Mg/Li (°C)
1	Владиславовский гр.влк.	206-17	н.а. н.а.		н.а.	н.а.	н.и.	95
2	Арма Эли гр.влк.	10-15	6.1	-22.0	н.а.	40.4	19.6	86
3	Насырский гр.влк.	11-15	0.8	-25.0	н.а.	19.2	23.9	70
4-1	Королевская сопка	13-15	13.8	-4.0	н.а.	71.2	14.8	149
4-2	Королевская сопка	Kr-17-6-1	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	22.7	157
5	Борух-Оба гр.влк.	21-15	11.2	-14.2	н.а.	60.8	н.и.	101
6	Бурашский гр.влк.	16-15	3.6	-19.0	н.а.	30.4	23.0	68
7-1	Тобичек гр.влк.	205-17	1.0	-25.3	21.0	20.0	н.и.	76
7-2	Тобичек гр.влк.	19-15	0.1	-29.0	н.а.	16.4	20.5	72
7-3	Тобичек гр.влк.	205-1-17	0.7	-29.0	20.8	18.8	н.и.	45
7-4	Тобичек гр.влк.	19-1-15	-0.1	-30.0	н.а.	15.6	н.и.	43
8-1	Большой Тархан гр.влк.	7-15	13.5	-21.0	н.а.	70.0	н.и.	103
8-2	Большой Тархан гр.влк.	204-17	14.0	-21.7	11.7	72.0	н.и.	108
8-3	Большой Тархан гр.влк.	204-1-17	10.2	-16.0	11.6	56.8	н.и.	112
8-4	Большой Тархан гр.влк.	204-2-17	14.5	-22.4	11.2	74.0	н.и.	105
8-5	Большой Тархан гр.влк.	204-3-17	12.6	-11.1	13.7	66.4	н.и.	114
8-6	Большой Тархан гр.влк.	8-15	8.8	-14	н.а.	н.а.	24.0	82
8-7	Большой Тархан гр.влк.	Tp-1-W	13.0	н.а.	12.5	н.а.	18.0	н.а.
8-8	Большой Тархан гр.влк.	Tp-2-1-W	12.0	н.а.	12.5	н.а.	23.0	н.а.
9-1	Солдатско-Слободской гр.влк.	17-15	4.3	-23.0	н.а.	33.2	24.5	60
9-2	Солдатско-Слободской гр.влк.	ss-17-1-6	5.6	-24.3	17.1	38.4	22.9	46
9-3	Солдатско-Слободской гр.влк.	ss-17-3-4	5.5	-28.7	20.4	38.0	23.7	52
10-1	Сопка Тищенко	Tish-17-5-9	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	20.3	76
10-2	Сопка Андрусова	203-17	13.5	-23.8	10.7	70.0	17.0	107
10-3	Сопка Андрусова	4-15	13.0	-23.0	н.а.	68.0	16.1	108
10-4	Центральное озеро	201-1-17	11.0	-14.6	13.6	60.0	21.1	141
10-5	Центральное озеро	201-17	4.2	-23.6	16.5	33.0	н.и.	160
10-6	Центральное озеро	B-17-4-5	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.и.	114
10-7	Сопка Павлова	5-15	13.3	-22.0	н.а.	69.2	21.2	110
10-8	Сопка Павлова	12-BK-01	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.и.	112
10-9	Сопка Обручева	12-OB-1-W	11.3	н.а.	н.а.	н.а.	24.0	83
10-10	Сопка Обручева	12-OB-2-W	11.4	н.а.	н.а.	н.а.	26.0	93
10-11	Сопка Вернадского	B-17-5-1	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	21.3	110
10-12	Сопка Ольденбургского	202-5-17	12.8	-22.1	13.1	67.2	19.4	103
10-13	Сопка Ольденбургского	3-15	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	19.0	100
10-14	Сопка Ольденбургского	202-2-17	12.5	-20.0	11.0	66.0	19.7	106
10-15	Сопка Ольденбургского	202-3-17	11.8	-22.5	12.8	63.2	19.7	104
10-16	Сопка Ольденбургского	202-1-17	10.8	-20.2	10.0	59.2	21.1	117
10-17	Сопка Ольденбургского	202-4-17	9.0	-19.0	12.8	52.0	20.1	117
11-1	Еникаьский гр.влк.	E-17-4-4	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	26.3	48
11-2	Еникаьский гр.влк.	208-17	11.2	-23.5	16.4	60.8	н.и.	36
11-3	Еникаьский гр.влк.	9-15	0.4	-23.0	н.а.	17.6	26.7	34
11-4	Еникаьский гр.влк.	208-1-17	-1.0	-44.4	13.1	12.0	26.0	60
11-5	Еникаьский гр.влк.	9-2-15	12.8	-30.0	н.а.	67.2	21.5	89

Таблица 3.1.5. Изотопный состав кислорода и водорода грязевулканических и скважинных вод Керченско-Таманской провинции и температуры флюидогенерации (T_{Mg/Li})

N⁰	Объект	Образец	δ18Ο	δD	δ ¹³ Cdic	Доля дегидратаци- онной воды	Т⁰С изм.	Температура флюидоге- нерации
12	Таманские гр.влк.	-	4.2	-26.1	20.4	30.3	23.3	72
13	Скважина Войково	-	-10.6	н.а.	-3.0	н.а.	12.3	н.а.
14	Скважина Темрюк	-	-14.4	н.а.	-14.2	н.а.	17.4	н.а.
			T	1		ъ		

Таблица 3.1.5 (окончание)

н.а. = не анализировалось; н.и. = не измерялось. Температуры флюидогенерации рассчитаны по Mg/Li геотермометру, согласно методике [Kharaka, Mariner, 1989]. DIC= растверенный неорганический углерод

3.1.2. Геотермические условия и глубины формирования грязевулканических вод Керченско-Таманской провинции

Подавляющее большинство Cl-HCO₃/Na и HCO₃-Cl/Na грязевулканических вод Керченского полуострова обогащены тяжелыми изотопами ¹⁸O и D (табл. 3.1.5). Эти особенности свидетельствует в пользу разбавления исходной морской воды Майкопского бассейна седиментации, захороненной с иловым осадком, изотопно-тяжелыми дегидратационными водами, выделяющимися в ходе диагенеза и трансформации смектита в иллит ($\delta^{18}O = +13...+17$ ‰, $\delta^2H = -25...-20$ ‰) [Giggenbach, 1995; Dählmann, de Lange, 2003; Chelnokov et al., 2018]. Согласно диаграмме $\delta^{18}O$ - δ D (рис. 3.1.5), их доля в составе грязевулканических вод возрастает в ряду: Еникальский вулкан (12-18 %) \rightarrow Тобичекский и Насырский (~ 16-19 %) \rightarrow Солдатско-Слободской (33-38 %) \rightarrow Булганакский очаг и Большой Тархан (52-74 %) [Sokol et al., 2019а; Лаврушин и др., 2021]. Таким образом, нами впервые было убедительно обосновано, что вклад дегидратационной воды в состав МV вод отчетливо растет с ростом глубины расположения резервуаров, питающих грязевые вулканы (рис. 3.1.5).

формирования грязевулканических Пластовые температуры вод Керченского полуострова были рассчитаны с использованием Mg-Li геотермометра [Kharaka, Mariner, 1989]. Для крупных грязевых вулканов пластовые температуры достигают максимальных для этого региона величин: $T_{Mg/Li} = 110^{\circ}C$ (среднее, n = 17) – для объектов Булганакского очага и $T_{Mg/Li} =$ 104°С (среднее, n = 4) – для Большого Тархана (табл. 3.1.5). С учетом величины геотермического градиента в этом районе (30-35°С/км) [Смыслов, 1977; Науменко, Науменко, 2008], глубина формирования грязевулканических флюидов составляет Н_{Мg/Li}=2.5-3.5 км и отвечает уровню залегания осадков среднего Майкопа [Шнюков и др., 2005]. Для малых грязевых вулканов расчетные величины пластовых температур значительно ниже и составляют T_{Mg/Li} = 53°C (среднее, n = 3) – для Солдатско-Слободского и Еникальского вулканов и $T_{Mg/Li} = 59^{\circ}C$ (среднее, n = 4) – для Тобического грязевого вулкана. Величина Н_{Мg/Li} в данном случае составляет 1.6-1.8 км, что соответствует интервалу залегания верхнемайкопских осадков. Оценки глубин заложения корней грязевых вулканов Керченского полуострова, полученные на основании MgLi геотермометрии [Sokol et al., 2019a], целиком согласуются с результатами литостратиграфического анализа (включая минералогический анализ шлиховой фракции, отмытой из грязевулканических выбросов) [Девятиярова и др., 2018; Sokol et al., 2018] (см. Главу 4). Для грязевых вулканов Тамани средний вклад изотопно-тяжелой воды оценивается в ~ 30 %. По данным [Лаврушин и др., 2021], диапазон значений Т_{Мg/Li} формирования грязевулканических вод варьирует от 22 до 134°C; при этом большинство значений укладывается в интервал 40 до 134° С, при средней величине $T_{Mg/Li} = 91 \pm 25^{\circ}$ С (n = 34). Максимальными пластовые температуры были реконструированы для вод крупных грязевых вулканов Гладковского (130°С) и Шуго (134°С). Глубины расположения грязевулканических резервуаров, с учетом регионального геотермального градиента 40°С/км составляют 1.0-3.4 км [Kikvadze et al., 2020; Лаврушин и др., 2021]. На Таманском полуострове в этом интервале глубин также залегают глинистые толщи майкопской серии.

Для вод грязевых вулканов Керченского полуострова впервые удалось установить статистически значимые корреляционные связи ($r^2 \sim 0.7$) между температурами флюидогенерации ($T_{Mg/Li}$), долей изотопно-тяжелой дегидратационной воды и концентрацией бора (рис. 3.1.4). В высокотемпературных водах ($T_{Mg/Li} > 100^{\circ}$ C) вклад изотопно-тяжелой дегидратационной воды составляет не менее 55 %, а содержание бора превышает 450 мг/л (рис. 3.1.5). Эти данные позволяют сделать вывод, что рост содержания бора как в глинистых выбросах (см. Главу 4), так и в грязевулканических водах контролирует реакция иллитизации смектитов, полнота протекания которой с глубиной растет [Sokol et al., 2019а].

Еще одной геохимической особенностью, требующей отдельного рассмотрения, является постоянное присутствие в водах, изливаемых керченскими грязевыми вулканами, изотопнотяжелой углекислоты ($\delta^{13}C_{HCO3-}$ = +7 до +39 ‰ VPDB). Это тем более необычно, поскольку питьевые скважинные воды региона характеризуются величиной $\delta^{13}C_{HCO3-} = -3.0...-14.0$ ‰ VPDB. Интервал пластовых температур, в котором идет формирования грязевулканических вод Керченского полуострова (Т_{Мg/Li} = 40-110°С), позволил В.Ю. Лаврушину с соавторами [2022] связать генезис HCO_3^{-} , обогащенной ¹³C, с процессом анаэробной микробиальной деградации углеводородных залежей, вторичной метаногенерацией и сопряженным с ней образованием изотопно-тяжелого CO₂ (δ^{13} C = +2...+25 ‰ PDB). Согласно замерам, выполненным непосредственно в скважинах, для вторичной метаногенерации оптимален температурный диапазон 30-70°С [Milkov, 2011]. В рассматриваемом нами регионе существенный вклад процессов вторичной микробиальной деградации углеводородов В формировании грязевулканических газо-водных флюидов подтверждает и изотопный состав углерода метана. В газах ряда грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции помимо микробиального

(первичного) и термогенного CH₄ был также обнаружен и биодеградационный (вторичный) метан, доля которого может приближаться к 100 % [Лаврушин и др., 2022]. По мере погружения осадка и роста давления все больше изотопно-тяжелого CO₂ растворялось в поровых водах с образованием иона (HCO₃)[–], наследующего обогащение ¹³C. Финальной стадией этого процесса является кристаллизация из грязевулканических вод (Cl-HCO₃/Na и HCO₃-Cl/Na типов) ряда вулканов Керченского полуострова травертинов с уникальными изотопными характеристиками CaCO₃, нигде более в мире пока не отмеченными [Kokh et al., 2015]. Подробно воды травертиновых источников охаракетризованы в Главе 5.

Рост концентрации (HCO₃)⁻ в водах глубоких грязевулканических резервуаров повышает их химическую агрессивность и выщелачивающую способность по отношению к горным породам. С этим процессом можно связать нарастающее с глубиной обогащение грязевулканических вод региона не только В, но также Li, Ba, As и Na. Погружение и прогрев осадочных толщ стимулировали протекание нескольких параллельных физико-химических превращений, главными из которых являются иллитизация смектитов

смектит +
$$Al^{3+} + K^+ \rightarrow иллит + Si^{4+} + Fe^{2+} + Na^+ + Mg^{2+}$$

(запись реакции по [Huggett, 2005]), (2)

углекислотное выщелачивание бора из обменного комплекса глин и его сорбция-десорбция. Каждая из этих реакций характеризуется индивидуальным коэффициентом распределения вышеназванных микроэлементов между сосуществующим твердыми фазами и поровым флюидом. Этим, в частности, можно объяснить несколько «размытые» корреляционные зависимости ($r^2 \sim 0.7$; n = 35) между содержаниями в грязевулканических водах бора и (HCO₃)⁻ (рис. 3.1.4).

На основании полученных гидрогеохимических и изотопных характеристик воды, изливаемые большинством керченских грязевых вулканов, могут быть квалифицировать как зрелые седиментационные. Их состав был сформирован под влиянием нескольких процессов.

1) Прогрессивная иллитизация смектитов, сопряженная с диагенезом майкопских глинистых осадков, сопровождается высвобождением дегидратационных вод низкой минерализации, обогащенных ¹⁸О. Этот же процесс интенсифицирует переход в раствор бора, изначально сорбированного смектитами, а также вызывает ограниченный переход в раствор структурно-связанного Li, замещающего в смектитах Mg (Li⁺ \rightarrow Mg²⁺ + \Box).

2) Эволюция органического вещества в диагенезе (включая процессы вторичной метаногенерации) приводит к обогащению флюидов CO₂ и (HCO₃)⁻ с изотопно-тяжелым углеродом.

3) Обогащение поровых вод Na⁺ в ходе иллитизации смектитов и его дальнейшее взаимодействие с растворенной углекислотой приводит к формированию вод HCO₃-Cl/Na-типа с высоким [Na]/[Cl] отношением. Средняя величина [Na]/[Cl] в грязевулканических водах Керченского полуострова составляет 1.52 (n = 41). Для сравнения, [Na]/[Cl] отношение в морской воде равно 0.85.

3.1.3. Особенности химического и изотопного (H, O и C в HCO₃⁻) состава вод Южно-Сахалинского и Пугачевского грязевых вулканов (о. Сахалин)

Изотопные и химические показатели вод Южно-Сахалинского (ЮСГВ) и Пугачевского грязевых вулканов за период систематических наблюдений (2008-2020 гг.) демонстрируют устойчивое постоянство во времени и укладываются в достаточно узкие диапазоны вариаций отдельных параметров [авторские данные; Chelnokov et al., 2018; Ершов и др., 2011; Ершов, Никитенко, 2017; Никитенко, Ершов, 2020; Sokol et al., 2021]. Воды ЮСГВ относятся к НСО3-Сl/Na-Mg типу с резким преобладанием (НСО3)⁻ иона и обладают низкой соленостью, что типично для этого класса вод в Тихоокеанском активном поясе. Вариации состава внутри характерных диапазонов главным образом обусловлены их разбавлением атмосферными осадками [Chelnokov et al., 2018; Ершов, Никитенко, 2017; Никитенко, Ершов, 2020]. По результатам наблюдений 2018 г., сальзы с активным газовыделением (дебит газа 7.1-20.8 мл/сек) изливают восстановленные воды (Eh_{среднее} = -66.2) с рН 7.5-8.3 (рН=7.6 в среднем). От некоторых сальз исходит запах сероводорода H₂S. Минерализация вод не превышает 15 г/л (в NaCl-эквиваленте) и сопоставима с таковой Синегорской скважины термальных As вод (~11 г/л) [Chelnokov et al., 2018].

Наряду с обогащением бором (198-375 мг/л; [B]_{MV}/[B]_{SW} = 44-55) и Li (3.1-6.2 мг/л; [Li]_{MV}/[Li]_{SW} = 27-38) относительно морской воды, обычного для грязевулканических вод (рис. 3.1.3) [Sokol et al., 2019а], воды ЮСГВ обладают рядом специфических микроэлементных особенностей (табл. 3.1.6, 3.1.7). Они постоянно обогащены Ba (6600 мкг/л, n = 29; [Ba]_{MV}/[Ba]_{SW} = 190-690), As (40 мкг/л, n = 29; [As]_{MV}/[As]_{SW} = 11.6-81.4) и Sb (1.8 мкг/л; [Sb]_{MV}/[Sb]_{SW} = 4-16) (рис. 3.1.7). Каждая третья проба грязевулканических вод также обогащена Zn (32-83 мкг/л; [Zn]_{MV}/[Zn]_{SW} до 200). Содержания Pb (0.012 мкг/л в среднем; предел обнаружения – 0.0009 мкг/л) заметно ниже. Концентрация Cu <20 мкг/л. Воды расположенной неподалеку Синегорской скважины резко обогащены Zn (82 мкг/л; [Zn]_{MV}/[Zn]_{SW} = 275) и Cu ([Cu]_{MV}/[Cu]_{SW} = 65), умерено – Li ([Li]_{MV}/[Li]_{SW} = 2) и B ([B]_{MV}/[B]_{SW} = 9), а также (единственные из изученных вод региона) – Sr (в 4 раза) и Ca (в 2 раза). Обогащение вод неглубоких резервуаров цинком и медью можно считать региональной спецификой, поскольку разнообразные по солевому составу метеогенные воды южной части о. Сахалин также достоверно обогащены этими металлами: [Zn]_{MV}/[Zn]_{SW} = 114-273 и [Cu]_{MV}/[Cu]_{SW} = 8.5-12.

Минерализация HCO₃-Cl/Na вод Пугачевского грязевого вулкана варьирует от 3.0 до 8.0 г/л в NaCl-эквиваленте, вследствие их постоянного значительного разбавления дождевыми водами. Для них характерны более высокие Cl⁻/HCO₃⁻ отношения [Chelnokov et al., 2018; Никитенко и др., 2018; Никитенко, Ершов, 2020]. В минимально разбавленных дождями образцах вод Пугачевского грязевого вулкана нами были обнаружены повышенные содержания всех вышеназванных микроэлементов(в мкг/л): As (141-206), Sb (3.35-8.16; [Sb]_{MV}/[Sb]_{SW} = 53), Zn (71.1-95.7), а также Pb (0.9-12.0) и Ge (2.3-4.2).

Ртуть. В водах Пугачевского грязевого вулкана, отобранных в 2018 г., содержание Hg достигает 0.14-0.50 мкг/л ($x_{cp.} = 0.33$; n = 4), а в водах ЮСГВ – 0.10-0.64 мкг/л ($x_{cp.} = 0.41$; n = 9). Умеренные содержания Hg характерны и для метеогенных вод обследованной территории: p. Макаровка (вблизи Пугачевского грязевого вулкана) – 0.22 мкг/л; ручей и родник, дренирующие ЮСГВ, – 0.41 мкг/л и 0.37 мкг/л Hg, соответственно; дождь (Южно-Сахалинск, 09.10.2018) – 0.06 мкг/л. Высокие содержания Hg (0.64-0.74 мкг/л) были обнаружены в мышьяковистых водах Синегорской скважины, а аномально высокие ее количества (0.81 мкг/л) – в дождевой воде тайфуна Джебу (05.09.2018).



Рисунок 3.1.7. Мультиэлементные спектры вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана, нормированные на состав морской воды [Whitfield, Turner, 1987].

проба		2020-Ch-9	2020-Ch-3	2020-Ch-27	2020-Ch-41	2020-Ch-32	среднее	МИН	макс
Дата отбора		13.06.2020	30.05.2020	28.07.2020	25.08.2020	11.08.2020			
pН		8.0	7.4	8.2	7.9	7.5	7.6	5.7	8.2
Eh	mV	199	193	149	76	141	158.5	63.0	219.0
Т	°C	10.8	12.3	14.7	16.9	9.9	13.1	9.6	19.8
Li	мг/л	5.7	6.1	6.1	5.6	5.8	5.5	3.1	6.2
Na	мг/л	6278	6723	6551	6247	6325	6051	3884	6783
Κ	мг/л	80	67	98	83	82	74	52	103
Ca	мг/л	65	106	22	50	136	84	22	155
Mg	мг/л	254	267	211	233	226	224	104	274
Cl	мг/л	4145	4342	4311	4179	4208	3997	2635	4364
Br	мг/л	3.6	3.3	3.8	3.4	4.3	3.4	2.1	4.5
\mathbf{SO}_4	мг/л	11.9	5.0	12.2	31.4	6.8	38.3	1.0	282.1
HCO ₃	мг/л	10707	12400	10982	10783	11226	10721	6131	12537
CO ₃	мг/л	240	0	450	165	0	42	0	450
В	мг/л	342	375	327	344	334	319	198	375
Si	мг/л	6.1	3.7	4.2	5.6	5.6	5.0	2.4	8.1
Zn	мкг/л	39.6	83.3	0.0	332	191	75.2	0.0	332.2
As	мкг/л	29.2	72.4	122	24.0	18.8	36.9	0.0	122.2
Ba	мкг/л	8054	8191	4401	5439	4944	6045	393	10450
Pb	мкг/л	8.7	12.8	11.3	11.8	27.6	13.0	8.7	27.6
Sb	нг/л	3507	966	1481	1803	508	1594	325	3507
Cs	нг/л	6087	2195	4472	4317	2816	3007	1072	6553
Bi	нг/л	150	84.8	<53	<53	<53	53.3	<93	387
U	нг/л	752	445	671	1093	408	801	219	2299
Mo	нг/л	16205	16890	18345	18483	10206	15644	<404	30245
Sn	нг/л	1085	1050	1080	<741	1299	658	<741	1768
$\delta^{13}C$	(VPDB), ‰	6.4	8.1	7.0	-	-	7.2	6.4	8.6
$\delta^{18}O$	(VSMOW), ‰	5.6	7.5	6.9	-	-	5.6	1.8	7.5
δD	(VSMOW), ‰	-16	-12	-14	-	-	-17.7	-30.0	-10.0

Таблица 3.1.6. Химический состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (представительные анализы и среднее значение)

объект		Южно-Сах	алинский гряз	вевый вулкан		Пугачевский гр. вулк.	Синегорская скважина	ручей	родник	Тайфун Джебу
образец	US-18-1- 1w	US-18-2- 1w	US-18-3- 2w	US-18-4- 2w	US-18-5- 2w	РБ-18-1-1w	SG-18-1-1w	US-18-7- 1w	US-18-8- 1w	MK-18-1
Li	6.59	6.87	6.63	4.79	6.37	0.92	0.42	0.027	0.005	0.010
Na	6461	6306	5208	5635	6228	1221	3118	64.8	17.2	22.4
Κ	87.6	112	112	76.2	87.3	15.9	9.0	6.820	0.326	7.189
Rb	0.08	0.12	0.14	0.07	0.10	0.008	0.007	0.005	0.0002	0.009
Cs	0.0033	0.0066	0.0072	0.0032	0.0050	0.0002	0.0003	0.000086	0.000005	0.000029
Ca	113	116	63.1	124	110	13.1	901	30.372	19.301	27.949
Mg	264	216	145	214	273	9.92	5	19.0	4.5	1.63
Sr	3.89	3.92	2.38	4.93	4.07	1.59	28.2	0.26	0.10	0.08
Si	4.75	5.82	4.63	4.95	4.98	2.47	< 0.1	3.321	9.806	2.710
Ba	9.16	8.06	2.88	10.6	7.87	0.063	8.47	0.062	0.002	0.033
Al	< 0.004	0.063	< 0.004	< 0.004	0.200	1.16	0.136	0.014	0.003	0.018
V	0.005	0.005	0.010	0.005	0.008	0.004	< 0.003	0.000	0.001	0.003
Mn	0.016	0.022	0.035	0.019	0.024	0.006	0.11	0.009	0.000	0.007
Fe	1.91	1.48	< 0.144	1.77	0.38	0.29	< 0.144	0.058	0.013	0.025
Ni	< 0.01	0.022	0.057	< 0.01	0.022	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Cu	< 0.023	< 0.023	< 0.023	< 0.023	0.245	< 0.023	0.019	< 0.023	< 0.023	< 0.023
Zn	< 0.035	0.048	< 0.035	< 0.035	0.059	0.049	0.082	0.034	0.048	0.082
Pb	0.001	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.001	0.0002	0.0001	0.0002
Mo	0.016	0.021	0.019	0.011	0.018	0.12	0.003	0.0006	0.0007	0.0029
В	264	251	203	253	258	117	41.4	1.78	0.30	0.090
As	0.038	0.138	0.024	0.038	0.020	< 0.004	< 0.004	< 0.004	< 0.004	< 0.004
Sb	0.0008	0.0016	0.0024	0.0009	0.0030	0.0102	0.0002	0.0002	0.0001	0.0003
Br	7.26	7.55	7.12	6.94	6.98	1.74	15.5	0.16	0.06	0.10
Hg	0.0005	0.0001	0.00059	0.0005	0.00048	0.00026	0.00074	0.00041	0.00037	0.00081

Таблица 3.1.7. Микроэлементный состав вод Южно-Сахалинского и Пугачевского грязевых вулканов в сравнении с водами Синегорский скважины, поверхностными водами региона и атмосферными осадками (мг/л). Опробование произведено в 2018 году

Изотопы Н, О и С. Значения δ^{18} О и δ^{2} Н в водах ЮСГВ меняются от +6.4 до +8.8 ‰ и от -24 до -17 ‰, соответственно, а в водах Пугачевского MV – от +5.3 до +6.0 ‰ и от -29 до -28 ‰ (рис. 3.1.8). В целом воды сахалинских MV сильно утяжелены по кислороду, чем резко отличаются от пресных поверхностных вод. Это позволяет оценить в ~ 40 % вклад в их состав дегидратационной воды. Величины δ^{13} С в HCO₃⁻ из водах ЮСГВ варьируют от +6.1 до +7.0 ‰, а в водах Пугачевского вулкана – от +2.4 до +3.4 ‰. В пределах одного объекта разница между значениями δ^{13} С в HCO₃⁻ и CO₂ газовой фазы близка к постоянной и составляет в среднем 10-11 ‰ (см. п. 3.2.1).



Рисунок 3.1.8. Изотопный состав вод, изливаемых Пугачевским и Южно-Сахалинским грязевыми вулканами (о. Сахалин) в сравнении с метеорными водами региона и грязевулканическими водами Керченско-Таманской провинции на диаграмме в координатах δ¹⁸О-δD (модифицированная диаграмма [Chelnokov et al, 2018]). Черная точка – состав дегидратационной воды зоны субдукции [Giggenbach, 1995].

Черная точка – состав дегидратационной воды зоны суодукции [Giggenbach, 1995]. Заштрихованный прямоугольник – диапазон составов дегидратационной воды [Reyes et al., 2010]. Составы вод Керченско-Таманской провинции по [Sokol et al., 2019а]

3.1.4. Геотермические условия, глубины формирования и источники вещества грязевулканических вод о. Сахалин

Оценки пластовых температур формирования грязевулканических вод ($T_{Mg/Li}$), изливаемых многочисленными газирующими сальзами и грифонами Южно-Сахалинского грязевого вулкана и единичными грифонами Пугачевского вулкана укладываются в очень узкий диапазон значений: $T_{Mg/Li} = 93-111^{\circ}$ С и $T_{Mg/Li} = 102-107^{\circ}$ С, соответственно. Учитывая локальный геотермический градиент (45° С/км), можно заключить, что эти пространственно разобщенные грязевые вулканы изливают воды, состав которых был сформирован в узком интервале глубин –

2-2.5 км. Эти глубины отвечают уровню расположения верхнемеловых песчано-глинистые пород быковской свиты, материал которой преобладает в выбросах обоих вулканов. В составе твердых грязевулканических выбросов также постоянно присутствуют верхнемеловые песчаники красноярковской свиты и погребенные под ними в зоне Тымь-Поронайского надвига углистые песчаники и туфогенные (вулканогенно-осадочные) породы третичного возраста [Мельников и др., 2008; Sokol et al., 2021].

Воды Южно-Сахалинского гр. вулкана принадлежат к HCO₃-Cl-Na-Mg типу, резко обеднены (SO₄)-ионом и обогащены Ва (3 порядка в обоих случаях) относительно морской воды (рис. 3.1.7) [Ершов, Никитенко, 2017; Никитенко, Ершов, 2020]. Согласно выполненным оценкам, они лидируют по среднему содержанию Li среди грязевулканических вод мира (0.90-9.40 мг/л; X_{ср}. = 6.23 мг/л; n = 147) (рис. 3.1.3), обогащены Cs, As, и Sb и имеют отношение B/Li ~ 45, что в 2-4 ниже, чем в грязевулканических водах Тринидада [Martin et al., 1996; Dia et al., 1999; Kopf, Deyhle, 2002; Kopf, 2002], Тайваня [Gieskes et al., 1992; You et al., 2004] и Керчи [Sokol et al., 2019а]. Избирательное обогащение этих вод Li и Cs (на фоне умеренных для грязевулканических систем содержаний В и пониженных относительно морской воды концентраций Na), позволяет предполагать, что на состав вод, изливаемых грязевыми вулканами о. Сахалин, оказал существенное влияние туфогенный материал. Эту версию подтверждает обилие в тяжелой фракции выбросов двуглавых кристаллов циркона, Cl-F-апатита и рутила без следов истирания/переноса (см. Главу 4).

Еще одной яркой особенностью вод, циркулирующих в зоне Тымь-Поронайского надвига, является их обогащение халькофильными элементами. Все они обогащены цинком, термальные воды наряду с Zn также содержат As и Cu, а грязевулканические воды – As, Sb и, реже, Pb. Характерные для острова Сахалин обильные атмосферные осадки заставляют постоянно учитывать разбавление грязевулканических вод атмосферными [Ершов, Никитенко, 2017; Никитенко, Ершов, 2020]. Эффекты разбавления наиболее отчетливо проявлены для малоактивных грифонов, где на фоне падения концентраций HCO₃, Cl, Br, Na, K, Mg, Ca, Li, As удалось обнаружить рост содержаний Pb и Sb, и особенно (SO₄)-иона, количество которого увеличивается на 1-1.5 порядка в сравнении с водой активно газирующих сальз, которая разбавлена минимально. Обогащение разбавленных грязевулканических вод элементами, входящими в состав обильных в сопочной брекчии Pb-Sb сульфосолей (см. Главу 4), может указывать на длительное взаимодействие в зоне гипергенеза этих минерализованных вод и нестойких к окислению минералов. Вероятнее всего, процесс окислительного растворения сульфосолей реализуется в близповерхностных промежуточных камерах грязевых вулканов. Посредством малоглубинного сейсмического зондирования под Южно-Сахалинским грязевым вулканом такая камера была обнаружена на глубине 12-22 м [Аргентов и др., 2001].

Содержания Hg в грязевулканических водах о. Сахалин умеренные, что закономерно, учитывая преимущественное нахождение Hg в сопочной брекчии в форме сульфидов, обладающих низкой растворимостью. Аномальное обогащение ртутью (0.81 мкг/л Hg) было нами обнаружено только в дождевой воде тайфуна Джебу (05.09.2018), пришедшего на о. Сахалин со стороны Японских островов через акваторию Японского Моря, где в атмосфере существуют области устойчивого обогащения Hg (рис. 1.2.1) [Калинчук, Астахов, 2014].

Одним из важных геологических источников ртути в атмосфере (а затем и в Мировом океане при последующем ее захоронении с морскими осадками) признана магматический активность [Ferrara et al., 2000; Nriagu, Becker, 2003; Pyle, Mather, 2003; Witt et al., 2008; Mason, 2009; Gworek et al., 2016]. В неоген-четвертичное время для о. Сахалин и его водных систем источником поступления атмосферной Hg могли быть вулканы Японских и Курильских островов. Их сильные извержения могли стать причиной эпизодического резкого повышения концентрации Нд в атмосфере на близлежащих территориях [Калинчук, Астахов, 2014]. Однако, в позднем мелу, когда формировались осадки быковской и красноярковской свит (основного источника твердого материала грязевулканических выбросов). вулканизм активной континентальной окраины еще не был свойственен этим территориям. Содержание Нд в верхнемеловых глинистых сланцах, как это видно на примере глинистых масс, извергаемых Южно-Сахалинским грязевым вулканом, сопоставимо с верхнекоровыми значениями (см. Главу 4). Главным источником Hg в зоне влияния Тымь-Поронайского разлома, к которому приурочены оба грязевых вулкана, являются комплексы третичных вулканитов и связанное с ними оруденение (Au-Hg-Zn-Pb-Sb-As типа) [Рождественский, 1968, 1987; Верещагин и др., 1970, Верещагин, Ковтунович, 1974; Меренков, 2002].

Полученные нами результаты позволяют сформулировать следующие выводы. Воды грязевых вулканов о. Сахалин являются производными морской воды, опресненными (на 25-40 %) в процессе дегидратации слоистых силикатов. Геохимическими особенностями этих грязевулканических вод является их обогащение наряду с В, Li, Ba и As, также Zn, Cu, Cs и Sb. Выявленная специфика вод и сульфидной (Zn, Pb, Cu, As, Sb, Hg) минерализации выбросов (см. Главу 4) грязевых вулканов о. Сахалин, а также обилие CO₂ (40-70 %) в газах ЮСГВ (см. п. 3.2.1), с высокой вероятностью, отражает геохимическую специфику продуктов выбросов грязевых вулканов, связанных с зонами субдукции. Ранее обогащение As и локальное преобладание CO₂ над метаном в составе грязевулканических газов было также отмечено и для объектов,

расположенных на о. Тайвань [Kopf, 2002; You et al., 1996; Yang et al., 2004; Liu et al., 2009; Chao et al., 2010].

3.2. Грязевулканические газы: особенности макро-, микро- и изотопного состава; условия и факторы формирования

В подавляющем большинстве случаев (за исключение областей повышенной магматической активности) через грязевулканические аппараты разгружаются флюиды, являющиеся продуктами преобразований минерального и органического вещества в молодых осадочных бассейнах. Метан и СО₂ – главные компоненты грязевулканических газов – как правило являются продуктами микробиальной и термической деструкции органического вещества осадков, а их изотопные характеристики близки к таковым в газах близлежащих месторождений углеводородов. В составе грязевулканических газов всех регионов мира доминирует метан (до 99 %), при подчиненной роли CO₂ (<10 %) [Dimitrov, 2002; Kopf, 2002; Etiope, 2009; Milkov et al., 2003; Bonini et al., 2013; Feyzullayev, 2012; Mazzini, Etiope, 2017; Mazzini et al., 2021; Лаврушин и др., 2022]. Крайне редкими являются газовые струи преимущественно углекислого состава (> 50% CO₂). Чаще всего обогащенные CO₂ газы эманируют грязевые вулканы, приуроченные к аккреционным комплексам зон субдукции [Yang et al., 2004; Chao et al., 2010]. Еще более редки грязевулканические газы с высокими содержаниями тяжелых алканов, появление которых связывают с близостью нефтяных залежей. Азотные эманации (90-93 % N₂) на сегодняшний день известны лишь на одном грязевом вулкане (Homorod, Румыния) [Bacui et al., 2018].

Грязевые вулканы Керченско-Таманской провинции и о. Сахалин эманируют газы широкого диапазона составов [авторские данные; Шакиров и др., 2012; Ершов, Бондаренко, 2020; Лаврушин и др., 2022]. Их отличает максимальная контрастность как содержаний макрокомпонентов – от практически чисто метановых до углекислых струй, так и значительная вариативность количеств второстепенных (N₂, CO, O₂, легкие алканы) и примесных (Ar, He, H₂ и пр.) компонентов. Поэтому именно эти объекты выбраны как наиболее перспективные для изотопно-геохимических исследований, включающих хромато-массдетальных спектрометрические определения микрокомпонентного состава газовой фазы и оценку масштабов транспорта микроэлементов в составе грязевулканических газов. Полученный массив данных дает возможность установить геохимические особенности, присущие грязевулканическим флюидам обследованных территорий, и реконструировать процессы, ответственные за генерацию главных газовых компонентов.

3.2.1. Углеводородные и углекислые струи на грязевых вулканах Керченско-Таманской провинции и о. Сахалин

Макрокомпонентный состав. В составе грязевулканических газов Керченско-Таманской провинции доминируют CH₄ и CO₂, суммарная доля которых в подавляющем большинстве случаев достигает 91.2-99.8 % [Лаврушин и др., 2022]. На Таманском полуострове в составе газовых струй преобладает метан – его доля в 33 из 58 проб составляет более 90% и только изредка снижается до 72-80% (рис. 3.2.1, 3.2.2). В составе газов подавляющего большинства грязевых вулканов доля CO₂ редко превышает 10%. На единичных объектах (грязевые вулканы Карабетова Гора, Семигорский и Кучугурский) эпизодически было зафиксировано до 17-27% CO₂. Содержание азота в 2/3 проб не превышает 3% и только на отдельных грязевых вулканах из числа обследованных (Борух-Оба, гора Гнилая, Семигорский, Поливадина) достигает 5-12 %.

Газы грязевых вулканов Керченского полуострова отличает систематически более высокое (в сравнении со среднестатистическим по миру [Ершов, Бондаренко, 2020] и с Таманью [Лаврушин и др., 2022]) содержание CO_2 – почти в половине изученных проб его доля выше 10 % (рис. 3.2.2). Здесь же располагаются и объекты, эманирующие постоянно или эпизодически газы с аномально высоким (от 37 до 80 %) содержанием CO_2 – грязевые вулканы Большой Тархан, Королевская Сопка, Еникальский, Сопка Павлова, Центральное озеро. Содержание метана в обогащенных углекислотой газах падает до 19-89 %, а содержание N₂ не превышает 2 %. В преимущественно метановых струях (90-97 % CH₄) содержание азота варьирует в пределах 0.5-3.9 %.

На о. Сахалин в составе газов Южно-Сахалинского и Пугачевского грязевых вулканов суммарная доля CO₂ и CH₄ составляет 95-99 %, при этом газы этих объектов контрастны по соотношению главных компонентов. Уникален состав газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана. По результатам опробования 2020 года в них преобладает CO₂ (51-73 %), а доля CH₄ снижается до 25-47 %. Количества N₂, как правило, составляют 1-3 %, и только в единичных пробах возрастает до 5-7% (табл. 3.2.1). Согласно наблюдениям последних 15 лет, состав газов, разгружающихся через Южно-Сахалинский грязевый вулкан, достаточно стабилен [Ершов и др., 2011; Шакиров и др., 2012; Ершов, Бондаренко, 2020]. На Пугачевском грязевом вулкане доминирует CH₄ (52-85 %), однако доля CO₂ и здесь достаточно высока – до 38 % [Шакиров и др., 2012; Сорочинская и др., 2009; Челноков и др., 2015; Никитенко и др., 2018].


Рисунок 3.2.1. Вариации концентраций CO₂ и CH₄ в газах грязевых вулканов Керченского и Таманского полуостровов [Лаврушин и др., 2022] и о. Сахалин (таблица 3.2.1).



Рисунок 3.2.2. Содержание CO₂ и CH₄ в газах грязевых вулканов Керченского (53 пробы) и Таманского (58 проб) полуостровов [Лаврушин и др., 2022].

Образец	Ю-20-9	Ю-20-5	Ю-20-1	Ю-20-10	среднее n=45	МИН	макс
Дата отбора	30.06.2020	30.05.2020	11.08.2020	28.07.2020			
CO_2	61.91	49.25	57.82	73.01	58.43	44.33	73.01
CH_4	34.61	47.63	39.05	25.61	38.58	24.43	51.02
N_2	2.66	2.64	2.22	1.13	2.40	1.05	7.38
O_2	0.78	0.43	0.39	0.22	0.48	0.14	2.14
Ar	0.030	0.019	0.032	0.017	0.032	0.003	0.114
He	0.004	0.022	0.423	0.011	0.059	0.003	0.435
H_2	н.о.	н.о.	0.06	н.о.	0.018	н.о.	0.106
CO	0.002	0.001	0.003	0.001	0.002	0.000	0.003
δ ¹³ C, ‰ PDB							
CH_4	-30.0	-29.8	-30.0	-29.6	-29.8	-30.4	-27.6
CO_2	-4.6	-5.1	-4.1	-4.2	-4.3	-5.2	-2.8
C_2H_6	-22.1	-21.7	-19.7	-18.8	-21.1	-23.9	-18.6

Таблица 3.2.1. Химические (в %) и изотопные характеристики газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана (представительные анализы и среднее значение)

н.о. – компонент не обнаружен.

Изотопный состав углерода в СН4 и СО2. Метан из грязевулканических газов Таманского полуострова отличает максимальная вариативность величин $\delta^{13}C_{CH4}$ (-72.5...-30.0 ‰, среднее значение = -48.5 ‰, n = 46) (рис. 3.2.3) [Лаврушин и др., 2022]. В 34 пробах из 46 величины $\delta^{13}C_{CH4}$ попадают в диапазон -60.0...-40.0 ‰. В грязевулканических газах объектов Керченского полуострова диапазон величин $\delta^{13}C_{CH4}$ значительно уже и составляет -58.3...-36.4 ‰ (среднее значение -43.1 ‰, n = 50). Чаще всего (39 проб из 50) величины $\delta^{13}C_{CH4}$ не выходят за пределы диапазона -47...-36 ‰, характерного для термогенного метана.

Величины $\delta^{13}C_{CO2}$ в газах грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции широко варьируют: $\delta^{13}C_{CO2} = -22.1...+18.4$ ‰ (среднее +0.2 ‰, n=32) для Тамани и $\delta^{13}C_{CO2} = -29.0...+14.4$ ‰ (среднее -4.5 ‰, n=50) для Керчи. Для газов этого региона характерно регулярное присутствие изотопно-тяжелой CO₂ ($\delta^{13}C_{CO2} > +1$ ‰) – на Таманском п-ве такими характеристиками обладает половина проб ($\delta^{13}C_{CO2} = +3.2...+18.4$ ‰); на Керченском п-ве – 1/5 проб ($\delta^{13}C_{CO2} = +2.9...+14.4$ ‰).

Эпизодические наблюдения последних 40 лет показали, что изотопный состав грязевулканических газов, разгружающихся через Южно-Сахалинский грязевый вулкан, достаточно стабилен [Валяев и др., 1980; Ершов и др., 2011; Шакиров и др., 2012]. В пробах 2020 года значения δ¹³C_{CH4} для Южно-Сахалинского вулкана составляют –30.4...–27.6 ‰ и находятся внутри установленного ранее диапазона значений δ¹³C_{CH4} = –31.4...–22.0 ‰ (1979 – 2007 годы) [Валяев и др., 1980; Ершов и др., 2011; Шакиров и др., 2012]. Величины δ¹³C CO₂ в газах Южно-

Сахалинского вулкана (пробы 2020 года) укладываются в узкий диапазон $\delta^{13}C_{CO2} = -5.2...-2.8$ (среднее –4.3 ‰, n=45) (табл. 3.2.1, рис. 3.2.3). Наиболее тяжелый изотопный состав углерода метана $\delta^{13}C_{CH4} = -23.1...-16.8$ ‰ был определен в газах Пугачевского грязевого вулкана [Шакиров и др., 2012]. Таким образом, метан из грязевулканических газов сахалинских объектов существенно обогащен ¹³С в сравнении с грязевыми вулканами Керченско-Таманской провинции (табл. 3.2.1, рис. 3.2.3).



Рисунок 3.2.3. Изотопный состав углерода CH₄ и CO₂ грязевулканических газов Керченско-Таманской, Каспийской и Сахалинской провинций (диапазон величин δ¹³С и среднее значение). Данные по грязевым вулканам Азербайджана, Грузии и Пугачевского грязевого вулкана (ПГВ) заимствованы из работ [Лаврушин и др., 2009; Шакиров и др., 2012; Гулиев и др., 2013; Ершов, Бондаренко, 2020]. Данные по Южно-Сахалинскому грязевому вулкану (ЮСГВ) приведены согласно результатам опробования 2020 г. (Таблица 3.2.1). Данные по грязевым вулканам Керчи и Тамани – согласно [Лаврушин и др., 2022].

3.2.2. Микрокомпонентный состав газов грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции и о. Сахалин

В последние годы для генетических интерпретаций наряду с макрокомпонентным составом начинает использоваться информация о малых компонентах в составе грязевулканических газов [Bonini et al., 2013; Mazzini, Etiope, 2017]. Однако информация такого рода остается фрагментарной, а набор диагностируемых соединений крайне ограничен. Главным образом методами газовой хроматографии анализируется соотношение отдельных алканов, а в некоторых случаях определяется изотопный состав С и H в их составе [Лаврушин и др., 1996; Bonini et al., 2013; Гулиев и др., 2001, 2004, 2005; Mazzini, Etiope, 2017]. При этом нам неизвестна информация о разнообразии сложных углеводородов, органических соединений азота и сложных соединений серы, обнаруженных в составе грязевулканических газов. Хромато-масс-спектрометрические (ГХ-МС) определения состава газовой фазы грязевых вулканов Керченско-

Таманской провинции и о. Сахалин выполнены впервые и в этом отношении являются пионерскими. Главной задачей этих исследований были идентификация такого рода соединений и определение их относительных пропорций.

В 24 пробах газов из грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции и о. Сахалин в общей сложности было идентифицировано 69 соединения, количество которых составило от п·10⁻² до п·10¹ отн. % (табл. 3.2.2-3.2.7). В составе грязевулканических газов наиболее разнообразны органические соединения, среди которых преобладают алканы. Газы крупных грязевых вулканов (Карабетова Гора, Булганак (Центральное озеро и Сопка Андрусова), Большой Тархан, Сопка Королевская и Еникальский) отличаются наиболее простым их набором (вплоть до 1-компонентного – метанового, в количестве 29-84.5 %) и постоянным присутствием CO₂ (3-68 %). Прочие диагностированные алканы (C₂H₄; C₅H₁₂; C₁₇H₃₆) были отмечены здесь только в следовых количествах. Их метилированные производные обнаружены в газах Центрального Озера, Сопки Андрусова и Большого Тархана (С12-С17)). Газы Большого Тархана и Булагнакского очага содержат ограниченный набор циклических углеводородов: от 1 до 5-7. Метилированным соединением обычно является толуол. Полиароматические УВ, как правило, отсутствуют. Только газы Сопки Тищенко отличаются разнообразием таких соединений – здесь было диагностировано 6 полиароматических УВ в концентрации n·10⁻² отн. %. Из числа кислородсодержащих органических соединений в этих пробах удалось обнаружить следы легких спиртов (C_1 - C_6), кетоны (C_3 - C_6), альдегиды (C_3) и метилированный фуран (C_5H_6O).

Сложный набор алканов (8-12 соединений при содержаниях от $n \cdot 10^{-2}$ до n отн. %) был выявлен в газах шести объектов. Первую группу составили малые постройки Керченского п-ова – Насырский, Бурашский, Борух-Оба, Солдатско-Слободской, Тобичек (табл. 3.2.5). Здесь обнаружены значимые концентрации алканов C₂-C₅ (до первых отн. %) и следы тяжелых алканов (до C₁₇). В газах Горы Гнилой и Сопки Тищенко (вторая группа) были диагностированы более высокие концентрации тяжелых алканов (n отн. % и $n \cdot 10^{-1}$ отн. %, соответственно). Можно предположить, что толщи, питающие малые постройки, располагаются в интервале глубин/температур «нефтяного окна», чем и объясняется разнообразие алканов и значительные количества соединений C₂-C₃ в составе газов, образующихся на этом уровне в ходе диагенеза майкопских осадков. Уникальными по набору маркеров оказались газы Насырского грязевого вулкана, выделяющего нефть, где в общей сложности было идентифицировано 33 алкана (C₁-C₁₇), а содержания алканов C₂-C₇ достигало первых процентов. Здесь же были обнаружены 12 циклических углеводородов, сред которых преобладали метилированные производные нафтенов (8 шт.). Для газов Горы Гнилой оказался характерен иной набор маркеров: разнообразные арены (7 шт.) и полиароматические углеводороды (7 шт.). Кислородсодержащие соединения (легкие спирты, кетоны и их метилированные производные – характерные продукты биодеградации тяжелых углеводородов) присутствовали во всех пробах, но только в следовых количествах. Их наибольшее разнообразие было обнаружено в газах Горы Гнилой, Солдатско-Слободского и Тобичекского грязевых вулканов. Следы карбоновых кислот были обнаружены только в двух пробах, что доказывают отсутствие заражения проб почвенными газами даже при их отборе из струй малого дебита.

Во всех пробах метановых газов наряду с преобладающим молекулярным азотом был диагностирован метанимин (CH₃N; $n \cdot 10^{-2} \div n \cdot 10^{-1}$ отн. %), и, эпизодически, соединения C₇H₅NS и BH₄N. Следовые количества иных соединений азота были диагностированы только в единичных пробах: C₇H₁₁NS (Борух-Оба) и C₂H₈N₂ (Сопка Королевская).

Впервые в грязевулканических газах нам удалось диагностировать летучие соединения бора – BNH₄, $C_3H_9B_3O_3$, а также анионы (осколки) (B_2H_7)⁻ и (B_2O_3)⁻ (табл. 3.2.7). Боранамин BH₄N ($n \cdot 10^{-2} \div n \cdot 10^{-1}$ отн. %) выявлен в большинстве газовых проб из тех объектов, где в грязевулканических покровах присутствует боратная минерализация, – это Булганакский очаг, Королевкская Сопка, а также грязевые вулканы Еникальский, Большой Тархан и Карабетова Гора. Следовые количества соединения $C_3H_9B_3O_3$ были обнаружены в газах малых грязевых вулканов (Насырский, Бурашский, Борух-Оба), выбросы которых существенно беднее бором, а соответствующей минерализации нет (детали см. в Главе 4).

В газах керченских грязевых вулканов также были диагностированы следовые количества пяти соединений серы. Сероуглерод (CS₂) является доминирующим соединением серы в газах малых, слабо активных построек с признаками текущей биотической активности (Тобичек, Солдатско-Слободской, Борух-Оба, до п·10⁻¹ отн. %). На крупных постройках (Булганакский очаг, Большой Тархан и Королевская сопка) его содержания заметно ниже, а в газах грязевых вулканов Бурашского, Ени-Кале и Насырский количества CS₂ минимальны (n·10⁻² отн. %). В газах Насырского нефтяного вулкана помимо CS₂ были обнаружены следы COS и тиофена. Хотя припочвенные эманации сероводорода характерны для черных глин сопки Тищенко, сероводородного источника и грунтов сопки Обручева с развитыми сообществами сульфатредуцирующих бактерий [Кох и др., 2015 а], а также для сапропелей оз. Тобичек, это соединение не удалось достоверно диагностировать ни в одной из проб грязевулканических газов, взятых на объектах Керченского полуострова. В газах таманских грязевых вулканов разнообразие соединений серы меньше, однако предельные концентрации CS₂ и COS выше. Наиболее своеобразен состав газов г. Гнилой, где среди S-содержащих соединений доминируют C₇H₅NS и C₇H₁₆S₃.

В отличие от объектов Керченско-Таманской провинции разнообразие соединений, диагностированных в газах Южно-Сахалинского грязевого вулкана, минимально (табл. 3.2.6). Наряду с доминирующими CO₂ (55.3-78.3 %) и метаном (20.0-40.7 %) здесь обнаружены только примеси легких алканов (C₂-C₆; $n \cdot 10^{-1}$ отн. %), следы их метилированных производных и циклических углеводородов (C₄-C₆; $n \cdot 10^{-2}$ %); наряду с молекулярным азотом (~2 %) был диагностирован метанимин (CH₃N).

Соединения		Центральн	юе озеро	Сопка Тищенко		
		Концентрация,	Кол-во	Концентрация	Кол-во	
		(oth. %)	соединений	(oth. %)	соединений	
Углекислый газ	CO_2	28.5		7.5		
Алифатические УВ			Σ2		Σ7	
Метан	CH_4	67.9		85.0		
Алканы (прочие)	C_3H_8	-		-		
	C_4H_{10}	0.08		-		
	$C_{5}H_{12}$	-		0.29		
	$C_{11}H_{24}$ - $C_{16}H_{34}$	-		0.01-0.08	5	
	$C_{17}H_{36}$	-		0.14		
Метилированные	$C_{12}H_{26}$ -	0.03-0.1	Σ3	_		
производные алканов	$C_{17}H_{34}$	0.05-0.1	23			
Циклические УВ			$\Sigma 4$		Σ5	
Нафтены	$C_{10}H_{16}$	0.06		-		
Метилированные произв. нафтенов	$C_{7}H_{12}$	0.02		-		
Арены	$C_{8}H_{10}$	слелы		0.02		
·	C ₈ H ₉	-		0.04		
	$C_{10}H_{14}$	-		слелы		
Метилированные						
производные аренов	(толуол)	0.18		0.15		
Этилированные				0.02		
производные аренов	C_8H_{10}	-		0.02		
Полиароматические УВ			Σ1		Σ6	
	$C_{10}H_{16}$	0.06		-		
	$C_{14}H_{10}$	-		следы		
Метилированные	Cullin					
производные		-		0.01-0.02	5	
полиароматических УВ	C[311]4					
О-содержащие органическ	ие соединения		Σ2		Σ6	
Спирты	C_6H_6O	-		0.07		
Спирты метилированные	$C_{11}H_{14}O_2$	-		0.03		
	$C_{15}H_{28}O_2$	-		0.02		
Кетоны	$C_6H_{12}O$	0.03		0.11		
	C ₃ H ₆ O	-		0.03		
Метилированные	C5H6O	0.03		0.06		
производные фуранов	0,11,00	0.02		0.00		
Соединения азота и серы	N.	1.24	Σ3	0.50	$\Sigma 5$	
	IN ₂	1.24		0.79		
	CH ₃ N	0.20		2.13		
	C ₇ H ₅ NS	0.02		0.11		
	COS	-		0.14		
	CS_2	-		0.12		
02		0.07		1.10		

Таблица 3.2.2. Микрокомпонентный состав газов грязевых вулканов Центральное озеро и Сопка Тищенко (Булганакский очаг, Керченский полуостров)

Соединения		Сопка Ольде	нбургского	Сопка Анд	друсова
		Концентрация,	Кол-во	Концентрация	Кол-во
		(oth. %)	соединений	(oth. %)	соединений
Углекислый газ	CO_2	3.2		6.5	
Алифатические УВ			Σ1		Σ2
Метан	CH_4	84.9		81.0	
Метилированные производные алканов	$C_{12}H_{26}$	-		0.02	
Циклические УВ			Σ5		Σ6
Нафтены	$C_{10}H_{16}$	0.08		0.96	
Метилированные произв. нафтенов	C_7H_8	-		0.31	
Арены	C_8H_{10}	0.02		0.27	
	$C_{12}H_{14}$	-		0.20	
	C_8H_8	0.06		0.07	
Метилированные	C_7H_8	0.60		0.31	
производные аренов	(толуол)	0.00			
Этилированные производные аренов	C_8H_{10}	следы		-	
О-содержащие органическ	ие соединени	Я	Σ7		$\Sigma 4$
Спирты	C ₆ H ₆ O	0.10		-	
Альдегиды	C ₃ H ₆ O	0.07		0.05	
Альдегиды метилированные	C_4H_6O	0.02		-	
Кетоны	C ₃ H ₆ O	0.15		0.10	
	C_4H_6O	0.01		-	
	$C_6H_{12}O$	0.06		0.09	
Метилированные производные фуранов	C_5H_6O	0.11		0.06	
Соединения азота и серы			Σ5		Σ5
	N_2	3.21		2.11	
	CH ₃ N	2.38		1.13	
	C ₇ H ₅ NS	0.06		0.11	
	COS	0.31		0.14	
	CS_2	0.14		0.12	
O_2		0.07		1.00	

Таблица 3.2.3. Микрокомпонентный состав газов грязевых вулканов сопка Ольденбургского и Сопка Андрусова (Булганакский очаг, Керченский полуостров)

Соединения		Большой	Тархан	Больщой Тархан		
		(саль	<u>3a)</u>	(травертиновь	<u>ій источник)</u>	
		Концентрация,	Кол-во	Концентрация	Кол-во	
		(oth. %)	соединений	(oth. %)	соединений	
Углекислый газ	CO_2	68.0		30		
Алифатические УВ			Σ1		Σ5	
Метан	CH_4	28.5		65.7		
Алканы (прочие)	$C_{5}H_{12}$	-		0.04		
-	$C_{17}H_{36}$	-		следы		
Метилированные	$C_{16}H_{34} -$			0.02-0.03	2	
производные алканов	$C_{17}H_{36}$	-				
Циклические УВ			Σ1		Σ1	
Метилированные	C_7H_8	0.10		0.21		
производные аренов	(толуол)	0.19				
О-содержащие органическ	ие соединени	Я	Σ3		Σ3	
Спирты	CH ₄ O	следы		0.02		
Кетоны	$C_6H_{12}O$	0.03		0.03		
Метилированные	CUO	0.02		0.02		
производные фуранов	$C_5\Pi_6O$	0.02		0.05		
Соединения азота и серы			Σ5		Σ5	
	N_2	0.93		0.99		
	CH ₃ N	0.05		0.57		
	C7H5NS	следы		следы		
	COS	0.02		следы		
	CS_2	0.12		0.17		
02		0.46		0.55		

Таблица 3.2.4. Микрокомпонентный состав газов грязевого вулкана Большой Тархан (Керченский полуостров)

Соединения	боединения		лободской	Тобич	нек
		Концентрация,	Кол-во	Концентрация	Кол-во
		(oth. %)	соединений	(oth. %)	соединений
Углекислый газ	CO_2	0.98		4.70	
A muchamuraanura VD			<u><u> </u></u>		ΣΟ
Алифатические у В	CU	057	212	966	29
		6J.1 5.20		80.0	
Алканы (прочие)	C_2H_6	5.39		-	
	$C_{3}H_{8}$	0.02		0.07	
	C_4H_{10}	0.01		0.05	
	$C_{5}H_{12}$	0.75		0.05	
	$C_{6}H_{14}$	0.05		0.05	
	$C_{7}H_{16}$	0.01		следы	
	$C_{11}H_{24}$	0.03		-	
	$C_{12}H_{26}$ - $C_{15}H_{32}$	0.02-0.03	4	следы	3
Метилированные производные алканов	$C_{4}H_{10}$	0.03		0.20	
1	C_5H_{12}	-		0.03	
	C_6H_{14}	0.08		0.37	
	C7H16	0.02		0.06	
Пиклические УВ	- /10		Σ.5		Σ2
Нафтены	CuoHuc	0.18		0.08	
		0.05		0.00	
Мотицироронии на		0.05		-	
метилированные	$C_7\Pi_8$	-		0.08	
производные аренов	(толуол)				
метилированные	$C_{11}H_{10}$ -		2		
производные	$C_{13}H_{14}$	следы	3	-	
полиароматических у В			N 0		5.4
О-содержащие органическ	ие соединения		Σ8	0.11	$\Sigma 6$
Спирты	C_2H_6O	-		0.11	
	$C_4H_{10}O$	-		следы	
	C_6H_6O	следы		-	
	$C_{15}H_{26}O_2$	0.08		-	
Спирты метилированные	CH_4O	-		следы	
	$C_{15}H_{28}O_2$	0.02		-	
Альдегиды	C_3H_6O	0.02		0.03	
Кетоны	C ₃ H ₆ O	0.04		0.07	
	$C_6H_{12}O$	0.04		-	
Карбоновые кислоты	C_2H_4O	-		-	
Метилированные	C5H6O	0.07		0.11	
производные фуранов	031100	0.07		0.11	
Соединения азота и серы			Σ6		$\Sigma 6$
	N_2	1.50		0.80	
	CH ₃ N	1.07		0.58	
	C7H5NS	0.07		0.08	
	CS_2	0.56		0.22	
	COS	0.10		0.43	
	C ₆ H ₁₂ OS	0.04		-	
O ₂		0.07		1.22	

Таблица 3.2.5. Микрокомпонентный состав газов грязевых вулканов Солдатско-Слободского и Тобичека (Керченский полуостров)

Соединения		Южно-Саха грязевый	линский вулкан	Грязевый вулкан Карабетова Гора		
		Концентрация,	Кол-во	Концентрация	Кол-во	
		(oth. %)	соединений	(oth. %)	соединений	
Углекислый газ	CO_2	55.3-78.3		26.5		
<u> </u>			∇ 11		5.2	
Алифатические уВ	CII	20.0.10.7	211	5 0 2	Σ 2	
Метан	CH ₄	20.0-40.7	_	70.3		
Алканы (прочие)	$C_2H_6 - C_6H_{14}$	0.10-0.40	6	$C_2H_6 - 0.03$		
Метилированные	C_4H_{10} -	0.01-0.07	5	-		
производные алканов	$C_{6}H_{14}$	0.01 0.07	5			
Циклические УВ			$\Sigma 4$			
	C_3H_6	0.10-0.20		-		
	$C_{5}H_{10}$	0.02-0.03		-		
	$C_{6}H_{12}$	следы		-		
	$C_{7}H_{14}$	0.01-0.04		-		
Метилированные произволные УВ	$C_{7}H_{14}$	0.01-0.04	1	-		
I	C_7H_8	-		0.02	1	
О-содержащие органич	еские соединен	ия			Σ4	
Спирты						
1	CH ₄ O	-		следы		
	C_2H_6O	-		0.04		
Кетоны	C ₆ H ₁₂ O	-		0.03		
Метилированные производные фуранов	C ₅ H ₆ O	-		0.03		
Соединения азота			Σ2		Σ2	
	N_2	~2.00		1.10		
	CH ₃ N	0.30-1.20		0.80		
Соединения S	4 -		Σ1		Σ1	
. ,	CS_2	0.20-0.30		0.20		
O ₂		~0.40		-		

Таблица 3.2.6. Микрокомпонентный состав газов грязевых вулканов Южно-Сахалинский (о.Сахалин) и Карабетова Гора (Таманский полуостров)

		С	оединения	
	BH ₄ N	$(B_2H_7)^{-1}$	$(B_2O_3)^{-1}$	$C_3H_9B_3O_3$
т рязевыи вулкан	Боранамин	анион	анион	Триметилбороксин
		Концен	трация (от	н. %)
Булганакский очаг				
Сопка Андрусова	3.91	—	—	—
Центральное озеро	0.52	—	—	—
Большой Тархан	0.49	_	_	—
Сопка Павлова	0.45	_	_	—
Сопка Тищенко	_	1.23	0.01	—
Сопка Ольденбургского	_	0.91		—
Солдатско-Слободской	1.91	—	—	—
Карабетова Гора	0.81	_	-	—
Ени-Кале	0.27	—	—	—
Королевская сопка	0.16	_	_	—
Тобичек	—	3.45	_	—
Насырский	—	_	_	0.03
Бурашский	_	_	_	следы
Борух-Оба	—	_	_	следы

Таблица 3.2.7. Борсодержащие соединения в газах грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции

3.2.3. Ртутные эманации грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции

Грязевые вулканы Керченского полуострова (в частности, Королевская сопка и Булганакский очаг) известны находками киновари и повышенными концентрациями ртути в водах и твердых выбросах (см. Главу 4) [Шнюков и др., 2005; Тищенко, 2015; Kokh et al., 2021a,b]. Впервые в пределах грязевулканических проявлений этого региона нами были выполнены замеры *in situ* концентраций Hg⁰ в воздухе и сопоставлены с данными, характеризующими грязевые вулканы Таманского полуострова [Kokh et al., 2021а]. Фоновые концентрации Hg⁰ в атмосфере Керченского полуострова были определены в пределах нескольких тестовых площадках, удаленных от грязевулканических проявлении и друг от друга. Такими площадками были окрестности с. Курортное, сельхозугодья и степные участки по линии трассы Керчь – Горностаевка – Ленинское, а также парковая зона г. Керчи.

На Керченском полуострове фоновые концентрации Hg⁰ в воздухе достигают 3 нг/м³, что несколько превышает таковые в атмосфере Северного Полушария (1.5-1.7 нг/м³) [Slemr et al., 2003, 2011; Sprovieri et al., 2016]. Концентрации Hg⁰ в воздухе над грязевыми вулканами Насырский, Владиславовский, Еникальский и Тобичек не превышают фоновых (рис. 3.2.4). Локальные аномалии Hg⁰ в атмосфере (превышение фоновых значений на 1-2.5 порядка) были обнаружены на 4 грязевых вулканах: Солдатско-Слободском, Королевском, Большом Тархане и Булганакском грязевулканическом очаге.

На Королевской Сопке в устьях балок, расположенных с подветренной ее стороны, в сентябре 2017 г. было зафиксировано неустойчивое «ртутное облако» (20-55 нг/м³ Hg⁰), конфигурация которого изменялась и зависела от силы и направления ветра (рис. 3.2.5). Как показал шлиховой анализ, грунты в этих участках содержали кристаллы киновари, а концентрации Hg в шлиховых пробах составили 0.20-0.92 мкг/кг. Накопление киновари происходило в естественном шлихе, возникшем при перемыве глинистых масс временными водотоками (см. Главу 4).

В Булганакском очаге, а также на грязевых вулканах Солдатско-Слободском и Большом Тархане были выявлены пространственные закономерности в распределении областей максимальной эмиссии Hg^0 . В пределах Булганакского очага и грязевого вулкана Большой Тархан повышенные концентрации Hg^0 были обнаружены над самыми активными грифонами и сальзами, которые отличает стабильно высокое газо- и водовыделение. На грязевом вулкане Большой Тархан фоновые концентрации Hg^0 в атмосфере составляли 5-8 нг/м³. Аномалии (40-160 нг/м³ Hg⁰) были зафиксированы над активным газирующим сальзам, изливающим глинистую воду. В пределах Булганакского очага атмосферные аномалии были обнаружены над двумя

объектами – крупной и активно газирующей постройкой Центрального Озера (20-43 нг/м³) и регулярно извергающейся сопкой Андрусова (5-20 нг/м³) (рис. 3.2.5 А-Г). Над остальными, менее активными объектами Булганакского очага – сопками Тищенко, Вернадского, Павлова и Ольденбургского – значения Hg^0 в атмосфере не превышали 5 нг/м³. Устойчивая высокоградиентная атмосферная аномалия (20-520 нг/м³ Hg^0) была закартирована над сводом малого Солдатско-Слободского грязевого вулкана. Максимальные концентрации Hg^0 (200-520 нг/м³) были зафиксированы вдоль субширотной линейной зоны протяженностью 80 м, к которой приурочено большинство мелких малодебитных сальз, изливающих глинистую воду (рис. 3.2.6).

На Таманском полуострове газортутная съемка, выполненная на 5 крупных грязевых вулканах (Пекло Азовское, Бориса и Глеба, Курчанский, Ахтанизовский и Цимбалы), не выявила аномалий Hg^0 в атмосфере над этими объектами. Фоновые концентрации Hg^0 в воздухе, замеренные на мысе Каменном, пос. Темрюк и в окрестностях станиц Голубицкой и Ахтанизовской, не превышают 5 нг/м³.



Рисунок 3.2.4. Схема расположения обследованных грязевых вулканов и концентраций Hg⁰ в атмосферном воздухе над ними (Керченский полуостров).

1 – грязевые вулканы; 2 – землетрясения, инструментально зафиксированные в 2017 г.: энергетического класса 7 (а) и ≤6.4 (б) (по данным [Калинюк и др., 2018]);

3 – разломы: достоверные (а) и предполагаемые (б) (по данным [Шнюков и др., 2005; Пасынков и др., 2016; Овсюченко и др., 2017]).



Рисунок 3.2.5. Точечные атмосферная аномалии Hg⁰ (нг/м³) над объектами Булганакского грязевулканического очага (А-Г) и на грязевом вулкане Королевская Сопка (Д, Е).

A – Панорама Булганакского грязевулканического очага. Изображение Google Earth, 2017, <u>https://www.google.com/intl/ru/earth/</u>. Цифрами обозначена концентрация Hg⁰ (нг/м³) в атмосферном воздухе над соответствующими объектами.

Б – Газирующие сальзы Сопки Ольденбургского.

В – Покрытый многочисленными трещинами сухой покров сопочной брекчии вокруг Центрального озера.

Г – Сателлитный газирующий грифон на Сопке Андрусова, изливающий густую грязь.

Д – Овраги, рассекающие склоны Королевской Сопки.

Е – Бессточное озеро у подножья Королевской Сопки, окруженной соляными корами. Полевые фото 2017 г.





А – Панорама Солдатско-Слободского грязевого вулкана. Изображение Google Earth, 2012, <u>https://www.google.com/intl/ru/earth/</u>.

Б – Активная газирующая сальза на своде Солдатско-Слободского вулкана (фото 2017 г.).

С – Крупномасштабная схема аномалии Hg0 в воздухе над сводом Солдатско-Слободского грязевого вулкана, построенная по данным газортутной съемки с замерами *in situ* концентраций атомарной ртути (Hg⁰, нг/м³) с помощью портативного анализатора PA-915M. Съемка производилось по профилям (сеть 3х3 м), и в дополнительных точках.

3.2.4. Холодный газотранспортный перенос микроэлементов СО₂- и СН₄- газами грязевых вулканов Керченского п-ва и о. Сахалин

Впервые масштабов переноса микроэлементов для оценки холодными грязевулканическими газами на объектах Керченского п-ва и о. Сахалин были выполнены 28 прокачек грязевулканических газов через нейтральную загрузку по методике [Bortnikova et al., 2019] (детали см. в Главе 2). На Южно-Сахалинском грязевом вулкане было опробовано 12 грифонов и сальз с однотипным (СО2-доминирующим) составом газов. На Керченском п-ве для опробования были выбрана серия объектов с контрастным составом газов: (i) преимущественно метановые струи сопок Ольденбургского, Андрусова, Тищенко и Центрального озера (Булганакский грязевулканический очаг), а также грифон Тобичек; (іі) струи с повышенным содержанием CO₂ (Большой Тархан), а также (iii) газы нефтяных сальз, окруженные битумными корами (Тобичек) (табл. 3.2.8). Контрольные прокачки атмосферного воздуха были выполнены на удалении в сотни метров от участков прямого воздействия газовых струй (фоновые значения) (табл. 3.2.8) [Кох и др., 2021].

На всех обследованных объектах, независимо от макрокомпонентного состава газовых струй, в прокачках неизменно были обнаружены B, As, Sb и S. На этом основании данную группу элементов следует признать «сквозными» для грязевулканических газов (рис. 3.2.7). Концентрации бора в керченских пробах составляют 3.6-50.6 ppb ($X_{cv} = 24$ ppb), a As - 0.03-7.75ppb (X_{cp} = 1.66 ppb). 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 из керченских вулканов попадают в узкий диапазон 0.016-0.030 ppb. В пробах газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана этот диапазон значительно шире (0.009-0.094 ppb). Но лишь в половине проб концентрации этого элемента превышают фоновые значения, которые сами по себе достаточно высоки (0.028 ppb) и вдвое превышают таковые для Керченского полуострова (0.013 ppb). Сера была обнаружена в 2/3 проб. Ее концентрации в прокачках из керченских объектов достаточно постоянны (0.83-1.38 ppm SO₄); тогда как для проб с Южно-Сахалинского грязевого вулкана характерен широкий разброс (0.08-3.31 ppm SO₄). В газах обеих грязевулканических провинций удалось обнаружить специфичные «элементымаркеры» (рис. 3.2.8). Углекислые газы Южно-Сахалинского грязевого вулкана транспортируют Рb (0.10-1.04 ppb), Cr (0.77-9.16 ppb), Sc (0.03-0.17 ppb) и Si (0.3-1.1 ppm). Прокачки газов керченских грязевых вулканов (как метановых, так и преимущественно углекислых) обогащены Zn (1.2-9.1 ppb), Sr (0.11-1.59 ppb) и Cu (0.12-0.98 ppb).

Элемент/Комп	онент	Si*	SO4**	В	As	Zn	Pb	Cr	Cu	Sr	Cd	Sb	Sc
Предел обнару	жения	0.2	п/кол.	0.2	0.01	0.1	0.02	0.05	0.05	0.03	0.001	0.001	0.01
Единицы изме	рения	р	pm					1	ppb				
Южно-Сахали	нский гряз	вевый ву	улкан (о.Са	ахалин)									
Номер пробы	Дата												
Ю-20-1	13.06.20	0.3	1.98	1.8	0.41	нпо	0.36	0.86	нпо	нпо	нпо	0.034	нпо
Ю-20-1/01	30.06.20	0.4	0.41	5.6	0.34	нпо	0.33	1.26	нпо	нпо	0.005	0.037	0.03
Ю-20-1/02	30.06.20	нпо	нпо	1.4	0.06	нпо	0.10	нпо	нпо	нпо	0.019	0.027	нпо
Ю-20-1/03	30.06.20	нпо	1.14	1.5	0.03	нпо	0.10	нпо	нпо	нпо	0.024	0.030	нпо
Ю-20-7	13.06.20	0.3	нпо	22.1	0.53	нпо	1.04	0.77	нпо	нпо	0.042	0.094	0.03
Ю-20-8	13.06.20	0.3	нпо	3.0	0.59	нпо	0.64	0.80	нпо	нпо	0.020	0.061	0.03
Ю-20-8	25.08.20	нпо	нпо	6.7	0.16	нпо	0.29	0.81	нпо	нпо	0.004	0.009	0.03
Ю-20-8/01	22.09.20	0.6	3.31	15.8	0.76	нпо	0.32	4.59	нпо	нпо	нпо	0.046	0.05
Ю-20-8/02	22.09.20	0.6	2.50	17.4	0.76	0.2	0.34	4.78	нпо	нпо	нпо	0.042	0.07
Ю-20-13	07.09.20	0.3	0.81	0.8	0.35	нпо	0.15	1.93	нпо	нпо	нпо	0.019	0.05
Ю-20-18	11.08.20	нпо	нпо	18.4	0.23	0.3	0.42	1.35	нпо	нпо	0.006	0.022	0.02
Ю-20-18/01	07.09.20	0.4	1.85	1.1	1.00	нпо	0.53	3.22	нпо	нпо	нпо	0.067	0.06
Ю-20-18/01	22.09.20	1.1	3.05	0.9	0.86	нпо	0.12	9.16	нпо	нпо	нпо	0.009	0.10
Ю-20-18/02	07.09.20	0.4	2.36	0.3	1.24	нпо	0.54	3.41	нпо	нпо	нпо	0.072	0.07
Ю-20-18/02	22.09.20	1.1	0.08	нпо	0.81	нпо	0.12	9.03	нпо	нпо	нпо	0.012	0.17
фон	14.07.20	нпо	нпо	9.5	нпо	нпо	0.27	нпо	нпо	нпо	0.012	0.028	нпо
Грязевые вулн	саны Керче	енского	п-ова										
O-20-1-1	08.09.20	нпо	нпо	15.9	0.16	4.3	нпо	0.23	0.98	1.59	нпо	0.016	нпо
O-20-1-1a	15.09.20	нпо	0.37	7.3	0.03	1.9	0.05	0.47	нпо	0.13	нпо	0.020	нпо
O-20-2-1	08.09.20	нпо	нпо	48.5	0.09	3.3	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0.024	нпо
O-20-2-1a	15.09.20	нпо	0.51	38.1	0.04	2.0	нпо	нпо	нпо	0.29	нпо	0.018	нпо
O-20-3-1	08.09.20	нпо	0.21	10.1	7.75	6.5	0.34	нпо	0.53	0.24	нпо	0.030	нпо
O-20-3-1a	15.09.20	нпо	нпо	4.7	2.25	6.1	нпо	нпо	0.12	0.11	нпо	0.026	нпо
A-20-1-1	09.09.20	нпо	1.08	3.6	2.20	3.7	нпо	0.14	нпо	нпо	нпо	0.020	нпо
C-20-1-1	09.09.20	нпо	1.11	33.7	0.03	1.2	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0.022	нпо
Tish-20-1-1	09.09.20	нпо	1.12	11.3	0.05	1.7	нпо	0.34	0.46	0.24	нпо	0.020	нпо
ТВ-20-1-1 г	12.09.20	нпо	0.83	20.8	0.04	3.3	нпо	0.28	0.31	0.20	нпо	0.028	нпо
ТВ-20-2-1 с	12.09.20	нпо	1.31	50.6	6.25	1.2	нпо	0.18	нпо	нпо	нпо	0.028	нпо
ВТ-20-1-1 тр	14.09.20	нпо	0.86	47.0	2.52	9.1	нпо	нпо	0.34	нпо	нпо	0.030	нпо
BT-20-2-1	14.09.20	0.9	1.38	20.9	0.15	2.2	0.16	6.25	0.42	0.26	нпо	0.026	0.15
фон	14.09.20	нпо	нпо	4.3	0.02	0.4	нпо	0.11	нпо	нпо	нпо	0.013	нпо

Таблица 3.2.8. Концентрации микроэлементов в принудительных прокачках газов грязевых вулканов через нейтральную водную загрузку (грязевые вулканы Керченского пва и о.Сахалин)

Фон – прокачки воздуха через нейтральную загрузку в районе работ, но вдали от зоны прямого воздействия газовых струй. * и ** - выполнено не по основной методике. нпо – ниже предела обнаружения.



Рисунок 3.2.7. Концентрации «сквозных» микроэлементов в прокачках газов грязевых вулканов через нейтральную водную загрузку (объекты Керченского п-ва и о.Сахалин)



Рисунок 3.2.8. Концентрации «элементов-маркеров» в прокачках газов грязевых вулканов через нейтральную водную загрузку (объекты Керченского п-ва и о.Сахалин).

3.3. Резюме к Главе 3

В период 2008-2021 гг. в результате выполненных полевых и лабораторных исследований была получена обширная база данных, характеризующая макрокомпонентный состав и изотопногеохимические особенности вод и газов грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции и о. Сахалин. Эта база впервые была дополнена уникальными данными, полученными в ходе газортутной съемки на территориях сосредоточения грязевулканических построек (Керченско-Таманская провинция); результатами микроэлементного анализа прокачек грязевулканических газов через нейтральную загрузку, позволяющими оценить масштабы переноса микроэлементов холодными газовыми струями; а также информацией о наборе и относительных содержаниях малых компонентов в составе грязевулканических газах. Полученные авторские данные в совокупности с результатами наблюдений наших предшественников и коллег [Шнюков и др., 2005; Деяк, 2010; Киквадзе и др., 2014; Лаврушин и др., 2003; 2015; 2021, 2022; Kikvadze et al., 2020; Ершов и др., 2011; Ершов, Никитенко, 2017; Никитенко, Ершов, 2020] позволяют утверждать, что на временном интервале 10-20 лет большинство характеристик грязевулканических флюидов (вода и газ) достаточно стабильно воспроизводятся как в пределах одной постройки, так и во времени. Это свидетельствует о постоянстве питающих грязевые вулканы резервуаров и транспортире глубинных флюидов на поверхность земли в практически неизмененном виде, что возможно только при разгрузке флюидов из зон АВПД. Выявленная стабильность гидрогеохимических показателей грязевулканических вод на длительных временных интервалах служит веским аргументом в пользу корректности основанных на них генетических реконструкций: оценки доли дегидратационной воды, температурного режима и глубины флюидогенерации. Обнаруженные вариации состава грязевулканических вод внутри характерных диапазонов значений главным образом обусловлены влиянием поверхностных процессов: упаривания или разбавлением атмосферными осадками, окисления сульфидов в свежих выбросах и смыва солей дождями.

Характеристики флюидов, выносимых к поверхности большинством обследованных грязевых вулканов, преимущественно определяет режим созревания (условия диагенеза) питающих их мощных 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.

Было 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 глинистые выбросы грязевых вулканов Керченского полуострова аномально богаты бором, а в пределах крупных построек формируются аккумуляции боратов, кристаллизующихся из непосредственно из грязевулканических вод. В метановых газах таких грязевых вулканов были обнаружены значимые количества BNH₄ и С₃Н₉В₃О₃, что является прямым доказательством газового транспорта бора в грязевулканических системах. Для объектов этого региона характерны также локальные ртутные аномалии в атмосфере над грязевулканическими постройками и в твердых выбросах; водам присущи значимые концентрации Hg. Комплекс изотопно-геохимических данных однозначно свидетельствует о том, что в геологической системе наземных грязевых вулканов Кавказской коллизионной сопряженная зоны геохимическая специализация всех продуктов грязевулканической деятельности сформировалась счет ресурсов монотонной толщи глубоководных глинистых майкопских осадков.

Региональной спецификой состава грязевулканических вод о. Сахалин является их аномальное обогащение Li и повышенные содержания Sb, As, Pb, Zn и Ge. Установлен газовый перенос Pb и Sb преимущественно углекислыми газами Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Шлиховые фракции глинистых грязевулканических выбросов содержат сульфиды Pb, Sb, Zn и Hg. Ha o. Сахалин в зоне поражения грязевых вулканов наряду с обычными для районов грязевого вулканизма мощными глинистыми толщами (в данном случае верхнемеловыми песчано-алевролитовыми осадками быковской и красноярковской свит), оказались совмещены характерные для зоны субдукции породные комплексы. Они включают угленосные осадки, обогащенные Ge, гидротермально измененные вулканогенно-осадочными толщи с богатой халькофильной нагрузкой и Sb-Pb-Hg оруденением. Взаимодействие грязевулканических флюидов с этим материалом было решающим в формировании геохимического профиля продуктов грязевого вулканизма о. Сахалин.

ГЛАВА 4. ТВЕРДЫЕ ПРОДУКТЫ ВЫБРОСОВ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ: МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ И ГЕОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ

Материал выбросов грязевых вулканов (так называемая сопочная брекчия) представляет собой специфичный тип газо- и водонасыщенных дезинтегрированных осадков, перемещенных из глубин осадочного разреза на дневную поверхность. В формировании таких осадков задействованы два глобальных геологических процесса осадкообразования – смешение и рециклирование. Смешение материала происходит главным образом по мере подъема флюидизированных масс из глубины осадочной толщи; рециклирование осадка начинается с момента его перемещения на земную поверхность. Традиционно главными задачами при изучении материала твердых грязевулканических выбросов являются: (i) определение стратиграфической приуроченности и глубин заложения «корней» (питающих резервуаров) грязевых вулканов, (ii) реконструкция физико-химических параметров созревания осадков, задействованных в процессах грязевого вулканизма и (iii) реконструкция коренных источников сноса материала в бассейны седиментации материнских осадочных толщ. Неизменно актуальным является распознавание аутигенных минералов первичного осадка и минералов, рост которых происходил при участии грязевулканических флюидов непосредственно в сопочной брекчии в ходе ее подъема, выброса и/или переотложения на поверхности. Решение этих задач возможно на базе комплексной минералогической и изотопно-геохимической характеристики минералов, сосредоточенных в глинистой и шлиховой фракциях выбросов грязевых вулканов.

Для детального исследования твердых выбросов были выбраны объекты двух регионов – контрастных по строению осадочного чехла и тектонической позиции: грязевые вулканы Керченско-Таманской провинции (Кавказская коллизионная зона) [Девятиярова и др., 2018; Sokol et al., 2018, 2019a, Kokh et al, 2021a,b] и о. Сахалин (реликтовая зона субдукции) [Sokol et al., 2021]. Для ключевых грязевых вулканов этих регионов была выполнена минералогическая характеристика различных фракций (составляющих) грязевулканических выбросов, определена их геохимическая специфика и на базе этих характеристик реконструированы уровни мобилизации перемещенного вещества и его источники. На основании комплекса данных (морфологические особенности минеральных индивидов и их агрегатов; изотопный состав серы сульфидов, кислорода и углерода карбонатов; микроэлементный состав сульфидов и карбонатов) минералов шлиховой фракции, сосредоточенных дано заключение о природе В грязевулканических выбросах.

4.1. Керченско-Таманская грязевулканическая провинция

4.1.1. Макро- и микрокомпонентный состав грязевулканических выбросов

Средние содержания петрогенных элементов (Si, Ti, Al, Fe, Mn Mg и P) в выбросах большинства грязевых вулканов Керченского полуострова варьируют в достаточно узком диапазоне и близки к таковым в постархейском австралийском глинистом сланце (PAAS, Post-Archean Australian Shale) [Тейлор, МакЛеннан, 1988] (рис. 4.1.1, табл. 4.1.1, 4.1.2). Переменные количества аутигенных и биогенных Са карбонатов в грязевулканических выбросах определяют значительный разброс концентраций CaO (0.64-10.7 мас.%). В сравнении с PAAS все выбросы грязевых вулканов обеднены K (в 0.4-0.6 раз), что обусловлено высокой долей каолинита в их составе (до 25-30 %). Обогащение Na относительно PAAS (в 1.3-2.3 раза) связано с обилием кислого плагиоклаза в песчаной фракции выбросов. Валовые пробы осадков, выносимых на поверхность керченскими грязевыми вулканами, характеризуются широкими вариациями как суммарной серы (TS, total sulphur) (0.08-0.65 мас.% S; 0.22 мас.% в среднем), так и сульфидной серы (0.07-0.27 мас. %), а отношение в них $S_{сульфид}/TS$ варьирует от 0.2 до 1 (табл. 4.1.3, 4.1.4).

Глинистые выбросы большинства грязевых вулканов Керченского полуострова характеризуются низким содержанием органического углерода (TOC, total organic carbon) (табл. 4.1.3, 4.1.4). Минимальные его количества (0.6-0.8 мас. %) были зафиксированы в выбросах грязевых вулканов Солдатско-Слободской, Королевский, Большой Тархан и объектов Булганакского очага. Выбросы Владиславовского и Еникальского вулканов богаче TOC (1.2-1.3 мас. %). Максимально обогащены органическим углеродом глинистые выбросы Насырского и Тобичекского грязевых вулканов, где на поверхности построек просачивается нефть и образуются битумные коры, которые и определили повышенное содержание TOC в отобранных здесь образцах.

Микроэлементные составы грязевулканических выбросов и питающих их средне- и верхнемайкопских осадков подобны (рис. 4.1.1). Относительно PAAS они отчетливо обогащены В (до 8.5 крат) и Sr (до 4.6) и обеднены Rb, Cs, Ba, Cu, U и Th. Содержания Pb, Sc, Zn, Cr, Ni и V в большинстве проб близки к таковым в PAAS. Суммарные содержания редкоземельных элементов (rare-earth elements, REE) в глинистых выбросах крупных и малых грязевых вулканов сопоставимы (~92 ppm); они на 50% ниже, чем в PAAS (184 ppm) и на 40 % – чем в осадках среднего майкопа (153 ppm) (табл. 4.1.5, 4.1.6). Нормализованные на PAAS спектры распределения REE+Y изученных образцов грязевулканических выбросов однотипны, имеют пологую конфигурацию, отличаясь от PAAS лишь незначительным обеднением легкими (La, Ce,

Pr, Nd) и тяжелыми (Er, Tm, Yb, Lu) лантаноидами (рис. 4.1.1). Деплетирование глинистых грязевулканических выбросов REE, а также Cs, Rb, Pb, Th, U, Zr, Hf, Nb, Ta (табл. 4.1.7, 4.1.8) является следствием их «разбавления» кварцем (песок и аутигенный SiO₂).

Уникальной геохимической чертой выбросов грязевых вулканов Керченского полуострова является их аномальное обогащение бором. Его максимальное содержание (510-1500 ppm B) зафиксировано в выбросах Булганакского очага (рис. 3.1.2); в среднем они богаче бором в 14 раз по сравнению с осадками питающей среднемайкопской толщи. Выбросы крупного грязевого вулкана Королевская сопка обогащены бором в 4.3 раза, а Большого Тархана – в 3.9 раз по сравнению с осадками среднего майкопа. Глинистые выбросы малых грязевых вулканов (Владиславовский и Солдатско-Слободской) богаче бором относительно питающих их осадков верхнего майкопа в 2.9 и 2.1 раза, соответственно (табл. 4.1.7, 4.1.8).

В отличие от аномальных количеств бора, содержания лития в глинистых выбросах грязевых вулканов Керченского полуострова являются рядовыми для объектов этого генетического типа [Sokol et al., 2019а]. Средние содержания Li варьируют от 80.3 ppm в выбросах Булганакского очага, где они фактически совпадают с таковыми в осадках среднего майкопа (79 ppm), через промежуточные 60.4 ppm и 54.4 ppm на Владиславовском и Королевском грязевых вулканах, что сопоставимо с осадками среднего майкопа (56.6 ppm), до минимальных 41.1-43.4 ppm на малых грязевых вулканах – Насырском и Солдатско-Слободском. В целом разброс концентраций Li на 2 порядка меньше, чем бора (рис. 4.1.2).

Вариации валовых содержаний ртути (THg, total Hg) в выбросах керченских грязевых вулканов разнятся почти на два порядка (от 10 до 920 мкг/кг) (табл. 4.1.3, 4.1.4; рис. 4.1.3). Для выбросов крупных построек характерно присутствие Hg-содержащих сульфидов (киноварь, пирит, марказит, сфалерит) и максимальное обогащение ртутью (THg, в среднем): 440 мкг/кг (n=26) для Булганакского очага и 306 мкг/кг (n=15) для Королевского вулкана. Максимальное обогащение сульфидной формой Hg (140-250 мкг/кг HgS) демонстрируют выбросы Королевского вулкана, где на ее долю приходится до 71 % от величины THg. В выбросах Булганака 22-44% ртути присутствует в сульфидной форме (HgS) (100-230 мкг/кг). В пиритовом концентрате, выделенном из сопочной брекчии Королевской сопки, содержания Hg достигают 2600-4140 мкг/кг, тогда как для Булганакского очага они не превышают 810 мкг/кг. Выбросы этих объектов также характеризуются низкими содержаниями органического вещества (TOC) (≤ 1.2 мас.%) и высоким Hg/TOC отношением (109-3000 мкг/кг/мас.%) (табл. 4.1.3). В грязевых массах, выносимых Большим Тарханом, среднее содержание THg не превышает 240 мкг/кг (n=2).



Рисунок 4.1.1. Графики распределения макро- и микроэлементов в выбросах грязевых вулканов Керченского полуострова и в осадках питающей их майкопской толщи, нормированные на состав постархейского австралийского глинистого сланца (PAAS) [Тейлор, МакЛеннан, 1988].

Объект	Майкопские осадки		Грязевые вулканы								
	средний майкоп	верхний майкоп	Булга	Булганакский очаг		Большой Тархан	Королевская сопка		опка		
	n=1	n=1	n=21	Мин	Макс	<u>n=1</u>	n=5	Мин	Макс		
SiO ₂	53.39	60.04	57.11	51.85	62.05	53.57	59.94	57.68	61.16		
TiO ₂	0.86	1.05	0.85	0.78	0.91	0.59	0.85	0.81	0.89		
Al_2O_3	17.36	18.07	14.20	12.70	15.87	7.55	14.85	13.36	16.00		
Fe ₂ O ₃	7.98*	5.83*	3.51	1.57	5.32	6.29*	6.50	6.31	6.75		
FeO	_	_	3.11	0.92	4.77	_	0.78	0.77	0.80		
MnO	0.11	0.04	0.09	0.07	0.11	0.17	0.14	0.13	0.15		
MgO	3.42	1.95	1.90	1.44	2.20	1.58	1.47	1.36	1.67		
CaO	1.89	0.47	1.69	0.91	2.26	10.70	0.97	0.66	1.47		
Na ₂ O	1.30	1.37	2.80	1.42	5.25	1.57	0.97	0.76	1.20		
K ₂ O	2.58	2.19	2.12	1.86	2.38	1.31	2.18	2.14	2.23		
P_2O_5	0.12	0.10	0.14	0.13	0.17	0.15	0.17	0.14	0.21		
п.п.п.	10.10	7.84	12.04	7.58	17.68	14.92	9.69	9.06	12.65		
Sобщ	0.39	0.14	0.50	0.17	1.20	0.31	1.51	1.39	1.60		
Сумма	99.49	99.09	100.06			98.71	100.02				

Таблица 4.1.1. Макрокомпонентный (в мас. %) состав глинистых выбросов крупных грязевых вулканов Керченского полуострова, а также пелитовых осадков верхнего и среднего майкопа

n – число анализов, Мин – минимальное содержание, Макс – максимальное содержание; п.п.п. – потери при прокаливании; – элемент не анализировался; * – все железо определялось как Fe₂O_{3общ}.

Таблица 4.1.2. Макрокомпонентный (в мас. %) состав глинистых выбросов малых грязевых вулканов Керченского полуострова

-				Гряз	зевый вул	ікан		
	Влади	иславовси	сий	Солдатся	ко-Слобо	дской	Насырский	Еникальский
-	n=6	Мин	Макс	n=5	Мин	Макс	1	1
SiO ₂	59.03	55.53	61.20	54.68	49.84	60.60	58.55	55.35
TiO ₂	0.84	0.80	0.89	0.81	0.73	0.86	0.86	0.92
Al_2O_3	14.20	12.35	16.74	14.12	11.71	16.17	13.21	18.89
Fe ₂ O ₃	5.25	5.25	7.69	5.45	5.19	7.93	6.64	6.99
FeO	0.71	0.71	0.71	1.09	0.84	1.33	1.05	_
MnO	0.09	0.07	0.12	0.11	0.08	0.13	0.07	0.10
MgO	1.89	1.56	2.06	2.06	1.87	2.16	1.37	1.98
CaO	1.43	1.17	1.85	4.47	3.01	9.41	0.64	0.75
Na ₂ O	2.74	2.28	3.33	1.95	1.04	2.79	2.22	2.02
K ₂ O	2.29	2.11	2.49	2.33	1.90	2.53	2.12	2.40
P_2O_5	0.17	0.12	0.20	0.16	0.14	0.18	0.15	0.21
п.п.п.	10.72	10.72	13.34	12.31	10.76	19.82	12.53	9.51
S _{общ}	0.35	0.29	0.41	0.36	0.21	0.44	0.18	0.23
Сумма	99.71			99.90			99.59	99.36

n – число анализов, Мин – минимальное содержание, Макс – максимальное содержание; п.п.п. – потери при прокаливании; – элемент не анализировался; * – все железо определялось как Fe₂O_{3общ}.

05	Hg,	HgS,	TOC,	Hg/TOC,	TS,	S ²⁻ ,
Образец	мкг/кг	мкг/кг	мас.%	мкг/кг/мас.%	мас.%	мас.%
Булганакски	й грязевулкан	нический очаг				
B-1-2	440	_	0.80	550	-	-
В-3-Е	670	230±20	0.30	2233	-	-
B-3-4	900	230±90	0.30	3000	-	-
B-3-4a	500	_	0.90	556	-	-
В-3-4б	540	_	0.90	600	-	-
B-3-6	380	_	0.80	475	-	-
B-3-6a	590	_	0.90	656	-	-
B-3-7	510	_	0.60	850	0.12	0.10
B-4-4	130	_	1.00	130	-	-
B-36	270	_	0.80	338	-	-
B-5-4	170	_	0.80	213	-	-
B-6-2	140	—	0.60	233	-	-
B-7-1	160	—	0.60	267	-	-
B-05-2	690	—	0.80	863	-	-
O-1-1	480	_	0.80	600	_	_
O-1-2	420	50±1	0.90	467	0.27	_
O-1-3	460	100 ± 10	0.80	575	_	_
202-2	470	_	0.80	588	0.15	0.15
202-4a	400	_	0.80	500	_	_
203-1-1	760	230±20	0.60	1267	0.25	0.25
203-1-1g	490	_	0.50	980	_	_
203-1tv	600	210±1	0.60	1000	0.48	0.13
203-2	480	210±3	0.60	800	0.21	0.12
Tish-5-1	220	_	1.00	220	_	_
Tish-5-6	320	110±1	0.90	356	_	_
Tish-5-2	240	_	1.00	240	_	_
Грязевый вул	пкан Королев	вская сопка				
Kr-1	170	_	1.20	142	_	_
Kr-1-3	120	_	1.10	109	_	_
Kr-1-6	130	_	0.40	325	_	_
Kr-2-1	98	_	0.30	327	_	_
Kr-2-3	130	_	0.80	163	_	_
Kr-3-1	390	150±10	0.90	433	_	_
Kr-3-2	640	140±10	0.90	711	_	_
Kr-3-4	270	_	0.60	450	_	_
Kr-4-1	220	_	0.90	244	_	_
Kr-4-2	520	250±1	0.50	1040	0.62	0.14
Kr-5-1	340	240±9	0.60	567	_	_
Kr-6-5	200	_	1.10	182	_	_
Kr-6-8	920	140±10	0.90	1022	_	_
Kr-6-8a	200	_	1.00	200	_	_
Kr-6-9	250	_	0.60	417	_	_
Грязевый вул	лкан Большоі	й Тархан				
204-3	190	-	0.70	271	0.12	_
TP-1-7	290	_	0.70	414	_	_

Таблица 4.1.3. Содержания Hg, органического углерода и серы в глинистых выбросах крупных грязевых вулканов Керченского полуострова

– = не измерялось; Нg = валовые содержания ртути; HgS = ртуть в сульфидной форме; TOC = валовое содержание органического углерода; TS = валовое содержание серы; S²⁻ = сульфидная сера.

05	Hg,	HgS,	TOC,	Hg/TOC,	TS,	S ²⁻ ,
Образец	мкг/кг	мкг/кг	мас.%	мкг/кг/мас.%	мас.%	мас.%
Владиславо	вский грязев	ый вулкан				
V-2-2	29	_	0.80	36	—	-
V-3-9	39	< 0.20	1.00	39	0.13	0.08
V-3-7	10	_	1.30	8	_	_
V-4-5a	33	30±3	2.20	15	_	_
V-4-7	31	_	1.60	19	—	-
V-4-8	48	_	1.00	48	_	_
V-3-8	26	-	1.40	19	_	_
V-4-5	49	_	1.60	31	_	_
Солдатско-	Слободской і	рязевый вулка	ìН			
SS-1-2	38	< 0.20	0.67	57	_	_
SS-1-3	37	23±1	1.30	29	_	_
SS-2-1	13	_	0.60	22	0.17	_
SS-2-2	42	< 0.20	0.90	47	_	_
SS-2-3	26	_	1.20	22	_	_
SS-2-4	16	_	0.60	27	_	_
SS-3-2	35	_	0.60	58	_	_
SS-43-1	41	< 0.20	0.30	137	_	_
SS-1-1	38	< 0.20	0.67	57	0.08	_
SS-3-1	45	< 0.20	0.67	67	0.16	_
Еникальски	й грязевый в	улкан				
E-2-5	47	_	1.50	31	_	_
E-2-6	31	_	1.00	31	_	_
E-2-7	52	_	1.20	43	_	_
E-2-7a	36	_	1.20	30	_	_
E-2-9	40	_	1.50	27	0.09	_
E-4-2	53	_	1.40	38	_	_
E-4-2a	63	< 0.20	1.60	39	_	_
E-4-5	14	_	1.20	12	_	_
E-4-6	46	< 0.20	0.60	77	_	_
Насырский	грязевый вул	ікан				
N-1-7	23	< 0.20	4.0	6	_	_
N-1-8	30	_	3.4	9	_	_
N-1-9	16	_	2.7	6	0.11	0.07
N-1-9a	36	_	3.0	12	0.25	_
N-1-12	64	_	4.1	16	_	_
Грязевый ву	улкан Тобиче	ж				
TB-2-7	18	_	3.1	6	_	_
TB-2-6	14	_	3.4	4	_	_
ТВ-2-8б	10	_	3.4	3	_	_
TB-2-11a	38	_	3.0	13	_	_
TB-2-9	10	_	3.0	3	_	_

Таблица 4.1.4. Содержания Hg, органического углерода и серы в глинистых выбросах малых грязевых вулканов Керченского полуострова

- = не измерялось; Hg = валовые содержания ртути; HgS = ртуть в сульфидной форме; TOC = валовое содержание органического углерода; TS = валовое содержание серы; S²⁻ = сульфидная сера.

Объект	Майкопские осадки				Γ	рязевые вулканы			
	средний майкоп	верхний майкоп	Булга	анакский очаг		Большой Тархан	Коро	левская	сопка
	n=1	n=1	n=11	Мин	Макс	n=1	n=4	Мин	Макс
Y	21.1	17.2	12.8	11.8	15.1	12.0	12.8	9.79	14.2
La	32.3	22.7	20.2	18.8	21.6	14.7	18.6	13.4	20.5
Ce	64.3	52.2	43.8	40.2	46.5	33.9	38.7	27.6	43.4
Pr	7.26	5.90	5.35	4.87	5.87	4.15	4.63	3.22	5.10
Nd	27.0	20.5	19.9	18.6	21.2	14.8	16.7	11.8	18.7
Sm	5.49	4.43	4.11	3.87	4.39	2.75	3.69	2.59	4.24
Eu	1.14	1.02	0.89	0.75	0.97	0.67	0.84	0.61	0.97
Gd	4.55	3.42	3.48	3.25	3.74	2.64	3.33	2.36	3.71
Tb	0.68	0.56	0.49	0.45	0.52	0.44	0.45	0.31	0.50
Dy	4.07	3.04	2.69	2.43	2.92	2.24	2.52	1.73	2.87
Но	0.83	0.56	0.48	0.42	0.55	0.41	0.45	0.34	0.52
Er	2.28	1.54	1.31	0.93	1.83	1.21	1.25	0.94	1.46
Tm	0.34	0.25	0.18	0.14	0.21	0.17	0.19	0.14	0.21
Yb	2.30	1.47	1.14	0.94	1.44	1.17	1.11	0.82	1.24
Lu	0.35	0.25	0.18	0.13	0.25	0.15	0.16	0.13	0.18

Таблица 4.1.5. Содержания REE и Y (в ppm) в глинистых выбросах крупных грязевых вулканов Керченского полуострова, а также в пелитовых осадках верхнего и среднего майкопа

n – число анализов, Мин – минимальное содержание, Макс – максимальное содержание.

Таблица 4.1.6. Содержания REE и Y (в ppm) в глинистых выбросах малых грязевых вулканов Керченского полуострова

Объект	Грязевый вулкан							
	Владиславовский			Солдат	ско-Слоб	одской	Насырский	Тобичек
	n=4	Мин	Макс	n=3	Мин	Макс	n=1	n=1
Y	16.4	14.7	17.2	14.3	14.1	14.5	17.6	9.88
La	20.1	17.8	22.8	18.6	18.1	19.1	19.7	14.0
Ce	42.7	38.5	48.3	40.2	39.9	40.5	42.1	30.1
Pr	5.12	4.66	5.82	4.90	4.70	5.00	5.10	3.76
Nd	19.1	17.1	21.6	17.2	16.8	17.5	18.4	13.3
Sm	4.11	3.87	4.55	3.65	3.55	3.83	4.46	2.85
Eu	0.92	0.88	0.94	0.83	0.83	0.84	0.85	0.64
Gd	3.32	2.92	3.81	3.09	3.00	3.23	3.48	2.23
Tb	0.49	0.46	0.51	0.45	0.43	0.47	0.51	0.35
Dy	2.89	2.70	3.13	2.59	2.51	2.70	3.00	1.97
Но	0.55	0.51	0.56	0.47	0.43	0.49	0.59	0.34
Er	1.59	1.41	1.75	1.29	1.29	1.30	1.55	1.01
Tm	0.24	0.22	0.25	0.20	0.20	0.21	0.23	0.15
Yb	1.41	1.30	1.54	1.30	1.27	1.33	1.52	0.85
Lu	0.20	0.17	0.22	0.17	0.17	0.18	0.20	0.11

n – число анализов, Мин – минимальное содержание, Макс – максимальное содержание.

Объект	Майкопские осадки		Грязевые вулканы							
	средний майкоп	верхний майкоп	Булганакский очаг		Большой Тархан	Корол	певская	сопка		
	n=1	n=1	n=11	Мин	Макс	n=1	n=4	Мин	Макс	
Br	_	11.5	3838	7.10	71.0	11.2	17.5	13.8	21.3	
Li	75.2	57.6	80.3	52.9	120	41.1	54.4	49.8	58.5	
Be	1.88	2.16	1.78	1.47	1.98	1.24	1.70	1.65	1.75	
В	247	58.1	857	513	1497	237	266	227	330	
Sc	19.6	17.8	13.4	11.2	14.9	7.02	12.3	7.39	14.4	
V	130	158	111	85.6	127	58.6	111	60.9	131	
Cr	134	125	91.7	69.4	111	34.7	92.3	47.1	111	
Mn	829	249	654	587	758	1206	1088	767	1215	
Co	22.9	14.2	14.7	12.6	16.4	12.0	14.5	7.56	17.3	
Ni	87.5	45.9	46.3	39.3	53.6	29.1	51.4	28.0	64.0	
Cu	34.8	38.1	23.8	18.6	25.7	13.9	24.6	13.9	30.0	
Zn	96.5	77.4	66.9	58.0	79.9	43.6	72.0	45.6	81.4	
Ga	22.4	19.4	14.0	10.8	16.3	7.11	16.2	15.2	16.8	
Ge	0.33	1.30	1.00	0.88	1.20	1.15	0.97	0.52	1.23	
As	8.23	27.2	21.0	13.6	34.3	9.17	23.9	16.2	24.2	
Se	0.66	8.69	4.83	3.72	7.17	5.20	9.21	6.88	10.74	
Rb	90.9	95.0	87.6	67.9	109	69.3	87.8	80.3	96.7	
Sr	167	89.8	274	112	641	1018	678	165	2127	
Zr	150	92.7	56.5	48.0	65.7	46.5	54.9	45.7	59.1	
Nb	12.3	9.27	7.49	7.10	7.97	5.35	6.80	5.23	7.76	
Мо	0.95	0.66	1.15	0.42	2.97	0.14	1.40	0.19	1.94	
Cd	0.16	0.25	0.17	0.12	0.23	0.16	0.18	0.16	0.19	
Sn	2.42	2.19	2.10	1.54	4.44	0.83	2.25	1.32	3.10	
Sb	0.54	0.41	0.58	0.36	2.23	0.30	0.58	0.21	1.00	
Те	_	0.04	0.05	0.01	0.11	< 0.002	0.05	0.03	0.08	
Cs	4.78	6.89	6.06	4.38	9.65	15.1	8.41	4.41	10.40	
Ba	348	281	309	258	472	1229	932	304	2788	
Hf	4.00	2.53	1.66	1.35	2.01	1.17	1.48	1.16	1.64	
Та	0.98	0.36	0.39	0.30	0.52	0.17	0.40	0.32	0.50	
W	1.13	0.99	1.06	0.74	1.82	0.42	1.10	0.60	1.73	
Tl	0.46	0.39	0.29	0.26	0.33	0.20	0.28	0.18	0.33	
Pb	27.1	17.6	16.5	15.3	18.1	14.8	17.4	11.5	19.5	
Bi	0.33	0.27	0.19	0.16	0.21	0.12	0.21	0.12	0.36	
Th	9.89	8.15	6.70	6.01	7.11	4.73	6.09	4.53	6.92	
U	1.89	2.18	1.36	1.04	1.63	0.85	1.52	1.46	1.58	

Таблица 4.1.7. Микроэлементный (в ppm) состав глинистых выбросов крупных грязевых вулканов Керченского полуострова, а также пелитовых осадков верхнего и среднего майкопа

n – число анализов, Мин – минимальное содержание, Макс – максимальное содержание; – элемент не анализировался.

Объект	Грязевый вулкан							
	Владиславовский			Солда	тско-Слоб	одской	Насырский	Тобичек
	n=4	Мин	Макс	n=3	Мин	Макс	n=1	n=1
Br	54.0	51.8	83.5	77.6	12.8	126	72.8	_
Li	60.4	45.9	76.8	47.2	34.9	50.9	42.4	39.6
Be	1.73	1.49	2.20	1.72	1.54	1.92	1.64	1.32
В	180	89	250	176	68.4	248	66.7	105
Sc	13.0	11.8	16.1	12.7	10.9	14.5	13.9	8.81
V	116	104	149	106	93.1	120	114	75.6
Cr	94.2	81.7	125	93.7	81.9	107	87.7	72.4
Mn	728	564	928	723	624	912	531	812
Co	15.3	13.9	17.0	15.6	15.1	16.1	17.0	9.17
Ni	42.7	37.1	52.7	49.4	48.0	51.2	41.9	36.1
Cu	25.3	22.9	29.0	24.9	24.1	25.8	23.7	17.2
Zn	66.7	59.7	83.3	71.2	66.7	77.6	63.1	56.7
Ga	14.3	12.9	18.2	14.1	12.2	15.9	13.6	10.5
Ge	0.87	0.72	0.99	1.00	0.96	1.09	0.88	0.71
As	26.0	20.3	31.0	26.4	23.1	29.6	21.90	23.6
Se	7.95	7.47	8.80	8.39	7.20	9.19	10.9	9.28
Rb	86.5	78.7	106	90.5	79.1	98.2	78.9	67.6
Sr	187	136	248	241	208	269	98.9	372
Zr	68.7	65.9	75.7	66.3	65.3	67.8	66.4	45.1
Nb	7.06	6.39	8.26	6.97	6.64	7.28	6.59	4.61
Mo	0.97	0.66	1.28	0.73	0.58	0.88	0.42	0.45
Cd	0.19	0.14	0.25	0.18	0.12	0.23	0.16	0.14
Sn	1.79	1.62	1.99	1.91	1.65	2.33	1.46	1.67
Sb	0.84	0.45	1.68	0.57	0.49	0.69	0.51	0.49
Te	0.08	0.03	0.13	0.08	0.08	0.08	0.01	0.07
Cs	5.23	4.18	7.67	5.11	4.14	6.81	4.46	4.13
Ba	266	252	282	295	271	317	252	392
Hf	1.84	1.68	2.03	1.70	1.60	1.81	1.69	1.15
Та	0.42	0.30	0.50	0.34	0.33	0.35	0.28	0.23
W	1.00	0.67	1.59	0.97	0.90	1.08	0.74	0.64
Tl	0.29	0.26	0.35	0.31	0.29	0.34	0.26	0.22
Pb	16.9	15.1	18.7	17.8	16.9	19.2	14.6	17.9
Bi	0.17	0.15	0.21	0.21	0.21	0.21	0.15	0.17
Th	6.38	5.89	7.34	6.42	6.28	6.51	5.95	4.94
U	1.43	1.05	1.64	1.07	1.06	1.08	1.28	0.76

Таблица 4.1.8. Микроэлементный (в ppm) состав глинистых выбросов малых грязевых вулканов Керченского полуострова

n – число анализов, Мин – минимальное содержание, Макс – максимальное содержание.



Рисунок 4.1.2. Концентрации бора и лития (А), а также B/Li (Б) отношение в твердых выбросах грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции в сравнении с верхне- и среднемайкопскими осадками, постархейским сланцем (PAAS) [Taylor, McLennan, 1985] и верхней континентальной корой (UCC) [Rudnick, Gao, 2014].

А – Точки составов осадков (тренд I), выбросов малых грязевых вулканов (тренд II) и крупных грязевулканических построек (тренд III) субпараллельны, что указывает на ковариантное изменение содержаний В и Li во всех группах осадков. Каждый тренд начинают образцы, обогащенные песчаной фракцией, а завершают пробы, максимально богатые слоистыми силикатами.

Б – Генеральный тренд изменения B/Li отношения при переходе от осадков незрелых и/или бедных слоистыми силикатами к диагенетически наиболее зрелым и богатым иллитом глинистым выбросам крупных грязевых вулканов.

Нумерация опробованных объектов и данные по химическому составу глинистых выбросов грязевых вулканов соответствуют таковым в таблице 3.1.1 (Глава 3). Грязевые вулканы: 1 – Владиславовский, 3 – Насырский; 4 – Королевская сопка; 8 – Большой Тархан; 9 – Солдатско-Слободской; 10 – Булганакский очаг. Тамань – усреднённые содержания В и Li в выбросах грязевых вулканов Таманского п-ва [Sokol et al., 2019а].

Содержание THg (10-63 мкг/кг) и доля HgS в выбросах малых грязевый вулканов Керченского полуострова, состоящих преимущественно из осадков верхнего майкопа, на порядок ниже, а отношение Hg/TOC составляет 7.7-137 мкг/кг/мас.% (табл. 4.1.4). Осадки верхнего майкопа отличает обилие Fe³⁺-(окси)гидроксидов на фоне спорадического присутствия пирита и марказита. Средние содержания THg достигают 42 мкг/кг в выбросах Еникальского, ~34 мкг/кг – в выбросах Владиславовского, Насырского и Солдатско-Слободского и 18 мкг/кг – в выбросах Тобичекского грязевых вулканов. Пиритовый концентрат, выделенный из выбросов этих объектов, также значительно беднее ртутью – так, в частности, в концентрате из выбросов Солдатско-Слободского грязевого вулкана содержится всего 670-1090 мкг/кг Hg. Содержание сульфидной ртути в валовых пробах выбросов не превышает 30 мкг/кг. В ряде изученных образцов (в частности, во всех пробах с Еникальского вулкана) ее содержания оказались ниже предела обнаружения.



Рисунок 4.1.3. Распределение значений концентраций THg в выбросах крупных и малых грязевых вулканов Керченского п-ва, преимущественно состоящих из средне- и верхнемайкопских глинистых осадков, соответственно (табл. 4.1.3, 4.1.4).

4.1.2. Минералогия грязевулканических выбросов: общие сведения

В составе глинистых выбросов грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции преобладает материал умеренно песчанистых преимущественно гидрослюдистых осадков майкопской серии, бедных фаунистическими остатками и органическим веществом. Различия между выбросами, выносимыми на поверхность грязевыми вулканами региона, заключаются в количестве песчаного материала И соотношении в них слоистых силикатов (иллит/смектит/каолинит). В подавляющем большинстве образцов преобладают частицы размером 0.002 мм < X ≤ 0.05 мм (48.9-87.7 %) (рис. 4.1.4, табл. 4.1.9). Выбросы Большого Тархана, Тобичека, Владиславовского и Насырского грязевых вулканов обогащены фракциями более грубой размерности (0.05 мм $< X \le 2$ мм; 25.1-46.7 %). Максимальное количество тонких частиц (≤ 0.002 мм) характерно для объектов Булганакского очага, Королевской сопки и Солдатско-Слободского грязевого вулкана.

В целом, выбросы грязевых вулканов региона состоят из (в мас. %): гидрослюд и смешаннослойных образований (иллит-смектит ~30-40), каолинита (~10-20), хлорита (~1–7), Fe-Mg-Ca-(Mn)-карбонатов (~1-8), кварца (~20-45), кислого плагиоклаза (~2-10) и кальцита (<1-5). Количество тяжелой фракции не превышает 0.2 мас. %. Выбросы крупных грязевых вулканов (Булганакский очаг, Большой Тархан, Королевская Сопка) содержат малые количества микростяжений преимущественно рентгеноаморфных Fe³⁺-(окси)гидроксидов. Максимальные количества Fe³⁺-(окси)гидроксидов (в том числе оолитов) в ассоциации с гипсом, баритом и целестином были обнаружены в выбросах малых грязевых вулканов – Солдатско-Слободского, Владиславовского и Еникальского.



Рисунок 4.1.4. Гранулометрический состав глинистых выбросов грязевых вулканов Керченского полуострова.

Образец	Грязевый вулкан	Содержание частиц, %					
		≤ 0.002 мм	$0.002~\text{mm} < X \leq 0.05~\text{mm}$	$0.05~\text{mm} < X \leq 2~\text{mm}$			
В-3-Е	Булганакский очаг	17.0	73.7	9.30			
B-3-4	Булганакский очаг	16.5	71.0	12.5			
B-3-7	Булганакский очаг	4.70	88.0	7.30			
O-1-2	Булганакский очаг	24.3	64.3	11.4			
O-1-3	Булганакский очаг	13.2	75.1	11.7			
203-1-1	Булганакский очаг	16.6	69.7	13.8			
203-1	Булганакский очаг	20.3	66.7	13.0			
203-2	Булганакский очаг	15.9	69.0	15.1			
Tish-5-6	Булганакский очаг	15.0	71.2	13.8			
Kr-3-1	Королевская сопка	12.3	70.2	17.6			
Kr-3-2	Королевская сопка	22.2	65.9	12.0			
Kr-4-2	Королевская сопка	14.0	67.1	18.9			
Kr-5-1	Королевская сопка	15.6	77.5	6.90			
Kr-6-8	Королевская сопка	37.8	52.1	10.1			
204-3	Большой Тархан	30.9	63.5	5.60			
V-2-2	Владиславовский	34.9	52.2	13.0			
V-4-5	Владиславовский	25.1	64.8	10.0			
V-4-8	Владиславовский	34.6	55.2	10.2			
SS-1-2	Солдатско-Слободской	15.1	73.7	11.3			
SS-2-2	Солдатско-Слободской	22.0	64.2	13.8			
SS-43-1	Солдатско-Слободской	11.9	73.8	14.3			
SS-1-1	Солдатско-Слободской	27.2	61.4	11.4			
SS-3-1	Солдатско-Слободской	18.1	68.6	13.3			
E-4-6	Еникальский	8.60	85.0	6.40			
E-4-7	Еникальский	13.5	79.2	7.30			
N-1-7	Насырский	40.4	55.6	4.00			
N-1-9	Насырский	46.7	49.5	3.80			
TB-2-7	Тобичек	40.3	48.9	10.9			
TB-2-6	Тобичек	42.5	54.3	3.20			
TB-2-9	Тобичек	52.8	43.7	3.50			

Таблица 4.1.9. Гранулометрический состав глинистых выбросов грязевых вулканов Керченского полуострова

В шлихах, выделенных из глинистых выбросов, в общей сложности было диагностировано 40 минералов. На всех объектах была обнаружена сходная ассоциация признаками ультраустойчивых метаморфогенных минералов с дальнего переноса: рутил > ильменит > кианит/силлиманит > Ті-магнетит > гранат. Обычен также окатанный эпидот, единичные кристаллы циркона и турмалина, зерна шпинелидов, монацита, сфена, апатита. В отличие от них амфибол и пироксен представлены обломками свежих зерен, без признаков истирания (рис. 4.1.5).

Аутигенные минералы в выбросах грязевых вулканов разнообразны, однако во всех пробах преобладают сложные Fe-Mg-Ca-(Mn)-карбонаты, обилен пирит разнообразной
морфологии и стяжения аутигенного кварца, присутствуют марказит, глауконит, гипс, барит, целестин. Эти минералы образуют разнообразные агрегаты, индивидуальные кристаллы и сростки друг с другом. Также были диагностированы сфалерит, халькопирит, фаза состава Cu₅FeS₆, сульфиды Ag и Pb, самородная Cu и Au-Ag сплавы. Детально аутигенная минерализация была изучена на материале выбросов самого крупного и активного объекта региона – Булганакского грязевулканического очага. В выбросах Королевской Сопки и грязевых вулканов Булганакского очага регулярно присутствует киноварь, наиболее обильная в шлихах из выветрелой сопочной брекчии Королевской Сопки. В легкой фракции осадка преобладают окатанные кварцевые песчинки при резко подчиненном количестве кислого плагиоклаза (6-15 мас. %) и калиевого полевого шпата (2-6 мас. %).



Рисунок 4.1.5. Облик минералов тяжелой фракции из выбросов грязевых вулканов Керченского полуострова.

А-Д – Окатанные кристаллы рутила (А), кианита с включением циркона (Б), граната (альмандин-спессартин) (В), эпидота (Г) и циркона (Д).

Е – Слабоокатанный кристалл F-апатита.

Изображения в обратно-рассеянных электронах (back-scattering electrons, BSE).

Ар = апатит, Ер = эпидот, Grt = гранат, Ку = кианит, Rt = рутил, Zrn = циркон.

4.1.2.1. Слоистые силикаты

Количественное определение соотношения иллита, смектита и каолинита было выполнено для глинистых осадков среднемайкопской толщи, питающей большинство грязевых вулканов региона, а также для выбросов крупных и малых грязевых вулканов региона. В осадках среднего майкопа преобладает смешанослойный иллит-смектит (~32 %); количества иллита (~13%) и каолинита (~15%) сопоставимы. Пробы глинистых выбросов Булганакского очага наиболее богаты иллитом (23-37%, в среднем 29%, n=13) и содержат не более 10% смектита. Выбросы прочих грязевых вулканов в среднем содержат ~ 25% смешанослойного иллита-смектита (диапазон вариаций – 15-37%) и беднее иллитом: Солдатско-Слободской – 20% (среднее, n=8); Насырский и Тобичек – 16% (n=4); Королевская сопка –13 % (n=3); Владиславовский – 12% (n=6) и Еникальский – 10% (n=2).

По методике [Hubert et al., 2012] из валовых проб осадков и выбросов были выделены тонкие (<1 µm) глинистые фракции (табл. 4.1.10, 4.1.11). В глинистой фракции из выбросов крупнейшего Булганакского грязевулканического очага доминирует упорядоченный иллит (0.36° Δ 2 Θ) (61-73 мас.%); доля каолинита – 13-29%, а разупорядоченного иллит-смектита (с ~ 30% смектитовых слоев) не более 7%. Эта глинистая фракция (с отношением смектит/иллит = 0.1) характеризуется максимальным содержанием бора (750 ppm в среднем). Глинистая фракция из выбросов малых грязевых вулканов (Владиславовский и Солдатско-Слободской) содержит в своем составе больше разупорядоченного иллита-смектита (12-20%) и характеризуется отношением смектит/иллит = 1.6 и 1.1, соответственно. Степень упорядоченности иллита в данном случае заметно ниже (0.43-0.45° Δ 2 Θ); ниже и концентрация бора в данной фракции (244 - 264 ppm). Фракция <1 µm, выделенная из осадков среднего майкопа, содержит 54-64 % иллита, 11-15 % разупорядоченного иллит-смектита и 5-11 % каолинита.

Концентрация Li в глинистых фракциях разнится в 1.5 раза: максимальные количества (116 ppm Li) содержит фракция <1 µm, излеченная из глин Булганакского очага, минимальные (75.7 ppm) – из выбросов Солдатско-Слободского грязевого вулкана. Промежуточные содержания Li характерны для глинистой фракции, извлеченной из среднемайкопского осадка (116 ppm) и выбросов Владиславовского грязевого вулкана (99.6 ppm). Относительно валовых проб грязевулканических выбросов глинистые фракции обогащены Rb, Co, Zn (до 2 крат), Li и B (1.2-1.5) и Be (до 1.3) (табл. 4.1.10), что свидетельствует в пользу вхождения этих элементов в структурные позиции и/или обменный комплекс иллитов.

Таким образом, особенностью выбросов Булганакского очага (самого крупного из грязевых вулканов Керченского полуострова, имеющего самые глубокие корни) является

преобладание иллитовых глин, максимально обогащенных Li и B (рис. 4.1.2). Для выбросов малых грязевых вулканов Керченского полуострова (с меньшими глубинами заложения их корней) характерны иллит-смектитовые глины, умеренно обогащенные бором и литием.

Таблица 4.1.10. Макро- и микроэлементный состав валовых проб сопочных брекчий и извлеченных из них глинистых фракций (< 2 µm), извергаемых грязевыми вулканами Керченского п-ва в сравнении с осадками материнской майкопской толщи.

	Осадки среднего Майкопа валовая глинистая проба фракция		Осадки Булганакский верхнего грязевулканический Майкопа очаг		Владис: грязевь	павовский ій вулкан	Солдатско- Слободской грязевый вулкан		
			валовая проба	валовая проба	глинистая фракция	валовая проба	глинистая фракция	валовая проба	глинистая фракция
	n=1	n=3	n=1	n=21	n=3	n=6	n=2	n=5	n=2
мас.%									
SiO ₂	53.19	-	60.04	57.11	-	59.03	-	54.68	-
TiO_2	0.81	0.66	1.05	0.85	0.63	0.84	0.82	0.81	0.73
Al_2O_3	16.48	16.73	18.07	14.2	18.47	14.2	17.6	14.12	16.40
Fe ₂ O ₃	7.90*	5.35*	5.83*	3.51	8.20*	6.52	7.43*	5.45	8.31*
FeO	-	-	-	3.11	-	0.71	-	1.09	-
MnO	0.11	0.04	0.04	0.09	0.10	0.09	0.08	0.11	0.08
MgO	3.38	2.66	1.95	1.90	2.10	1.89	1.76	2.06	1.89
CaO	2.44	0.77	0.47	1.69	1.13	1.43	0.53	4.47	1.85
Na ₂ O	1.32	0.40	1.37	2.80	0.17	2.74	0.54	1.95	0.30
K ₂ O	2.87	2.10	2.19	2.12	2.00	2.29	1.78	2.33	1.70
P_2O_5	0.11	0.08	0.10	0.14	0.14	0.17	0.20	0.16	0.15
ППП	9.98	-	7.84	12.04	-	10.72	-	12.31	-
S _{общ}	0.47	-	0.14	0.50	-	0.35	-	0.36	-
Сумма	99.06	-	99.09	100.06	-	99.71	-	99.90	-
ppm									
Li	75.2	99.7	57.6	80.3	116	60.4	106	47.2	75.7
Be	1.83	1.93	2.16	1.78	2.37	1.73	2.20	1.72	2.06
В	247	208	58.1	857	751	180	244	176	264
Rb	86.3	207	95.0	87.6	245	86.5	201	90.5	175
Sr	182	123	89.8	274	236	187	210	241	177
Ba	347	197	295	332	332	280	308	77.6	260
V	123	137	158	111	177	116	167	106	153
Cr	145	132	123	103	136	98.2	125	98.7	113
Co	19.4	28.8	16.5	20.8	31.6	21.5	33.3	18.6	34.7
Ni	76.0	91.3	45.9	46.3	78.5	42.7	73.5	49.4	82.8
Cu	41.7	23.8	38.1	23.8	44.2	25.3	34.0	24.9	39.4
Zn	87.0	96.5	96.8	118	133	116	136	95.2	129
B/Li	3.29	2.05	1.01	10.67	6.35	2.98	2.20	3.73	3.30

n – количество анализов; * все железо как Fe₂O₃. ППП- потери при прокаливании.

Объект	Образец	Смектит/ Иллит (S/I)	FWHM (001) _{іll} , воздушно- сухой обр.	FWHM, (001) _{sm} , напитка этилен- гликолем	B, ppm	Li, ppm
Булганакский MV очаг	B-17-3-7	0.13	0.36	0.75	751	116
Солдатско-Слободской МV	SS-17-1-3	1.11	0.43	0.83	264	75.7
Владиславовский MV	V-17-4-7	1.56	0.45	0.79	244	106
Сланец среднего Майкопа	T-17-1-3	3.75	0.82	0.91	208	99.7

Таблица 4.1.11 Соотношение слоистых силикатов и содержания В и Li во фракции глинистых частиц (< 1 µm)

FWHM = половина ширины пика (001) слоистого силиката, измеренная на половине его высоты (full width at halfmaximum); ill = иллит; sm = смектит. MV – грязевый вулкан.

4.1.2.2. Карбонаты

Сложные Ca-Mg-Fe(Mn)-карбонаты широко распространены в глинистых выбросах грязевых вулканов Керченского полуострова (рис. 4.1.6). Среди них абсолютно преобладают сидерит и анкерит, тогда как доломит и Mn-содержащие карбонаты (Са-родохрозит и кутногорит) представлены немногочисленными кристаллами и/или стяжениями. Кальцит преимущественно слагает фаунистические остатки.

Сидерит чаще всего образует сростки мельчайших ромбоэдрических кристаллов ($\leq 5 \,\mu$ m), реже – отдельные крупные ромбоэдры (до 300 μ m) и их сложные агрегаты (рис. 4.1.7 А-Г). Мелкие кристаллы ромбоэдрического габитуса { $10\bar{1}1$ } имеют плоские грани, острые ребра и вершины (рис. 4.1.7 Б). Крупные кристаллы обычно представляют собой тупые ромбоэдры, а их грани сложно скульптурированы, имеют плитчатый рельеф и отчетливые ступени роста (рис. 4.1.7 А,В,Г). Ребра и вершины таких кристаллов зачастую сглажены.

Мелкокристаллический сидерит содержит FeCO₃ – 75-83 мол. %, CaCO₃ – 9-10 и MgCO₃ – 1-12 мол. % (в среднем около 10 моль. %) и не более 0.3-0.5 мас. % MnO, что соответствует ≤ 1 мол. % MnCO₃) (табл. 4.1.12). Крупные ромбоэдры сидерита имеют иной состав, они обогащены MgCO₃ (до 20-29 мол. %), CaCO₃ (до 20 мол. %) и MnCO₃ (до 7-10 мол. %). В сидеритах регулярно обнаруживаются примеси (в мас.%): Na₂O (до 0.35), ZnO (до 0.12) и SrO (до 0.13). Систематических различий между составами сидеритов сходной морфологии из различных проб не выявлено.

Анкерит морфологически подобен сидериту, образует стяжения, состоящие из микрозернистых индивидов, и ромбоэдрические кристаллы со сложной скульптурой граней, притупленными ребрами и вершинами, а также их сростки (рис. 4.1.7 Е). Диапазон составов анкеритов достаточно узок (в мол. %): 52-55 CaCO₃; 26-35 MgCO₃, 12-19 FeCO₃; ≤ 1 MnCO₃ (табл. 4.1.12).

Мп-содержащие карбонаты представлены единичными крупными кристаллами кутногорита (Ca(Mn,Mg)(CO₃)₂), Mn-кальцита и Ca-родохрозита. Обнаружены также стяжения сложного Fe-Mn-Mg карбоната, известного в литологии осадков как олигонит (но не имеющего официального статуса самостоятельного минерального вида). Его состав (в мол. %): 37-44 FeCO₃, 22-33 MnCO₃, 19-25 MgCO₃, 9-12 CaCO₃ (табл. 4.1.12).

Доломит образует редкие крупные ромбоэдрические кристаллы и отвечает составу (в мол. %): 42-45 MgCO₃, 48-50 CaCO₃, 5-8 FeCO₃, <2 MnCO₃ (рис. 4.1.7 Д). Находки ромбоэдров кальцита (< 3 мол.% FeCO₃, MgCO₃ и MnCO₃) также единичны.



Рисунок 4.1.6. Составы карбонатов из выбросов объектов Булганакского грязевулканического очага (Керченский п-ов) в координатах CaCO₃ – MgCO₃ – (FeCO₃ + MnCO₃) [Sokol et al., 2018]. Звездочки – составы карбонатов, синтезированных при 25°С (белые) и при 70° (черные) [Romanek et al., 2009]. Серое поле – составы сидерит-магнезитового твердого раствора, синтезированного при 250°С [Anovitz, Essene, 1987].



Рисунок 4.1.7. Облик Ca-Mg-Fe(Mn)-карбонатов из грязевулканических выбросов Булганакского очага (Керченский п-ов). BSE-фото.

А – Сросток ромбоэдрических кристаллов сидерита.

Б – Сростки микрозернистого сидерита и кварца. Сидерит образует мельчайшие ромбоэдрические кристаллы с плоскими гранями, острыми ребрами и вершинами.

В – Крупный ромбоэдрический кристалл сидерита со сложно скульптурированными гранями.

 $\Gamma,$ Д – Ромбоэдрические кристаллы доломита.

Е – Сросток крупных ромбоэдрических кристаллов анкерита со ступенями роста на гранях.

Ank = анкерит; Dol = доломит; Sd = сидерит; Qz = кварц.

Минерал	CaO	FeO	MgO	MnO	Na ₂ O	SrO	ZnO	Сумма	FeCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃
	Mac.%								%			
Сопка Тип	ценко											
Sd*	4.43	49.85	3.13	0.33	0.18	< 0.02	< 0.02	57.95	81	9	9	1
Sd	5.23	44.90	7.50	0.07	0.06	0.06	< 0.02	57.82	70	20	10	0
Sd	5.97	49.16	2.97	0.43	0.14	0.06	0.12	58.85	79	8	12	1
Sd	7.31	46.99	2.40	0.82	0.08	0.09	0.12	57.81	77	7	15	1
Sd	5.19	39.65	10.47	1.50	0.15	0.06	< 0.02	57.04	60	28	10	2
Sd	1.19	40.03	11.07	6.51	0.13	< 0.02	0.05	58.98	59	29	2	10
Olig*	4.41	29.02	8.75	14.42	0.11	0.05	0.19	56.96	44	25	9	22
Olig*	5.80	24.29	6.77	21.28	0.18	< 0.02	0.15	58.54	37	19	11	33
Olig*	5.15	25.16	7.86	20.70	0.10	0.07	0.14	59.18	38	21	10	31
Kut	22.86	1.96	6.84	25.71	0.22	0.06	< 0.02	57.70	3	18	42	37
Dol	29.47	5.62	17.28	< 0.01	< 0.02	< 0.02	< 0.02	52.37	8	42	50	0
Сопка Анд	црусова											
Sd*	4.61	49.48	1.95	0.39	0.23	< 0.02	0.10	56.80	83	6	10	1
Sd	6.38	50.15	0.55	0.83	0.23	< 0.02	< 0.02	58.17	84	2	13	1
Sd	4.26	47.89	4.66	0.93	0.18	0.09	< 0.02	58.04	77	13	9	1
\mathbf{Sd}^1	5.07	45.43	7.40	0.38	< 0.02	0.08	0.08	58.52	69	20	10	1
Sd	4.89	45.63	7.80	0.39	0.06	< 0.02	0.12	58.91	69	21	9	1
Ank	33.04	13.33	11.33	0.24	< 0.02	< 0.02	< 0.02	57.99	18	26	55	1
Ank	31.72	11.22	13.35	0.15	< 0.02	0.09	< 0.02	56.56	15	32	53	0
Ank	31.59	11.91	13.21	0.19	< 0.02	0.25	< 0.02	57.21	16	30	54	0
Ca-Rhod ²	15.10	1.27	0.75	40.47	0.12	< 0.02	< 0.02	57.88	2	2	30	66
Сопка Тру	бецкого											
Sd*	5.16	48.44	4.35	0.48	0.17	< 0.02	0.07	58.67	76	12	10	1
Sd	9.75	41.93	2.17	4.37	0.20	< 0.02	0.06	58.53	66	6	20	7
Sd	1.58	46.23	10.65	0.25	< 0.02	< 0.02	< 0.02	58.74	68	28	3	0
Ank	31.57	9.47	15.54	0.20	< 0.02	0.17	< 0.02	56.97	12	35	52	1
Ank	31.53	12.70	12.27	0.26	0.05	0.41	< 0.02	57.22	17	29	53	1
Ank	31.66	13.81	11.21	0.17	< 0.02	0.10	< 0.02	57.00	19	26	55	0
Mn-Cal	31.64	0.33	0.15	26.04	0.08	0.05	< 0.02	58.31	1	1	59	39
Cal ³	52.29	1.95	0.40	0.19	< 0.02	0.08	< 0.02	54.98	3	1	96	0
Dol	28.85	5.84	17.83	1.10	< 0.02	< 0.02	< 0.02	53.62	8	42	48	2

Таблица 4.1.12. Представительные составы карбонатов из шлиховой фракции глинистых выбросов грязевых вулканов Булганакского очага (Керченский полуостров). Данные РСМА анализа.

Содержания BaO: 1 – 0.08 мас.%; 2 – 0.12 мас.%; 3 – 0.07 мас.%; во всех прочих образцах < 0.03 мас.%.

* размер зерен < 5 μm; размер остальных зерен 10-300 μm. Ank = анкерит, Cal = кальцит, Ca-Rhod = Ca-родохрозит, Dol = доломит, Kut = кутногорит, Mn-Cal = Mn-кальцит, Olig = олигонит, Sd = сидерит.

Методом МС-ИСП был определен микроэлементный состав монофракций мелко- и крупнокристаллического сидерита и анкерита. Для Fe(Mn)-карбонатов, выносимых на поверхность в составе выбросов керченских грязевых вулканов, характерно обогащение Zn (237-439 ppm), Sr (217-278 ppm) и Ba (260-327 ppm). Конфигурация PAAS-нормализованных REE спектров сидерита и анкерита подобна. Они резко обеднены легкими REE (LREE: La, Ce, Pr, Nd) относительно тяжелых REE (HREE: Er, Tm, Yb, Lu) – (LREE/HREE)_{SN} = 0.30-0.49 (подстрочный индекс «SN» обозначает нормализованную на соответствующие содержания в PAAS величину

[Taylor, McLennan, 1985]) (рис. 4.1.8). Это единственная геохимическая «метка» морской воды, сохраненная этими минералами. Отрицательная Се и положительная Y/Ho аномалии при этом отсутствуют, что указывает на анаэробные условия формирования майкопского осадка [Bolhar et al., 2004; Sokol et al., 2018].



Рисунок 4.1.8. График распределения REE в сидерите и арагоните из шлиховой фракции глинистых выбросов грязевых вулканов Булганакского очага (Керченский п-ов), нормированных на состав PAAS [Тейлор, МакЛеннан, 1988]. 1 – микрокристаллический сидерит; 2 – крупные кристаллы сидерита; 3 – анкерит.

Изотопный состав углерода и кислорода сидерита, анкерита и сложного Fe-Mn-Mg карбоната (олигонита) был определен из отобранных вручную монофракций (рис. 4.1.9; табл. 4.1.13). В целом, эти минералы отличаются устойчивым изотопным составом С и О и малыми различиями между величинами δ^{13} С и δ^{18} О. Изотопный состав углерода в анкерите (δ^{13} C = +2.0...+2.2 ‰ VPDB) наиболее близок к таковому в морских карбонатах (δ^{13} C = 0±2‰ VPDB [Фор, 1989; Campbell, 2006]) (рис. 4.1.9). Олигонит содержит несколько более тяжелый углерод (δ^{13} C = +2.8 ‰ VPDB), а сидерит – наиболее тяжелый (δ^{13} C = +3.3...+3.7 ‰ VPDB). Состав кислорода во всех изученных сложных карбонатах заметно тяжелее такового морской воды: δ^{18} O = +31.9... +36.9 ‰ SMOW. С высокой вероятностью обнаруженный эффект является следствием участия в их образовании изотопно-тяжелых дегидратационных вод, выделяющихся в ходе диагенеза толщ морских глинистых осадков. Такими же особенностями обладают и аутигенные карбонаты из выбросов сахалинских грязевых вулканов (см. п. 4.2.3).



Рисунок 4.1.9. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов из выбросов Булганкского грязевулканического очага (Керченский п-ов) в координатах δ¹³C - δ¹⁸O. 1 – анкерит; 2 – олигонит; 3 – сидерит; 4 – диапазон величин δ¹³C типичных морских карбонатов [Фор, 1989; Campbell, 2006]; 5 – диапазон значений δ¹³C и δ¹⁸O типичных морских карбонатов

[Φop, 1989; Campbell, 2006]

Таблица 4.1.13. Изотопный состав аутигенных карбонатов, пирита и киновари из шлиховой фракции глинистых выбросов грязевых вулканов Булканакского очага и Королевской сопки (Керченский полуостров)

	Muuanaa	δ ¹³ C	δ ¹⁸ O	δ ¹⁸ Ο	δ ³⁴ S
Объект	минерал	(VPDB), ‰	(VPDB), ‰	(VSMOW), ‰	(CDT), ‰
Сопка Андрусова	Анкерит	$+2.1\pm0.1$	$+1.9\pm0.2$	$+32.8\pm0.2$	-
Сопка Андрусова	Анкерит	$+2.2\pm0.1$	$+1.8\pm0.2$	$+32.7\pm0.2$	-
Сопка Трубецкого	Анкерит	$+2.2\pm0.1$	$+1.0\pm0.2$	$+31.9\pm0.2$	-
Сопка Трубецкого	Анкерит	$+2.0\pm0.1$	$+1.2\pm0.2$	$+32.1\pm0.2$	-
Сопка Тищенко	Олигонит	$+2.8\pm0.1$	$+1.3\pm0.2$	$+32.2\pm0.2$	-
Сопка Андрусова	Сидерит	$+3.3\pm0.1$	$+5.9\pm0.2$	$+36.9\pm0.2$	-
Сопка Трубецкого	Сидерит	$+3.5\pm0.1$	$+5.2\pm0.2$	$+36.2\pm0.2$	-
Сопка Трубецкого	Сидерит	$+3.7\pm0.1$	$+5.5\pm0.2$	$+36.5\pm0.2$	-
Сопка Тищенко	Сидерит	$+3.7\pm0.1$	$+5.4\pm0.2$	$+36.4\pm0.2$	-
Большой Тархан	Кальцит*	$+8.1\pm0.1$	$+11.0\pm0.2$	$+42.3\pm0.2$	-
Большой Тархан	Кальцит*	$+10.7\pm0.1$	$+12.7\pm0.2$	$+44.0\pm0.2$	-
Большой Тархан	Кальцит*	$+11.6\pm0.1$	$+12.8\pm0.2$	$+44.1\pm0.2$	-
Большой Тархан	Кальцит*	$+12.1\pm0.1$	$+12.9\pm0.2$	$+44.2\pm0.2$	-
Королевская сопка	Киноварь	-	-	-	$+7.50\pm0.15$
Сопка Андрусова	Пирит фрамбоиды	-	-	-	$+8.94\pm0.15$
Сопка Андрусова	Пирит кристаллы	-	-	-	$+8.23\pm0.15$
Сопка Андрусова	Пирит кристаллы	-	-	-	$+6.23\pm0.15$
Сопка Трубецкого	Пирит биоморфный**	-	-	-	$+7.40\pm0.15$
Сопка Трубецкого	Пирит биоморфный**	-	-	-	$+5.65\pm0.15$
Сопка Трубецкого	Пирит кристаллы	-	-	-	$+4.02\pm0.15$
Сопка Трубецкого	Пирит кристаллы	-	-	-	$+4.18\pm0.15$
Сопка Тищенко	Пирит биоморфный**	-	-	-	$+0.38\pm0.15$
Сопка Тищенко	Пирит кристаллы	-	-	-	$+0.36\pm0.15$
Сопка Тищенко	Пирит фрамбоиды	-	-	-	-1.53 ± 0.15

* кальцит, кристаллизующийся из вот травертинового источника Большой Тархан (см. Главу 5);

** псевдоморфозы по органическим останкам.

4.1.2.3. Сульфиды и самородные металлы

Морфология *пирита* из выбросов керченских грязевых вулканов чрезвычайно разнообразна. Он образует (1) гроздевидные агрегаты фрамбоидов, иногда частично перекристаллизованных; (2) псевдоморфозы по органическим останкам, сложенные фрамбоидами или микрокристаллитами; (3) крупные (до 200 µm) ограненные кристаллы и их агрегаты (рис. 4.1.10, 4.1.11). Пирит часто образует сростки с железистыми аутигенными карбонатами и кварцем, реже с Fe³⁺-(окси)гидроксидами и гипсом, и крайне редко – с самородной медью и AgS₂. Пространство между кристаллами и фрамбоидами пирита обычно заполнено глиной, иногда здесь же могут присутствовать микрозернистый аутигенный апатит, барит, доломит и, очень редко, кокколиты (рис. 4.1.11 Д).

Фрамбоиды имеют преимущественно сферическую форму диаметром 5-50 µm (10-20 µm в среднем) и состоят из сферических, кубических, кубооктаэдрических и, реже, октаэдрических кристаллитов размером 0.5-3 µm (рис. 4.1.10). Большинство фрамбоидов являются упорядоченными, а слагающие их кристаллиты находятся в срастании друг с другом (рис. 4.1.10 А-В). Пространство между фрамбоидами часто заполняет сливной матрикс, близкий по стехиометрии к FeS₂. Фрамбоиды демонстрируют все стадии перекристаллизации. Начальной стадии отвечают фрамбоиды, каймы которых слагает массивный агрегат агломерированных кристаллитов, тогда как в центре еще сохраняются отдельные кристаллиты, разделенные полостями (рис. 4.1.10 В). Изредка встречаются так называемые структуры «подсолнуха», где фрамбоидальные ядра окружены радиально-лучистым микрокристаллическим агрегатом (рис. 4.1.10 Г). Массивные сферулы (до 30 µm в диаметре) возникают на промежуточном этапе перекристаллизации фрамбоидов (рис. 4.1.10 Д), а плотные агрегаты из октаэдрических и, реже, кубооктаэдрических индивидов (3-10 µm) – на финальном (рис. 4.1.10 И).

Поздняя генерация пирита представлена крупными (до 100-200 µm) октаэдрическими, кубооктаэдрическими и, реже, кубическими кристаллами и их сростками (с индивидами размером 10-50 µm) (рис. 4.1.11). Поверхность крупных кристаллов сложно скульптурирована и зачастую покрыта более поздними кубическими и кубооктаэдрическими микрокристаллами. Морфологическое разнообразие аутигенного пирита не оставляет сомнений в том, что нуклеация и рост этого минерала осуществлялись многократно в процессе созревания осадка и нескольких эпизодов перекристаллизации более ранних генераций, согласно логике процесса, описанного [Large et al., 2014].



Рисунок 4.1.10. Морфология фрамбоидального пирита из глинистых выбросов Булганкского грязевулканического очага (Керченский п-ов) (BSE-фото).

А, Б – Гроздевидные агрегаты исходных сферических фрамбоидов пирита и частично перекристаллизованные фрамбоиды, приобретающие кубо-октаэдрическую огранку. Большинство фрамбоидов являются упорядоченными.

В – Гроздевидные агрегаты исходных сферических фрамбоидов пирита, заключенные в матрикс, состав которого близок к стехиометрии FeS₂. Большинство фрамбоидов являются упорядоченными, один из них имеет тригональную симметрию. Кристаллиты фрамбоидов - октаэдрические и кубооктаэдрические.

Г – Частично перекристаллизованные фрамбоиды со структурой «подсолнечник» – неизмененным ядром, окруженным каймой из радиально ориентированных кристаллов.

Д – Перекристаллизованные фрамбоиды, слагающие псевдоморфозу по фаунистическим остаткам. Фрамбоиды, края которых сложены массивным агрегатом агломерированных кристаллитов, а центр – еще отдельными сохранившимися кристаллитами, разделенными полостями, отвечают начальной стадии перекристаллизации. Массивные сферулы отвечают более прогрессивной стадии перекристаллизации.

Е, Ж – Сростки исходных фрамбоидов и крупных кубооктаэдрических кристаллов пирита, образовавшихся за счет перекристаллизации этих фрамбоидов.

3 – Перекристаллизованные фрамбоиды, слагающие псевдоморфозу по фаунистическим остаткам.

И – Агрегат октаэдрических кристаллов, образовавшихся на финальной стадии перекристаллизации фрамбоидов. Кристаллы слагают псевдоморфозу по фаунистическим остаткам.

М = матрикс; Ру = пирит; Qz = кварц.



Рисунок 4.1.11. Морфология крупных кристаллов пирита и марказита из глинистых выбросов Булганкского грязевулканического очага (Керченский п-ов) (BSE-фото).

А – Кубооктаэдрический кристалл пирита со следами травления на гранях.

Б – Кубический кристалл пирита, грани которого несут следы травления и имеют отчетливые ростовые ступени.

В – Кубооктаэдрический кристалл пирита, грани которого декорированы мелкими кристаллами более поздней генерации.

Г-3 – Октаэдрические кристаллы пирита и их агрегаты. Некоторые грани кристаллов несут следы травления (Д-Ж), имеют винтовые дислокации (Г, Ж), и декорированы мельчайшими кристаллами более поздней генерации (Г).

И – Крупный кристалл марказита.

Сос = кокколиты; Мrс = марказит; Ру = пирит; Qz = кварц.

Состав крупных кристаллов пирита, а также кристаллитов и матрикса фрамбоидов был определен методом РСМА-анализа на участках, лишенных включений. Отношение S/Fe (1.97-1.98) в кристаллитах фрамбоидов близко к стехиометрии FeS₂; они содержат до 0.91 мас. % Mn. Матрикс фрамбоидов при сохранении отношения S/Fe ~2 демонстрирует дефицит суммы (1.3-3.0 мас. %) и постоянно обогащен Mn (до 2.19 мас. %). Крупные кристаллы пирита с отношением S/Fe ~1.99 содержат до 1.33 мас. % Mn. Примеси Mn, As (до 0.60 мас. %), Ni (до 0.16 мас. %), Cu (до 0.14 мас. %) и Co (до 0.10 мас. %) распределены в пирите неравномерно.

Микроэлементный состав фракций фрамбоидального пирита и более поздних крупных кристаллов пирита был определен методом МС-ИСП из отобранных вручную концентратов (табл. 4.1.14). Всплески содержаний Zn, Cu, V, Ni и Ag в дублях проб (на 1.5-2 порядка), вероятнее всего, связаны так называемым "nugget effect" и вызваны спорадическим присутствием микровключений фаз-концентраторов соответствующих элементов [Cabral et al., 2011; Large et al., 2014; Meisel, Horan, 2016]. Поскольку все концентраты неизбежно содержали микроколичества слоистых силикатов, наиболее корректным является не прямое сопоставление их микроэлементных составов, а сравнение относительных факторов обогащения («relative enrichment factor») $EF_{3,\text{DEMEHT}} = ([C]_{3,\text{DEMEHT}}/[C]_{AI})_{0,\text{OBJASELI}}/([C]_{3,\text{DEMEHT}}/[C]_{AI})_{0,\text{CAJOK}}$ [Little et al., 2015]. Однако, поскольку в данном случае сопоставлялись содержания микроэлементов, нормировка была произведена не на содержание Al, а на концентрацию его близкого геохимического аналога распределение величин EF иллюстрирующие BO всех морфологических типах проанализированного пирита, в целом однотипны (рис. 4.1.12). Они содержат 3 максимума: (i) Mn, Co, Ni, Cu (сглаженный, $EF = 10^2 - 10^3$); (ii) As, Mo, Hg (острый, $EF = 10^3 - 10^4$); (iii) Sb, Au, Pb (выпуклый, $EF = 10^2 - 10^4$). Cd минимум отчетливо проявлен во всех фракциях, тогда как Zn минимум несколько размыт.

Конфигурация спектров распределения величин ЕF во фрамбоидальном пирите из различных образцов грязевулканических выбросов очень близка, а EF-спектры крупных кристаллов пирита в целом повторяют их на уровне более низких величин. Максимальными величинами EF отличается фрамбоидальный пирит, замещающий органические останки, он же в наибольшей степени обогащен ванадием. Диапазон концентраций элементов-примесей в пиритах ранней и поздней генераций минимален для As, Mo, Sb и существенно шире для Co, Ni, Cu, Au, Pb (рис. 4.1.12).

Лазерный МС-ИСП анализ (ЛА МС-ИСП) подтвердил регулярное присутствие включений глинистого вещества во фрамбоидальных пиритах, а также в кристаллах (табл. 4.1.15, 4.1.16). Спектры распределения величин ЕF были построены для средних величин концентраций

микроэлементов (рис. 4.1.13). Нормировка была произведена на содержание Al, определенного напрямую в каждой точке анализа (EF_{элемент} = ([C]_{элемент}/[C]_{Al})_{образец}/([C]_{элемент}/[C]_{Al})_{осадок} [Little et al., 2015]). Поскольку метод ЛА МС-ИСП позволил определить ряд дополнительных элементов (Se, Ag, Sn, Re, Tl, Bi), конфигурация спектров несколько изменилась по сравнению со спектрами, полученными путем МС-ИСП анализа пиритовых концентратов (рис. 4.1.12, 4.1.13). Для фрамбоидальных пиритов общая конфигурация спектров в целом сохранилась. Первый максимум связан с накоплением фрамбоидами Mn, Co, Ni и Cu (EF = 10^3 - 10^4). Второй максимум, обусловленный значительным накоплением фрамбоидами As, Se и Mo (EF = $10^4 - 10^5$), сохраняется и в кристаллах, хотя абсолютная величина EF снижается до 10³-10⁴. Третий экстремум обусловлен накоплением Re: для фрамбоидов величина EF_{Re} ~ 10⁴-10⁵, для кристаллов $EF_{Re} \sim 10^3 - 10^4$. Zn минимум оказался отчетливо проявлен во всех изученных пробах (EF ~ $10^1 - 10^4$) 10³). Очевидно, что в ходе диаганеза изученных нами глинистых осадков реализуется универсальный процесс перекристаллизации фрамбоидов пирита, сопровождающийся их очисткой от элементов-примесей [Large et al., 2014]. В пиритах из выбросов керченских грязевых вулканов наиболее резко (на 2-3 порядка) падают концентрации Mn, Cu, Zn, Ag, Au, а среди аутигенных фаз появляются самостоятельные минералы этих элементов [Sokol et al., 2018].

Изотопный состав серы пиритов достаточно выдержан ($\delta^{34}S = +4...+8.9 \ \%$ CDT) и существенно легче в сравнении с сульфатом морской воды ($\delta^{34}S \sim +20\%$) [Rickard, 2012] (рис. 4.1.14). Зачастую величины $\delta^{34}S$ несколько выше у фрамбоидального пирита, по сравнению с сосуществующим с ним крупнокристаллическим пиритом.

Объект	Co	пка Андрусов	a	Сопка Тр	убецкого	Сопка Тищенко		
Элемент	Фрамбоиды	Псевдомор- фозы по органич. останкам	Крупные кристаллы	Фрамбоиды	Крупные кристаллы	Фрамбоиды	Крупные кристаллы	
Ti	27.3	471	2.63	1.22	1.68	3.53	8.20	
Mn	4971	2529	585	2173	1465	3144	1605	
Co	182	145	18.7	134	32.0	130	71.0	
Ni	445	386	46.0	240	63.0	325	120	
Cu	797	412	70.0	358	62.0	179	90.0	
Zn	965	57.0	197	56.0	25.0	83.0	46.0	
As	1148	1001	134	331	175	761	329	
Hg	4.20	1.25	7.50	1.30	2.50	1.65	2.40	
Mo	111	105	17.5	22.1	18.5	70.0	19.4	
Cd	0.61	0.5	0.09	0.26	0.17	0.32	0.15	
Sb	17.6	43.0	2.32	5.00	2.13	18.2	4.23	
Au	0.08	0.08	0.01	0.06	0.02	0.05	0.02	
Pb	402	337	47.0	140	46.0	309	78.0	
Ga	0.53	0.10	0.13	0.28	0.19	0.32	0.18	
V	7.18	8.08	0.91	2.67	1.65	4.32	2.04	
Cr	12.6	9.58	1.85	10.1	3.18	3.47	1.29	

Таблица 4.1.14. Микроэлементный состав пиритовых концентратов из выбросов грязевых вулканов Булганакского очага (Керченский п-ов) по данным МС-ИСП анализа (ppm)



Рисунок 4.1.12. Спектры распределение величин фактора (ЕF) обогащения микроэлементами в пирите из глинистых выбросов Булганкского грязевулканического очага (Керченский п-ов). Данные МС-ИСП анализа пиритовых концентратов (табл. 4.1.14). Состав РААЅ по [Тейлор, МакЛеннан, 1988]. ЕF_{элемент}=[C]_{элемент}/[C]_{Ga})_{образец}/([C]_{элемент}/[C]_{Ga})_{образец}/([C]_{элемент}/[C]_{Ga})_{образец}/([C]_{элемент}/[C]_{Ga})_{образец}/([С]_{элемент}/[С]_{Ga})_{образец}/(Сопка Андрусова); 2 = крупные кристаллы пирита (Сопка Андрусова); 3 = крупные кристаллы пирита (Сопки Трубецкого и Тищенко); 4 = фрамбоидальный пирит (Сопки Андрусова, Трубецкого и Тищенко).

Объект	Сопк	а Андрус	ова	Сопка	1 Трубеці	кого	Сопка Тищенко			
_	среднее			среднее			среднее			
Элемент	(n=23)	МИН	макс	(n=12)	МИН	макс	(n=16)	МИН	макс	
Al	32.8	0.20	271	91.9	18.8	231	98.0	0.96	248	
Ti	2.80	0.27	14.7	11.9	1.72	37.8	6.97	0.44	34.7	
Mn	1209	67.7	3654	958	78.5	2323	1853	351	5715	
Co	79.3	0.23	355	141	0.8	345	46.1	1.03	206	
Ni	116	5.76	438	383	1.61	714	140	2.98	392	
Cu	123	1.34	1004	842	23.9	1656	203	6.23	678	
Zn	30.3	2.18	87.9	18.9	6.96	33.1	32.2	6.25	60.1	
As	248	3.74	1466	164	6.84	262	148	12.1	526	
Se	7.67	0.85	22.3	11.7	3.63	26.8	10.1	1.91	37.8	
Zr	0.42	0.11	1.79	0.57	0.33	1.06	0.93	0.08	2.81	
Mo	6.55	0.08	35.3	3.67	0.33	8.91	10.7	0.15	48.4	
Ag	0.43	0.01	3.19	2.19	0.61	3.93	0.82	0.02	3.24	
Cd	0.08	0.01	0.39	0.17	0.12	0.21	0.13	0.01	0.33	
Sn	0.34	0.13	1.06	6.59	0.19	25.2	0.28	0.13	0.44	
Sb	1.44	0.06	2.82	2.28	1.12	3.94	2.72	0.13	6.75	
Te	0.46	0.05	1.37	0.58	0.48	0.68	0.89	0.12	2.33	
Ce	0.12	0.002	0.45	0.17	0.02	0.26	0.25	0.01	0.93	
Re	0.04	0.002	0.11	0.005	0.002	0.007	0.02	0.001	0.05	
Au	0.02	0.004	0.06	0.02	0.01	0.05	0.02	0.01	0.03	
Tl	3.70	0.27	14.1	2.69	1.28	5.15	1.34	0.11	3.42	
Pb	47.8	0.12	511.6	250	2.68	664	68.9	2.63	207	
Bi	0.24	0.004	2.84	1.72	0.83	3.45	0.23	0.01	0.42	
Re/Mo	0.006	-	-	0.001	-	-	0.002	-	-	
Te/Se	0.06	-	-	0.05	-	-	0.09	-	-	
Sb/Se	0.19	-	-	0.19	-	-	0.27	-	-	
Tl/Se	0.48	-	-	0.23	-	-	0.13	-	-	

Таблица 4.1.15. Микроэлементный состав фрамбоидального пирита из сопочной брекчии вулканов Булганакского грязевулканического очага (Керченский полуостров) по данным ЛА МС-ИСП (ppm)

n = количество анализов.

Объект	Сопка Тищенко			Сопка Андрусова						Сопка Трубецкого		
Минерал	I	Пирит		Пирит			Марказит			Пирит		
	среднее			среднее			среднее			среднее		
Элемент	(n=11)	МИН	макс	(n=13)	МИН	макс	(n=10)	МИН	макс	(n=10)	МИН	макс
Al	760	2.7	2029	62.6	25.5	91.1	214	10.8	777	35.0	0.40	99.1
Ti	86.5	2.7	257	10.2	1.95	17.9	25.7	4.68	38.5	8.22	0.39	32.7
Mn	2012	12.3	6208	13.1	0.67	64.8	72.5	1.93	215	215	3.93	434
Co	8.69	1.81	86.4	6.15	0.25	28.5	10.3	0.59	20.0	3.11	1.57	7.87
Ni	14.2	4.52	271	42.8	0.84	176	15.5	1.07	36.8	8.70	2.60	18.6
Cu	112	3.19	647	16.7	0.93	32.5	1.86	0.81	2.91	39.2	1.68	82.2
Zn	76.9	1.62	296	8.16	0.51	26.7	6.29	0.66	14.8	17.2	1.21	41.1
As	490	3.10	933	1034	0.33	2104	278	0.23	865	23.1	2.71	60.3
Se	13.4	4.15	46.1	10.2	3.30	18.2	46.5	46.5	46.5	9.42	1.51	17.5
Zr	6.12	0.16	23.9	0.17	0.07	0.36	0.63	0.03	1.62	0.14	0.04	0.29
Мо	45.4	0.35	121	204	0.03	539	15.5	0.02	61.3	7.56	0.34	18.5
Ag	2.80	0.03	10.3	0.10	< 0.02	0.12	0.07	< 0.02	0.09	0.10	0.03	0.16
Cd	0.29	0.01	0.45	0.10	0.04	0.22	0.03	0.01	0.05	0.02	< 0.01	0.03
Sn	0.35	0.21	0.48	0.23	0.20	0.25	0.20	< 0.12	0.24	0.28	0.20	0.39
Sb	13.1	0.27	54.0	22.3	1.46	49.0	1.74	0.02	6.41	1.41	0.20	2.77
Te	6.65	1.93	6.87	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04	0.02	< 0.01	0.08
Ce	0.92	0.01	3.25	0.06	0.02	0.15	0.36	0.02	0.99	0.04	0.01	0.07
Re	0.01	0.004	0.05	0.004	0.001	0.007	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Au	0.02	0.01	0.03	0.007	0.003	0.02	0.01	0.004	0.01	0.01	0.01	0.01
Tl	1.21	0.01	2.37	2.64	0.05	5.22	1.31	0.04	4.70	3.17	0.67	6.4
Pb	249	2.46	1083	11.5	0.22	54.60	2.37	0.40	7.37	2.11	0.40	5.06
Bi	0.25	0.01	1.06	0.17	0.02	0.32	0.01	0.004	0.01	0.01	0.004	0.038

Таблица 4.1.16. Микроэлементный состав пирита и марказита (кристаллы) из сопочной брекчии вулканов Булганакского грязевулканического очага (Керченский полуостров) по данным ЛА МС-ИСП (ppm)

n = количество анализов.



Рисунок 4.1.13. Спектры распределение величин фактора обогащения (ЕF) микроэлементами в пирите и марказите из глинистых выбросов Булганакского грязевулканического очага (Керченский п-ов). Данные ЛА МС-ИСП анализа (табл. 4.1.15, 4.1.16). ЕF_{элемент}=[C]_{элемент}/[C]_{Al})_{образец}/([C]_{элемент}/[C]_{Al})_{PAAS} [Little et al., 2015]. Состав PAAS по [Тейлор, МакЛеннан, 1988].



Рисунок 4.1.14. Изотопный состав серы пирита и киновари из глинистых выбросов Булганкского грязевулканического очага (пирит) и Королевской сопки (киноварь). 1 – фрамбоидальный пирит; 2 – крупные кристаллы пирита; 3 – киноварь. Изотопный состав серы сульфата морской воды по [Rickard, 2012].

Марказит встречается в виде сростков уплощенных и призматических кристаллов размером 25-200 µm; реже образует двойники (рис. 4.1.11 И). Состав марказита отвечает стехиометрии FeS₂ (S/Fe = 1.98-1.99); регулярно присутствуют Mn (до 0.88 мас. %) и Cu (до 0.31 мас. %). Микроэлементный состав марказита был определен методом ЛА МС-ИСП . Спектры распределения EF в кристаллах пирита и марказита в целом подобны, однако марказит резко обеднен Mo и Re (табл. 4.1.16) и характеризуется высокой величиной $EF_{Ag} \sim 10^3$ (рис. 4.1.13).

Киноварь чаще всего образует массивные агрегаты неограненных микроиндивидов, реже встречаются ее кристаллы с острыми ребрами и гранями (рис. 4.1.15). В киновари Hg_{0.97}S_{1.03} методом РСМА спорадически выявляется присутствие примесей Cu (1.05 мас. %), Fe (0.94 мас. %) и Zn (до 0.38 мас. %), что может быть связано как с изоморфным замещением (Zn), так и с присутствием в минерале микровростков сульфидов Fe и Cu. Изотопный состав серы киновари (δ^{34} S = +7.5 % CDT) близок к таковому пирита (табл. 4.1.13; рис. 4.1.14).

Сфалерит образует тетраэдрические кристаллы (до 200 μ m) с острыми ребрами и вершинами. Грани имеют сложный рельеф с многочисленными незавершенными слоями роста (рис. 4.1.16 А,Б). Состав сфалерита отвечает формуле $Zn_{0.97}Fe_{0.01}S_{1.00}$. Из примесей регулярно присутствует только Fe (0.34-0.55 мас. %), содержания Cd, Cu, As и Sb ниже пределов их обнаружения PCMA методом.

Самостоятельные *Cu-Fe сульфиды (халькопирит и фаза Cu₅FeS₆)* встречаются крайне редко и, как правило, образуют сложные совместные агрегаты (рис. 4.1.16 В,Г). Халькопирит образует тетраэдрические кристаллы размером 5-20 µm. Его состав (в мас. %: 29.80 Fe, 33.47 Cu, 34.81 S и 1.17 As) отвечает формуле Cu_{0.98}Fe_{0.99}As_{0.03}S_{2.01}. Состав второго Cu-Fe сульфида Cu_{5.04}Fe_{0.89}S_{6.07} очень близок к стехиометрии Cu₅FeS₆ (в мас. %): 56.18-56.64 Cu, 8.56-8.90 Fe, 34.26-34.23 S. Фаза образует почкообразные агрегаты сферул (10-25 µm), сложенных игольчатыми микроиндивидами (1-2 µm). *Акантит* (α-Ag₂S) был обнаружен в виде мельчайших хлопьевидных индивидов на поверхности кристаллов пирита (рис. 4.1.16 Д).

Мельчайшие частицы сульфида Pb (~ 1 µm) заключены в матрикс, состоящий из Feкарбонатов, гипса и Fe³⁺-(окси)гидроксидов.

Самородное золото и Au-Ag сплавы были обнаружены в виде массивных выделений, комковатых частиц и тонких пластинок размером 30-150 µm (60-80 µm в среднем). Поверхность некоторых частиц скульптурирована более поздними округлыми образованиями (рис. 4.1.16 Е-3). Часть золотин представляет собой агрегаты микроиндивидов разных морфологических типов и генераций. Частицы золота не несут видимых следов истирания и транспортировки на значительное расстояние. Большинство изученных золотин характеризуются пробностью 735-1000, при этом по краям зерен (~890-990) и у округлых новообразований на поверхности золотин пробность максимальна (~995). Концентрации Ag в центре золотин достигают 20-25 мас. %. Медь обычно удается зафиксировать только в краевых частях золотин, а ее количество не превышает 1 мас. %.

Самородная медь образует тонкие чешуйки (~10 µm), заключенные в агрегат, состоящий из кристаллов пирита, кварца и альбита (рис. 4.1.16 И).



Рисунок 4.1.15. Морфология киновари из глинистых выбросов Булганкского грязевулканического очага (A,B,Г,E) и Королевской сопки (Б,Д) (Керченский п-ов).

А, Г – Индивиды киновари с частично сохранившейся огранкой.

Б, Д – Совершенные кристаллы киновари без следов износа.

В, Е – Неограненные индивиды.

А, Б, В – оптические фото в отраженном свете; Г, Д, Е – BSE-изображения.

Cin = киноварь; Clay = частицы слоистых силикатов.



Рисунок 4.1.16. Морфология сфалерита, сульфидов меди и серебра, а также самородных элементов из глинистых выбросов Булганкского грязевулканического очага (Керченский п-ов) (BSE-фото).

А, Б – Сростки и отдельные тетраэдрические кристаллы сфалерита с острыми ребрами и вершинами.

В, Γ – Сростки халькопирита и сульфида меди и железа (по составу близок к Cu₅FeS₆стихиометрии). Халькопирит образует тетраэдры. Cu₅FeS₆ представлен почкообразным агрегатом, состоящим из звездчатых микроиндивидов.

Д – Тонкий агрегат сульфида серебра на поверхности кристалла пирита.

Е, Ж, З – Самородное золото (с высокими концентрациями примесей серебра), образующее частицы неправильной формы, на поверхности которых находятся более поздние округлые наросты самородного золота с более высокой пробностью.

И – Пластинчатый индивид самородной меди.

Ab = альбит; Au = высокопробное золото; (Au, Ag) = золото с высоким содержанием серебра; Сср = халькопирит; Сin = киноварь; Cu = медь; Sp = сфалерит; Qz = кварц.

4.1.3. Выбросы грязевых вулканов Керченского полуострова: источники минерального вещества, микроэлементная специфика, уровни выноса осадков

4.1.3.1 Источники сноса материала в западное окончание Индоло-Кубанского прогиба в ходе майкопской седиментации

Керченско-Таманская грязевулканическая провинция расположена в пределах Индоло-Кубанского предгорного прогиба, где в ходе плиоцен-четвертичной седиментации на доюрском основании происходило накопление мощных осадочных толщ (до 11 км). Около 1/3 их мощности приходится на монотонные глубоководные глинистые отложения олигоцена – раннего миоцена, известные как майкопская серия. Они сформировались на северной окраине Восточного Паратетиса – опресненного застойного бассейна и имеют региональное распространение на Кавказе, в Предкавказье и на Крымском полуострове [Popov et al., 2010]. Глубоководная часть этого бассейна совпадала с современным Индоло-Кубанским прогибом, а шельфовые области охватывали акваторию современного Азова и равнинного Крыма. Областями сноса материала выступали: ороген Большого Кавказа, территории юга Русской платформы, в частности, Скифская плита и Украинской щит, и, в меньшей мере – сооружения горного Крыма. Вклад каждого из этих источников сноса вещества в бассейн седиментации значимо менялся в различных районах и на конкретных временных интервалах [Недумов, 1993]. Показания изотопно-геохимических индикаторов, реконструированные глубины флюиогенерации (H_{Mg-Li}) (см. Главу 3) и минералогия сопочных брекчий согласованно указывают на майкопскую осадочную толщу как главный источник твердого вещества и флюидов, питающих грязевые вулканы этого региона [Kokh et al., 2015, Sokol et al., 2018, 2019а, Лаврушин и др., 2021, 2022]. Глубины расположения резервуаров, питающих крупные грязевый вулканы, оцениваются в 2.5-3.5 км и отвечают расположению среднемайкопских толщ осадков. Реконструированные глубины заложения корней малых грязевых вулканов не превышают 1.5 км, что соответствует уровню залегания осадков верхнего майкопа.

Набор и соотношение слоистых силикатов и минералов терригенной фракции в твердых выбросах, выносимых грязевыми вулканами на поверхность, отражают, с одной стороны, специфику обстановки осадконакопления, удаленность от источника сноса и его тип, с другой стороны – интенсивность постседиментационных преобразований исходного материала. Высокая доля каолинита и малое содержание хлорита в составе грязевулканических выбросов указывают на доминирующее поступление материала в майкопский бассейн седиментации со стороны Русской платформы с развитыми каолиновыми корами выветривания. Эта же территория была источником иного зрелого терригенного материала, формирование и сортировка которого произошла в олигоцене в условиях влажного теплого климата и пассивной тектоники [Недумов, 1993]. В то же время высокая степень иллитизации смектитов (преобладание иллитов и смешаннослойных иллит-смектитов) свидетельствует в пользу существенных постседиментационных преобразований первичного глубоководного морского осадка. Последующее накопление в Индоло-Кубанском прогибе мощных палеоген-неогеновых толщ обусловило погружение майкопских осадков, их уплотнение и иллитизацию исходных преимущественно смектитовых илов [Недумов, 1993; Холодов, Недумов, 2001].

Ассоциация ультраустойчивых минералов (с преобладанием окатанных зерен рутила, ильменита, кианита, силлиманита и граната), постоянно присутствующая в грязевулканических выбросах, типична также и для осадков среднего майкопа Северного Причерноморья и Крыма. Коренным источником большинства этих минералов являются сложные породные комплексы Украинского щита, включающего магматические и метаморфические образования. Малые количества слабо окатанных эпидота, пироксенов и амфиболов, источником которых считаются горные сооружения Кавказа [Недумов, 1993], указывают на ограниченный вклад южной области окончания Индоло-Кубанского прогиба сноса в снабжение западного В период среднемайкопской седиментации. Близкое подобие минерального состава терригенной тяжелой фракции всех изученных осадков указывает на преимущественно однотипный (и, следовательно, постоянный) источник сноса в этот период, а хорошая окатанность ультраустойчивых минералов – на дальний транспорт кластического материала крупными речными системами (палео-Дон, палео-Кубань и др.) [Плахотный и др. 1971; Недумов, 1994; Ророv et al., 2004, 2010].

4.1.3.2. Карбонаты и сульфиды в майкопских осадках и выбросах грязевых вулканов

Майкопские осадки (как в естественном залегании, так и в составе выбросов грязевых вулканов) содержат обильную, разнообразную и при этом однотипную аутигенную минерализацию, в составе которой доминируют Mn- и Fe- карбонаты и Fe сульфиды. В морских глинистых осадках эти минералы принято считать характерными маркерами начальной стадии процесса сульфат-редукции [Morse, Luther, 1999]. На их примере рассмотрим тренды фракционирования микроэлементов между различными минеральными фазами в ходе раннего диагенеза майкопских осадков.

Карбонаты. Наиболее реакционноспособные формы Fe и Mn поступают в придонный осадок в главным образом виде (окси)гидроксидов, где в условиях дефицита кислорода они подвергаются восстановительному растворению [Morse, Luther, 1999]. На ранней стадии

диагенеза в бескислородной среде, но до начала сульфат-редукции, соединения Mn^{3+} и Mn^{4+} восстанавливаются до Mn^{2+} , который практически целиком переходит в раствор, тогда как большая часть железа еще остается связанной в Fe³⁺-содержащих фазах (слоистых силикатах и (окси)гидроксидах). Поэтому по достижении определенной концентрации Mn^{2+} в поровом растворе начинается рост аутигенных карбонатов, богатых Mn [Morse, Luther, 1999; Chow et al., 2000; Romanek et al., 2009]. В полном соответствии с этой схемой в изученных майкопских осадках стяжения аморфных Fe-(окси)гидроксидов, иллит и глауконит сосуществуют с разнообразными Mn-карбонатами (при отсутствии Mn-(окси)гидроксидов).

Ранее именно Мп-карбонаты (члены рядов MnCO₃-CaCO₃, CaMn(CO₃)₂-CaMg(CO₃)₂ и FeCO₃-MnCO₃) были признаны главными аккумуляторами Mn²⁺ в морских осадках, сформировавшихся в условиях аноксии [Mucci, 1988; Böttcher, 1998; Romanek et al., 2009]. Кроме того, Романэк и соавторы [Romanek et al., 2009], опираясь на свои экспериментальные данные, обосновали важность метастабильных сложных карбонатов (Ca(Fe,Mn,Mg)(CO₃)₂, известных среди литологов под собирательным именем «олигонит») как еще одного значимого депо Mn в осадках. Действительно, в изученных нами осадках майкопа большая часть Mn сосредоточена именно в составе аутигенных карбонатов сложного состава: олигоните, кутногорите, Ca-родохрозите и Mn-кальците. В умеренно восстановительных условиях (в обстановке подавленной сульфатредукции, до стадии образования аутигенных сульфидов) подавляющая часть Mn оказалась связанной в карбонатах, что объясняет низкое содержание Mn в раннем фрамбоидальном пирите.

Поскольку восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} требует более высокого восстановительного потенциала, нежели восстановление $Mn^{3+(4+)}$ до Mn^{2+} [Rue et al., 1997; Cutter et al, 2018], резонно было ожидать регенерации или обрастания ранних Mn-содержащих карбонатов более поздним сидеритом, чего в майкопских осадках обнаружено не было. Вместо этого в них регулярно присутствуют сростки сидерита и стяжений Fe^{3+} -(окси)гидроксидов. Вне таких агрегатов были найдены только сложные Mn-Ca-Fe карбонаты. Такое распределение микрокристаллов сидерита указывает на массовую нуклеацию FeCO₃ в локальных микрообъемах, смежных со стяжениями Fe^{3+} -(окси)гидроксидов, подвергавшихся восстановительному растворению. Второстепенным источником Fe^{2+} для образования карбонатов могли быть и частично растворяющиеся слоистые силикаты (в частности, глауконит). На это указывает наличие его сростков с Mg-сидеритом.

Ранее [Romanek et al., 2009] экспериментально установил, что в системе FeCO₃ - MgCO₃ - CaCO₃ (в интервале T = 25-250°C) порядок и интенсивность кристаллизации отдельных фаз в значительной мере контролируется кинетикой ростовых процессов. Среди Fe-содержащих карбонатов максимальная скорость кристаллизации отличает сидерит. Вхождение в его состав

Mg (T = 25°C) становится возможным только при очень высоком отношении Mg/Fe ≥ 10 в растворе и существенно тормозит процесс его роста. Из растворов, содержащих катионы Fe²⁺ и Ca²⁺ (в интервале Ca/Fe молярных отношений 0.03-1.11) предпочитают кристаллизоваться фазы смешанного состава (Fe,Ca)CO₃, а не конечные члены – CaCO₃ и FeCO₃. Как в морской воде, так и в поровых растворах кристаллизация кальцита дополнительно блокируется высокими концентрациями Mg [Romanek et al., 2009]. Таким образом, в незрелых морских майкопских осадках была выявлена закономерная микрогетерогенность в распределении фаз: по мере удаления от стяжений Fe³⁺-(окси)гидроксидов (источника реактивного Fe²⁺) количество микрозернистого сидерита снижается и появляются крупные кристаллы Mg-сидерита и сложных (Fe-Ca-Mg-Mn) карбонатов. Еще одним важнейшим фактором, контролирующим состав растущих из растворов сложных Fe-Ca-Mg карбонатов, является температура. При снижении температуры от 70°C до 25°C из сильно пересыщенных по отношению к магнезиту растворов ($\Omega_{mag} = 170$), содержащих Fe²⁺-, Mg²⁺- и Ca²⁺, кристаллизуется Mg-Ca сидерит, а не Ca-Fe магнезит [Romanek et al., 2009].

Изотопный состав углерода аутигенных карбонатов майкопских осадков (в том числе и вынесенных на поверхность грязевыми вулканами) достаточно выдержан ($\delta^{13}C = +2.1 \div +3.7\%$ VPDB) и указывает на то, что главным источником этого элемента был неорганический углерод морской воды. Изотопный состав кислорода ($\delta^{18}O = +1.0 \div +1.8\%$ VPDB) также в целом указывает на поступление этого элемента из морской воды.

Таким образом, онтогенез индивидов, химический состав и изотопные характеристики Ca-Mg-Fe-Mn-карбонатов позволяют сделать вывод, что эта минерализация в составе выбросов грязевых вулканов Керченского полуострова целиком унаследована от майкопских глубоководных глинистых осадков. Преимущественный рост сложных Ca-Mg-Fe(Mn)карбонатов и фаз, обогащенных Mn, при резко подчиненном количестве простых соединений (CaCO₃ и FeCO₃) целиком согласуется с моделью их образования в ходе раннего диаганеза осадка [Romanek et al., 2009]. Их появление контролировалось совокупным действием нескольких факторов: (1) наличием в первичном осадке реакционноспособных (главным образом аморфных) Fe и Mn (окси)гидроксидов; (2) составом морской воды с резким преобладанием Mg^{2+} над прочими катионами [Millero et al., 2008]; (3) умеренно восстановительной средой в первичном осадке, которая была оптимальна для опережающего восстановления Mn^{4+} до Mn^{2+} (в сравнении с подавленным переходом Fe³⁺ в Fe²⁺); (4) низкими температурами в придонном слое воды и осадка (~8°C).

Сульфиды. Согласно [Large et al., 2014], примесный состав осадочного пирита отражает микроэлементные особенности одновозрастной с ним морской воды. В частности, пириты

кайнозойских морских отложений обогащены теми же микроэлементами, что и воды современного мирового океана – Mo, As, Ni, Zn, Cu, Se. Аутигенные пириты из майкопских осадков также характеризуются максимумами Mo, As, Ni, Cu, Se и содержат Sb, Ag, Tl в тех же количествах (10-100 ppm), что и пириты из иных кайнозойских морских осадков [Large et al., 2014]. Индивидуальными геохимическими особенностями майкопских пиритов являются низкие содержания Zn и Cd на фоне обогащения Pb, Mn и Re.

Трибовиллард с соавторами [Tribovillard et al., 2006] рассматривают пирит как главную фазу-концентратор Zn в осадках, сформировавшихся в условиях дефицита кислорода. Цинк может присутствовать в пирите как изоморфная примесь (Zn²⁺→Fe²⁺) либо в виде микровключений ZnS. В то же время, в незрелых позднекайнозойских отложениях Zn и Cd могут образовывать и самостоятельные индивиды сульфидов, рассеянные в осадке. Присутствие немногочисленных ограненных кристаллов сфалерита в майкопских осадках и наличие глубокого Zn минимума на спектрах распределения микроэлементов в пирите (рис. 4.1.13) сообща указывают на то, что при их формировании был реализован второй сценарий поведения Zn. В ходе майкопской седиментации наиболее вероятным источником поступления Zn и Pb в Индоло-Кубанский прогиб представляется снос материала с Большого Кавказа, где находятся многочисленные проявления Pb-Zn минерализации [Mederer et al., 2014]. Поскольку биогенный транспорт Cd в условиях морской седиментации признан главным [Morel, 2013; Lane, Morel, 2000], его низкие содержания во всех проанализированных пробах логичнее всего связать с низкой биопродуктивностью майкопского застойного опресненного бассейна.

Обогащение марганцем не только карбонатов, но и матрикса раннего фрамбоидального пирита находит объяснение в особенностях породного состава области сноса материала в западный край Индоло-Кубанского прогиба. Здесь, вдоль южного склона Украинского щита, марганцевые карбонатные осадки олигоценового возраста и развитые по ним мощные коры выветривания тянутся с перерывами на 250 км при ширине полосы в 25 км. На этой же территории расположено и крупнейшее в Европе Никопольское Мп месторождение [Varentsov, 1996].

Главным источником Fe²⁺ для образования пирита и марказита в майкопском осадке служили Fe³⁺-(окси)гидроксиды, восстановительное растворении которых обогащало поровые воды незрелых осадков реактивным Fe²⁺. В режиме подавленной сульфатредукции при заведомом избытке железа, лимитирующим фактором кристаллизации пирита выступала концентрация [HS⁻] в растворе, а его общее количество было незначительным. Отвечающий этой стадии процесса аутигенного минералообразования ранний фрамбоидальный пирит аккумулировал максимальные количества микропримесей [Large et al., 2014]. В ходе диагенеза

осадка перекристаллизация фрамбоидов сопровождалась образованием кристаллов пирита и марказита и их очисткой от большинства примесей. При этом кристаллы FeS_2 сохранили высокие содержания As и Mo. Согласно данным СЭМ, РСМА и ЛА-МС-ИСП, перекристаллизация фрамбоидального пирита сопровождалась высвобождением ряда микроэлементов (в частности, Cu, Ag, Au, Pb), которые затем обособились в виде самостоятельных индивидов сульфидов, металлов и сплавов. Часть микроэлементов, вероятно, обособилась в виде микровключений в матрице пирита, на что указывает их неравномерное распределение в кристаллах. Так, например, в выбросах сопки Тищенко кристаллы пирита демонстрируют максимальную степень очистки от Cu, Au, Ag и Pb (рис. 4.1.13), а в тяжелой фракции глинистых выбросов появляются три минерала меди, Au⁰, (Au,Ag) сплавы и сульфид Pb (рис. 4.1.16). Кристаллы пирита из выбросов сопки Андрусова отличает низкое содержание Ag и минимальное количество Zn, при этом в сульфидном концентрате присутствуют сфалерит, акантит и киноварь.

Согласно [Morse, Luther, 1999], в осадках, чье накопление происходит в условиях дефицита кислорода, большая часть H₂S расходуется на образование сульфидов Fe. В то же время существуют кинетические предпосылки для образования иных фаз-концентраторов микроэлементов и для их соосаждения и/или сорбции на сульфидах железа. Металлы (Hg, Zn, Pb), обладающие более высокими скоростями обмена с водой (water exchange) чем Fe^{2+} , образовывали собственные сульфидные фазы до эпизода кристаллизации пирита. Металлы с более низкими скоростями обмена с водой (прежде всего, Со и Ni) вошли в состав FeS₂. Медь демонстрирует более сложное поведение – образует как собственные фазы, так и входит в состав пирита и марказита [Huerta-Diaz, Morse, 1992; Morse, Luther, 1999; Berner et al., 2013; Gregory et al., 2015]. Поскольку сростки пирита с иными сульфидами, кроме Ag₂S, обнаружены не были, прямые свидетельства последовательности их кристаллизации отсутствуют. Однако, зафиксированная очистка кристаллов пирита от большинства микроэлементов косвенным образом указывает на рост аутигенных сульфидов, а также самородных металлов и сплавов после эпизода кристаллизации фрамбоидального пирита.

Аутигенный пирит (δ^{34} S = +4...+8.9 ‰ CDT) и киноварь (δ^{34} S = +7.5 ‰ CDT) из осадков среднего майкопа имеют близкий изотопный состав серы, что указывает на единый ее источник [Sokol et al., 2018, 2019а]. Достаточно тяжелый изотопный состав серы пирита (в сравнении с сульфатом морской воды δ^{34} S ~ +20 ‰ [Rickard, 2012]) и его высокая микроэлементная нагрузка свидетельствуют о его росте в глинистом осадке в анаэробных условиях при подавленной сульфат-редукции [Seal, 2006; Large et al., 2014; Sokol et al., 2018].

4.1.3.3. Ртуть в грязевулканических выбросах: источники, особенности распределения и формы нахождения

Источники вещества. В последнее десятилетие повышенное внимание уделяется изучению и интерпретации ртутных аномалий в осадочных толщах, а совместный анализ содержания в осадках Hg и TOC и данных об изотопном составе Hg используется для реконструкции палеоусловий седиментации, выявления эпизодов вулканической активности крупных магматических провинций и даже для выяснения причин массового вымирания биоты [Sanei et al., 2012; Sial et al., 2013, 2016; Thibodeau et al., 2016; Yin et al., 2017; Grasby et al., 2013a,b, 2017, 2019, Percival et al., 2018]. Среднемайкопские осадки, составляющие основу выбросов крупных грязевых вулканов Керченско-Таманского региона, аномально обогащены Hg (до 920 мкг/кг) [Kokh et al., 2021a,b]. При этом содержания Hg в выбросах малых грязевых вулканов, преимущественно состоящих из осадков верхнего майкопа, находятся в пределах, типичных для глинистых сланцев (< 62.4 мкг/кг Hg) [Grasby et al., 2019]. Причины таких различий, равно как и появления ртутных аномалий в осадках среднего майкопа, проанализированы нами впервые [Kokh et al., 2021a,b].

Природные источники, поставляющие ртуть в мировой океан, подразделяются на терригенные (снос с континента), атмосферные и глубоководные гидротермальные [Cossa et al., 1996; Lamborg et al., 2006; Fitzgerald et al., 2007; Fitzgerald, Lamborg, 2014; Gworek et al., 2016]. Речной снос с континента включает как терригенную Hg, источником которой являются разрушающиеся магматические и метаморфические комплексы, так и атмосферную ртуть, депонированную органической и глинистой компонентами осадков [Kongchum et al., 2011]. Вклад терригенного источника главным образом определяет наличие в областях сноса эродированных породных комплексов с богатой ртутной минерализацией или ртутных месторождений. Керченско-Таманская грязевулканическая провинция приурочена к зоне накопления мощных плиоцен-четвертичных осадочных толщ глубоководного Индоло-Кубанского предгорного прогиба, куда в течении майкопской седиментации кластический материал преимущественно поступал из полнопрофильных каолинитовых кор выветривания юга Русской платформы [Недумов, 1994; Ророv et al., 2004, 2010]. Источником ультраустойчивых минералов были метаморфические и гранитные комплексы Украинского щита, а менее устойчивых минералов – Кавказ [Sokol et al., 2018].

Поскольку на юге Восточно-Европейской платформы (Днепровско-Донецкая впадина и Донецкое складчатое сооружение) расположен целый ряд ртутных месторождений, это заставляет рассмотреть их в качестве одного из источников поступления Hg в майкопские осадки. Главной структурой, контролирующей локализацию этих месторождений, является Центрально-Донецкий глубинный разлом. Никитовское рудное поле является крупнейшим из них и расположено в сводовой части Главной антиклинали Донецкого бассейна. Оруденение здесь приурочено к разломной зоне в средне- и верхнекаменноугольных отложениях [Никольский и др., 1991]. Ртутная минерализация квалифицируется как телетермальная (T до 250°C) [Manucharyants et al., 1971]. Возраст этого ртутного оруденения до сих пор остается дискуссионным [Белоус и др., 1970; Шумлянский, 1983; Панов, 1985]. Рудные тела Никитовского рудного поля вскрыты современным эрозионным срезом. Согласно реконструкциям, основанным на данных термобарогеохимии газово-жидких включений из гидротермальных минералов, вероятного палеобарического режима формирования месторождения, темпа эрозии и соответствующей ему величины эрозионного среза, формирование Никитовского рудного поля началось ~60 млн лет назад и продолжалось вплоть до неогенового времени [Суярко, Клитченко, 1991]. Следовательно, в период майкопской седиментации ртутное оруденение залегало на глубине ~450 м от поверхности и не могло поставлять кластический материал в осадки, отлагавшиеся в Индоло-Кубанском прогибе.

На сегодня установлено, что важнейшим путем поступления неорганических соединений ртути в Мировой океан является ее сухое выпадение на земную поверхность из атмосферы или осаждение с атмосферными осадками [Fitzgerald et al., 2007; Gworek et al., 2016]. Магматическая активность признана наиболее значимым геологическим источником ртути в атмосфере, а ее ежегодный вклад оценивается в 112-700 тонн [Ferrara et al., 2000; Nriagu, Becker, 2003; Pyle, Mather, 2003; Witt et al., 2008; Mason, 2009]. Сильные извержения способны вызывать кратковременные, но аномально-высокие всплески содержания ртути в атмосфере над сопредельными территориями [Bagnato et al., 2007, 2014; Witt et al., 2008].

Керченско-Таманская грязевулканическая провинция расположена на северной границе Кавказского сегмента Альпийско-Гималайского складчатого пояса, чья геологическая история включает многочисленные эпизоды субдукционного и континентального внутриплитного магматизма [Adamia et al., 2011]. Началом син-коллизионного (или орогенного) этапа развития Кавказа традиционно считается олигоцен. На этом рубеже произошло резкое снижение масштабов вулканической активности в регионе [Азизбеков и др., 1972; Милановский, Короновский, 1973; Saintot et al. 2006; Vincent et al. 2005; Adamia et al. 2008]. Единичные проявления син-коллизионного магматизма, тем не менее, имели место в пределах самой южной часть Малого Кавказа и в пограничной зоне между Большим Кавказом и Предкавказьем, где расположены многочисленные габбровые, монцонитовые, сиенитовые, диоритовые и гранитные интрузии (32-17 Ma) [Adamia et al., 2011]. В последние годы появились также доказательства существования на этой территории (в частности, на территории современной Армении) не только олигоцен-нижнемиоценовых интрузивных тел, но и субвулканических тел риодацитов (23.7 Ма), а также андезитовых (17.6 Ма) и риолитовых лавовых покровов (16.6-17.7 Ма) [Лебедев и др., 2013]. Эти факты позволяют предполагать, что потенциальным источником ртути в ходе майкопской седиментации в глубоководном Индоло-Кубанском прогибе могла быть олигоцен-нижнемиоценовая вулканическая активность в Кавказском регионе.

Особенности распределения и формы нахождения Hg. Аккумуляция ртути в глубоководных осадках является важнейшим звеном глобального цикла этого элемента [Fitzgerald et al., 2007; Mason, 2009; Gworek et al., 2016]. Одним из главных механизмов связывания ртути в водных экосистемах является ее депонирование органическим веществом донного осадка [Baldi, Bargagli, 1984; Gagnon et al., 1997; Outridge et al., 2007; Amos et al., 2014; Fitzgerald, Lamborg, 2014; Sanei et al., 2014; Grasby et al., 2019]. Однако глубоководные осадки, возникшие в условиях аноксии на фоне повышенных концентраций ртути в седиментационной среде (в том числе в периоды активизации крупных магматических провинций), обычно обогащены сульфидной формой Hg, преимущественно связанной в пирите [Sanei et al., 2012; Grasby et al., 2013b; Grasby et al., 2019]. Для майкопских глубоководных морских осадков с содержанием TOC от 0.3 до 1.5 мас. % нами впервые была определена роль органического вещества и аутигенных сульфидов в качестве депо ртути [Kokh et al., 2021 a,b].

Майкопские осадки характеризуются бимодальным распределением содержаний Hg (рис. 4.1.3). Осадки среднего майкопа отличает заметный всплеск концентраций Hg (98-920 мкг/кг, Xcp. = 384 мкг/кг), на порядок превышающий величины, характеризующие осадки верхнего майкопа (10-63 мкг/кг, Xcp. = 34 мкг/кг) (табл. 4.1.3, 4.1.4). Отношения Hg/TOC в осадках среднего майкопа также максимальны. В среднем они на порядок превышают пороговую величину 71.9 мкг/кг/мас. %, выше которой отношения Hg/TOC квалифицируются как аномальные [Grasby et al., 2019]. В выбросах Булганакского очага и Королевской сопки содержания Hg и величины Hg/TOC превышают таковые в большинстве осадков, маркирующих биотические кризисы и аноксические события в океане [Grasby et al., 2019]. В случае Булганака все маркерные величины (Hg = 130-900 мкг/кг, Xcp. = 440 мкг/кг; Hg/TOC = 130-3000 мкг/кг/мас.%, Xcp. = 714 мкг/кг/мас. %) сопоставимы с таковыми в осадках, синхронных с триасово-юрским аноксическим событием, а в случае выбросов Королевской сопки (Hg = 98-920 мкг/кг, Xcp. = 306 мкг/кг; Hg/TOC = 109-1040 мкг/кг/мас. %, Xcp. = 422 мкг/кг/мас. %) – с осадками периода девонского массового вымирания [Paschall et al., 2019].

В координатах Hg-TOC составы осадков среднего майкопа проектируются в поле 'C' с низкими величинами TOC и высокими содержаниями Hg (> 100 мкг/кг). Согласно [Grasby et al.,

2019], такие осадки возникают в режиме избытка Нg в седиментационной системе и высоких скоростей образования и захоронения сульфидов Fe (рис. 4.1.17 А). Действительно, в осадках среднего майкопа до 70 % общего бюджета Нд приходится на долю ее сульфидной формы, а шлиховой фракции регулярно присутствует киноварь и обилен обогащенный Нg пирит (до 4810 мкг/кг THg). Абсолютное большинство составов осадков среднего майкопа проектируется выше линии, отвечающей связыванию ртути в органическом веществе. Следовательно, в ходе среднемайкопской седиментации содержание Hg в осадке неизменно превышало максимальную сорбционную емкость органического вещества (рис. 4.1.17 Б). Большая часть фигуративных точек составов майкопских осадков сосредоточена между линиями сульфидного и органического связывания (депонирования) ртути. Следует подчеркнуть, что авторы диаграммы (рис. 4.1.17 Б) термином «сульфид» обозначили только пирит [Grasby et al., 2019]. Тогда как в изученных нами осадках среднего майкопа ~ 15 % образцов наряду с Нg-содержащим пиритом содержат также и киноварь (HgS) и обладают максимальными концентрациями Hg, а их фигуративные составы проецируется выше линии сульфидного депонирования. Таким образом, мы имеем как геохимические, так и прямые минералогические основания для вывода о том, что именно сульфидные формы Нg обеспечили аномально-высокий уровень аккумуляции этого элемента в осадках среднего майкопа.

Средние величины концентраций Нg в осадках верхнего майкопа, составляющих основу выбросов Владиславовского (34 мкг/кг), Солдатско-Слободского (33 мкг/кг) и Еникальского (42 мкг/кг) грязевых вулканов, ниже среднего содержания Hg в фанерозойских глинистых осадках (62.4 мкг/кг) [Grasby et al., 2019]. Величины Hg/TOC в них варьируют от 7.7 до 137 (39 в среднем), что заметно ниже такового в осадках среднего майкопа. На диаграмме TOC *vs* Hg (рис. 4.1.17 A) фигуративные точки составов верхнемайкопских осадков проектируются в поле 'A' с низкими величинами TOC и Hg. Такие характеристики отвечают фоновым содержаниям ртути в морской среде и ее преимущественному депонированию в осадке органическим веществом. Фигуративные точки составов верхнего майкопа проектируются ниже линии органического депонирования ртути (рис. 4.1.17 Б), в это же поле попадает большинство доступных данных, характеризующих фанерозойские осадки [Grasby et al., 2019]. Минералогические данные подтверждают это заключение, – в осадках верхнего майкопа резко снижаются: (i) количество сульфидной ртути в валовых пробах осадка (≤ 30 мкг/кг); (ii) количество пирита; (ii) содержание в нем ртути (670-1090 мкг/кг Hg). Сульфиды ртути в этих осадках обнаружены не были.

Осадки верхнего майкопа, выносимые на поверхность Насырским и Тобичекским грязевыми вулканами, резко обогащены органическим веществом (TOC = 2.7-4.1 мас. %, *Xcp.* = 3.3 мас. %) на фоне снижения концентрации Hg (10-64 мкг/кг, *Xcp.* = 26 мкг/кг) и величины

отношения Hg/TOC (5.8-12 мкг/кг/мас. %, *Xcp.* = 7.7 мкг/кг/мас. %) (рис. 4.1.17, табл. 4.1.4). На графике TOC *vs* Hg (рис. 4.1.17 A) их фигуративные точки частично попадают в поле 'B' с высокими величинами TOC (>~1.5 мас. %) и переменным содержанием Hg. Согласно [Grasby et al., 2019], такое соотношение Hg и TOC типично для обстановок высокой продуктивности, где количество ртути в осадке лимитирует количество органического вещества в морской экосистеме. Однако в случае рассматриваемых грязевых вулканов повышенные значения TOC в их выбросах не связаны с исходной продуктивностью морского бассейна, а обязаны своим появлением поздней нефтяной пропитки.

Таким образом, аккумуляция Hg в майкопских осадках, питающих керченские грязевые вулканы, контролировалась несколькими факторами, сочетание которых изменялась в интервале майкопской седиментации. Глубоководные глинистые осадки среднего майкопа сформировались в анаэробных условиях и преимущественно содержат ртуть в сульфидной форме – она образует собственные минеральные фазы (HgS), либо входит в виде примеси в FeS₂ с коэффициентом обогащения 2-8 в сравнении с пиритами из осадков верхнего майкопа [Sokol et al., 2018; Kokh et al., 2021 a,b]. При формировании среднемайкопских осадков концентрация Hg в седиментационной среде значительно превышала максимальную сорбционную емкость органического вещества. В осадках верхнего майкопа, сформированных в более окислительных обстановках, преобладающим механизмом аккумуляции ртути была ее сорбция на поверхности глинистых частиц, Fe³⁺-(окси)гидроксидов и связывание с органическим веществом [Kokh et al., 2021 a,b].



Рисунок 4.1.17. Составы майкопских осадков в координатах Hg (мкг/кг) – ТОС (мас.%) в сопоставлении с фанерозойскими осадками (серые квадраты, данные [Grasby et al., 2019]). Линии сульфидного и органического депо Hg, а также поля A, Б, С по [Grasby et al., 2019]).

4.1.3.4 Бор в майкопских осадках и грязевулканических выбросах: факторы аномального обогащения

Источники вещества. Содержание бора в глинистых морских осадках в значительной мере определяется его концентрацией в корах выветривания в областях сноса. Именно в ходе выветривания начинается многоэтапный процесс обогащения глинистых продуктов бором, продолжающееся затем на стадиях морской седиментации и диагенеза осадка [Spears, 1965; Lemarchand et al. 2002, 2012; Debure et al., 2018]. Наряду с высокой подвижностью бор обладает способностью аккумулироваться вторичными фазами (преимущественно слоистыми силикатами и (окси)гидроксидами Fe). Распределение бора в профилях выветривания главным образом контролируют: (1) его содержание и тип фаз-концентраторов в исходных породах, (2) фазовый состав выветрелых пород – набор и количество глинистых минералов и гидроксидов Fe, (3) соотношение между количеством песчаной и глинистой размерных фракций. При благоприятном сочетании этих факторов содержание бора в выветрелых породах становится соизмеримым с его средним содержанием в пелитовых осадках. В морской среде продукты дальнего переноса, обогащаясь тонкими фракциями и сорбируя бор из воды, дополнительно обогащаются этим элементом [Щербов, 1982; Щербов и др., 1985; Lemarchand et al., 2012].

В ходе майкопской седиментации терригенный материал сносился в глубоководный Индоло-Кубанский прогиб, главным образом, с территории Украинского кристаллического щита, где в эту эпоху на огромных площадях были развиты мощные (в среднем 30-50 м) коры выветривания [Недумов, 1994; Popov et al., 2004; 2010]. Они преимущественно сформировались по субстрату метапелитовых метаморфических пород и гранитов [Щербов, 1982], среди которых широко распространены редкометальные Li-Cs-Ta-Nb разности, а также пегматиты и грейзены с турмалином [Иванов и др., 2011; Калашник, 2015]. Содержания бора в типичных гранитах Украинского щита составляют 6-11 ppm, однако связанные с ними метасоматиты значительно богаче бором [Щербов, 1982; Иванов и др., 2011]. Для большинства кор выветривания, развитых по кислым породам Украинского щита, характерно накопление бора по всему профилю (4.8-29 ррт В; среднее – 12.5 ррт; n = 80). При этом главный его ресурс (50-80 отн.%) связан с каолинитом и иллитом, составляющими основу глинистой фракции (<10 µm) [Щербов, 1982]. Самостоятельным источником бора являются выветрелые джеспелиты, гигантские залежи которых расположены на Украинском щите [Гурский и др., 2005]. Содержание бора в свежих джеспилитах Ингулецкого месторождения (Криворожский бассейн) составляет 9.1 ± 3.2 ppm B, а в продуктах начальной стадии выветривания – 15.5 ± 5.4 ppm [Силаев и др., 2014]. В корах выветривания по джеспилитам главным концентратором бора выступают гидроксиды Fe [Su, Suarez, 2004; Koźlecki, Polowczyk, 2015]. Повышенные содержания бора также характерны для основных пород Украинского щита (7.1-33.0 ppm B, среднее – 17.9 ppm B, n = 41) и развитых по ним кор выветривания (4.2-82.0 ppm; среднее – 50.9 ppm B, n = 225) [Щербов, 1982].

В позднем Олигоцене – раннем Миоцене дальний водный перенос выветрелого материала в Индоло-Кубанский прогиб [Ророv et al., 2004; 2010] унифицировал гранулометрию среднемайкопских осадков в сторону резкого преобладания частиц размером ≤ 0.05 мм (табл. 4.1.9, рис. 4.1.4). В эпоху верхнемайкопской седиментации дальность транспортировки материала уменьшилась, что привело к увеличению доли грубозернистых частиц в осадке [Недумов, 1994]. Как следствие, осадки среднего майкопа оказались в 4 раза богаче бором по сравнению с верхнемайкопскими и в 14 раз богаче по сравнению с верхней континентальной корой. Таким образом, именно обогащение бором осадков среднего майкопа явилось ключевой предпосылкой резкого обогащения этим элементом грязевулканических флюидов и выбросов, и формирования, в итоге на Керченском полуострове, аккумуляций боратов, генетически связанных с явлением грязевого вулканизма. Поскольку корни малых грязевых вулканов Керченского полуострова располагаются в пределах верхнемайкопских отложений, их твердые выбросы и воды умеренно обогащены бором.

Грязевулканические выбросы: глинистые минералы и распределение бора. На Керченском полуострове глинистые выбросы всех крупных грязевых вулканов аномально обогащены бором (до 1500 ppm B), что в 1.8-15 раз выше, чем в РААЅ, в 4-6 раз выше, чем в майкопских осадках и в вдвое выше, чем в выбросах грязевых вулканов Тамани (862 ppm) [Kopf et al., 2003]. А. Копф с соавторами [Kopf et al., 2003] первыми предположили, что повышенные содержания бора в выбросах грязевых вулканов Тамани связаны с диагенезом осадков питающей их майкопской толщи (T ~ 60-100°C), иллитизацией смектитов, сопутствующим выделением дегидратационной воды и длительными процессами обменного взаимодействия иллитовых глин и флюида. Процесс поглощения бора глинами рассматривался ими как двухэтапный: на низкотемпературном этапе происходит адсорбция бора глинистыми частицами, а на высокотемпературном – бор встраивается в структуру слоистых силикатов (преимущественно в иллит). Позднее эта же тенденция была независимо установлена [Battaglia, Pennisi, 2016] в ходе исследования продуктов грязевого вулканизма Италии.

Главными факторами, определяющими интенсивность адсорбции/десорбции бора глинами и почвами, являются: pH раствора, гранулометрический состав осадка, его влажность и температура. При прочих равных условиях минералогия слоистых силикатов (а именно, соотношение каолинит/иллит/смектит) признано ведущим фактором, контролирующим

накопление бора в глинистых осадках и почвах [Perry, 1972; Keren, O'Connor, 1982; Goldberg, 1997; Williams et al., 2001; Koźlecki, Polowczyk, 2015; Battaglia, Pennisi, 2016].

При T<60°C поглощение бора глинами преимущественно контролируется его адсорбциейдесорбцией [Palmer et al., 1987; Goldberg, 1997; Battaglia, Pennisi, 2016], интенсивность которой в ряду глинистых минералов растет следующим образом – каолинит < монтмориллонит < иллит [Goldberg, 1997]. С ростом pH раствора интенсивности адсорбции бора всеми этими фазами также растет, достигая максимума при pH=8-10. В диапазоне pH=7-9 адсорбционные емкости каолинита и монтмориллонита становятся близкими. Однако вблизи экстремума (9 < pH < 10.5) адсорбирующая способность монтмориллонита в 1.5 раза превышает таковую каолинита. Иллит в тех же условиях адсорбирует в 2-4.5 раза больше бора, чем каолинит [Goldberg et al., 1993; Keren, O'Connor, 1982; Goldberg, 1997].

Адсорбция бора тем выше, чем мельче глинистые частицы и чем выше его концентрация в растворе [Goldberg, Glaubig, 1986; Goldberg, 1997; Williams, Hervig, 2005]. Экспериментально было показано, что более мелкая фракция смектита (монтмориллонита) адсорбирует больше бора, чем более крупная фракция иллита, что в итоге меняет ряд адсорбционной емкости бора глинистыми минералами следующим образом: каолинит < иллит < монтмориллонит [Goldberg, Glaubig, 1986]. В итоге при главенстве иллита как адсорбента бора, значительные его количества могут удерживаться в глинистом осадке и иными слоистыми силикатами. При нормальных условиях адсорбция бора на глинистых частицах обратима. Однако десорбция носит гистерезисный характер и никогда не бывает полной вследствие частичного вхождения бора в структуру слоистых силикатов [Goldberg, 1997]. Повышение температуры способствуют накоплению структурно-связанного бора в слоистых силикатах (особенно в иллите), где он изоморфно замещает Al и/или Si в тетраэдрической координации.

Экспериментально было показано, что в течение 1-3 месяцев при 60°С глинистые осадки адсорбируют ~100 ppm бора из морской воды с содержанием бора 4.5 ppm [Perry, 1972]. Однако большая часть бора накапливается в осадке на стадии его глубокого диагенеза в результате его вхождения в структуру иллита. В итоге в зрелых осадках бюджет бора главным образом определяет содержание иллита [Perry, 1972; Williams et al., 2001; Battaglia, Pennisi, 2016]. Интенсивность диагенетических трансформаций (иллитизации смектита, в частности) существенным образом зависит от температуры и контролируется геотермическим градиентом в пределах конкретной территории [Battaglia, Pennisi, 2016].

Приведенные выше данные позволяют дать объяснение аномально высоким концентрациям бора в глинистых выбросах грязевых вулканов Керченского полуострова. В их составе, а также в майкопских осадках из числа минералов бора были диагностированы только
единичные зерна турмалина [Sokol et al., 2018]. Это позволяет исключить собственные минералы бора из числа фаз, контролирующих его бюджет в осадках и рассматривать в качестве главного Поскольку рН депо данного элемента глинистые минералы. обогащенных бором грязевулканических вод составляет ~ 7.5-9.5, резонно предположить, что в контакте с ними часть бора присутствует в сорбированной форме, ведь именно в интервале $8.5 \le pH \le 10$ все глинистые минералы обладают максимальной адсорбционной емкостью в отношении этого элемента [Goldberg et al., 1993; Keren, O'Connor, 1982; Goldberg, 1997]. Накоплению бора и его долговременному дополнительно способствует связыванию доминирование в грязевулканических выбросах частиц размером ≤ 0.05 мм (табл. 4.1.9, рис. 4.1.4). Содержания бора в валовых пробах глинистых выбросов керченских грязевых вулканов и выделенных из них тонких фракций (≤ 1 µm) разнятся в несколько раз и зависят от набора глинистых минералов (рис. 4.1.2, табл. 4.1.7, 4.1.8, 4.1.11, 4.1.18).



Рисунок 4.1.18. Распределение бора в твердых выбросах и водах (средние значения), извергаемых керченскими грязевыми вулканами с различной глубиной заложения корней [Sokol et al., 2019а].

В валовых пробах выбросов малых грязевых вулканов концентрация бора составляет 105-205 ppm. В выделенных из них тонких фракциях смектит и каолинит преобладают над иллитом, а концентрация бора составляет 244-264 ppm. Содержания бора достигают максимума (до 857 ppm) в выбросах крупнейшего грязевого вулкана региона (Булганакский очаг), выносимых с глубин до 3.5 км. Тонкая фракция этих осадков обогащена бором (750 ppm) и состоит преимущественно из иллита, характеризующегося наибольшей степенью упорядоченности, что, согласно [Battaglia, Pennisi, 2016], указывает на преимущественную структурную локализацию бора. Таким образом, результаты исследования валовых проб выбросов грязевых вулканов с разными глубинами расположения корней и выделенных из них тонких фракций показали, что по мере роста степени роста диагенетической зрелости глинистых осадков происходит опережающее накопление структурно-связанного бора в упорядоченном иллите (рис. 4.1.18).

4.1.4. Резюме

Грязевые вулканы Керченского п-ова выносят на поверхность воду и глинистые массы с аномально высокими содержаниями бора. Его концентрации коррелируют с глубиной погружения олиго-миоценовых осадков майкопской серии, составляющих основу грязевулканических выбросов (рис. 4.1.18). Максимальные содержания (до ~900-1500 ppm B) зафиксированы в выбросах крупных грязевых вулканов, выносящих на поверхность преимущественно иллитовые осадки среднего майкопа. Корни этих построек достигают глубин в 3.5 км, что является максимальным реконструированным уровнем для объектов Керченского п-ова. Малые грязевые вулканы транспортируют к поверхности с глубин 1-1.5 км преимущественно смектитовые осадки верхнего майкопа, со значительно более низким содержанием бора (66-250 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) изначальное обогащение бором майкопских осадков (прежде всего, среднего майкопа) и (2) интенсивная иллитизация слагавших их смектитов при диагенезе морских глинистых осадков на глубинах более 2 км.

Специфической геохимической чертой выбросов крупных грязевых вулканов региона также является их аномальное обогащение Hg (98-920 мкг/кг), до 70% которой присутствует в сульфидной форме (примесь в пирите и киноварь). Следовательно, в среднемайкопское время концентрация Hg в седиментационной среде превышала максимальную сорбционную емкость органического вещества. Это подтверждают: (i) резко повышенные значения величин Hg и Hg/TOC в осадках среднего майкопа; (ii) появление киновари; (iii) 2-8 кратное обогащение Hg среднемайкопских пиритов относительно верхнемайкопских. Формирование сульфидов происходило в глинистом среднемайкопском осадке в анаэробных условиях при подавленной среде, значительно беднее Hg (10-63 мкг/кг), преимущественно сорбированной на глинистые частицах, Fe³⁺-(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 контролировало изменение степени аноксии бассейна

седиментации (рис. 4.1.17). Наиболее вероятным источником Hg в осадках среднего майкопа представляется олигоцен – раннемиоценовый дацит-андезитовый вулканизм, локально проявленный в это время в Кавказской коллизионной зоне.

Диагностированные в шлихах, выделенных из грязевулканических выбросов, минералы, группируются в 3 ассоциации, Первая объединяет устойчивые к истиранию метаморфические минералы с признаками дальнего переноса. Эта ассоциация терригенных минералов, типичная для майкопских толщ Северного Причерноморья, указывает на преимущественное поступление материала в бассейн седиментации с юга Русской платформы и Украинского щита. Вторая ассоциация характерна для выбросов крупных грязевых вулканов и объединяет сульфиды Fe, Zn, Cu, Hg, Ag и Ca-Mg-Fe-Mn карбонаты, сформировавшиеся в глинистом осадке застойного среднемайкопского морского бассейна в обстановке умеренной сульфатредукции. Оценки температур флюидогенерации грязевулканических вод (104-110°C) указывают на поступление материала с глубин до 2.5-3 км, подтверждая тем самым этот вывод. Третья шлиховая ассоциация (с преобладанием Fe³⁺- (окси)гидроксидов) характерна для выбросов малых вулканов, приуроченных к пост-майкопских осадков. Оценки температур флюидогенерации для вод учака тем самым за также для верхнемайкопских, чокрак-караганских и киммерийских осадков. Оценки температур флюидогенерации для вод этих объектов (50-90°С) указывают на вынос материала с глубин порядка ~1.5 км.

Таким образом, в отношении главной – глинистой компоненты грязевулкничских выбросов, а также всех охарактеризованных выше минеральных ассоциаций, грязевые вулканы выступают транспортерами вещества из глубин осадочного разреза на дневную поверхность.

4.2. Сахалинская грязевулканическая провинция

4.2.1. Макро- и микрокомпонентный состав грязевулканических выбросов

Глинистые выбросы Пугачевского и Южно-Сахалинского грязевых вулканов однотипны по химическому составу (табл. 4.2.1, 4.2.2, рис. 4.2.1, 4.2.2). Содержания в них большинства петрогенных элементов близки к таковым в песчано-глинистых породах быковской свиты (K_2bk), которые традиционно рассматриваются как основной источник вещества выбросов сахалинских грязевых вулканов. Свежие глинистые выбросы имеют достаточно выдержанный химический состав (мас.%): 61.43-63.90 SiO₂; 0.65-0.69 TiO₂; 14.86-15.59 Al₂O₃; 4.19-5.67 Fe₃O₃; 0.04-0.07 MnO; 1.46-1.79 MgO; 0.98-1.20 CaO; 2.23-2.91 Na₂O; 2.81-2.93 K₂O; 0.12-0.13 P₂O₅; 0.06-0.07 BaO; 0.23-0.76 SO₃. Концентрации большинства петрогенных элементов (за исключением Na) в свежих глинистых выбросах ниже, чем в постархейском австралийском глинистом сланце (PAAS) [Тейлор, МакЛеннан, 1988]. Разброс содержаний компонентов определяет соотношение глинистой и песчаной составляющих. В сравнении с составом верхней континентальной коры (UCC, Upper Continental Crust) [Rudnick, Gao, 2014] глинистые выбросы существенно обеднены Mn, Mg и Ca при близких уровнях содержаний прочих петрогенных элементов.

Глинистые массы различной степени выветривания, отобранные на Южно-Сахалинском грязевом вулкане, наиболее вариативны по химическому составу. Максимальные различия по содержаниям Fe_2O_3 , CaO, MnO, Al₂O₃ и K₂O в сравнении со свежими выбросами демонстрируют грязевулканические массы с поверхности покровов, естественным образом обогащенные шлиховой фракцией вследствие их перемыва атмосферными осадками (рис. 4.2.1, 4.2.3). В выветрелых сопочных массах вследствие вымывания из них глинистой фракции и накопления Fe-Ca карбонатов растет количество Fe, Ca, Mn и снижаются содержания Al и K (табл. 4.2.1, 4.2.2, рис. 4.2.1).

Суммарное содержание REE в глинистых выбросах сахалинских грязевых вулканов составляет 102-109 ppm, что в среднем на 45 % ниже, чем в PAAS (184 ppm) и на 30 % ниже, чем в UCC (148 ppm). PAAS-нормализованные спектры REE+Y изученных образцов подобны, характеризуются близкими к PAAS содержаниями Eu и Gd и отчетливым обеднением легкими (La, Ce, Pr, Nd) и тяжелыми (Ho, Er, Tm, Yb, Lu) лантаноидами (рис. 4.2.2). UCC-нормализованные спектры REE+Y образцов глинистых выбросов имеют пологую конфигурацию и также демонстрируют отчетливое обеднение легкими лантаноидами (La, Ce, Pr, Nd). Для всех спектров глинистых выбросов Южно-Сахалинского грязевого вулкана характерна отчетливая положительная Er аномалия.

Глинистые выбросы грязевых вулканов о. Сахалин обогащены бором в 2-3 раза относительно РААЅ и в 3.5-5 раз относительно осадков быковской свиты. Свежие выбросы максимально богаты бором (229-338 ppm В), в выветрелых массах его концентрация снижается, достигая минимума (84-179 ppm) в сильно выветрелых выбросах Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Литий демонстрирует аналогичные тенденции распределения. Его содержания близки в свежих выбросах обоих грязевых вулканов (60.5-67.2 ppm) и снижаются до 32.4 ppm в выветрелой сопочной брекчии. Песчано-глинистые породы быковской свиты содержат 44.1 ppm Li.

Валовые пробы глинистых выбросов сахалинских грязевых вулканов обеднены Co, Ni, Mo, Cd и Tl относительно UCC, при этом шлиховые фракции, извлеченные из них, содержат сопоставимые с UCC количества этих элементов (табл. 4.2.3). Такие элементы, как Zn, Hg, As, Ge, Se и Cu, демонстрируют умеренное накопление в валовых пробах и резкое – в шлиховых фракциях. Шлихи из выбросов Пугачевского грязевого вулкана наиболее богаты Hg и Se, концентрации которых превышают соответствующие величины в UCC на 2 порядка, а также Zn, Sb, As и Ge (превышение на порядок). Обогащение глинистых масс Bi, Pb и Cu также имеет место, но менее значительно (примерно 1.5-кратное).

-	*			Выветр	Выветрелые глинистые выбросы							
05	BK-	PG-	PG-	PG-	PG-	PG-	PG-	PG-	PG-	PG-	PG-	PG-
Ооразец	18-1	18-1-1	18-5-1	18-6-1	18-8-2	18-4-2	21-3-2	21-1-2	21-2-1	18-8-1	18-4-1	18-6-2
SiO ₂	62.88	63.72	63.55	63.71	63.52	63.90	63.43	63.81	63.78	68.00	65.17	67.46
TiO ₂	0.76	0.68	0.69	0.68	0.69	0.69	0.67	0.67	0.67	0.58	0.58	0.58
Al ₂ O ₃	14.97	14.96	14.86	15.05	14.97	15.19	15.12	15.27	15.18	11.31	11.72	11.93
Fe ₂ O ₃	6.15 0.05	5.50	5.59	5.64	5.55	5.40	5.64	5.46	5.67	6.33	6.95	5.55
	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.07	0.00
CaO	1.51	1.49	1.40	1.49	1.40	0.99	0.98	1.01	1.54	1.17	1.55	1.15
Na2O	2.16	2.27	2.49	2.36	2.41	2.35	2.29	2.46	2.23	2.96	2.72	2.99
K ₂ O	3.19	2.81	2.83	2.81	2.84	2.87	2.83	2.88	2.84	1.92	2.06	2.02
P2O5	0.14	0.13	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
BaO	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	0.04	0.05	0.05
SO ₃	0.07	0.48	0.40	0.44	0.35	0.37	0.64	0.74	0.76	0.33	0.66	0.73
ППП	4.94	6.08	6.26	6.23	6.23	6.13	5.91	5.67	5.52	5.47	6.35	5.16
Сумма	99.39	99.45	99.38	99.87	99.32	99.63	99.29	99.83	99.57	99.97	99.80	99.48
Li	44.1	66.0	67.2	66.6	66.3	67.1	62.2	65.2	66.0	44.6	49.9	51.0
Ве	1.60	1.97	1.88	1.92	1.97	1.89	1.93	2.05	1.95	1.37	1.46	1.42
B Se	00 15 4	235	313 11.2	2/4	338 12.6	248	- 5 77	-	12.4	284 11.4	182	214
SC V	13.4	11.4 81.5	11.2 79.9	80.8	90.7	82.5	5.77	11.0	15.4	11.4 53.3	55.1	10.5 56.0
Ċ	10.4	9.67	9 97	9.96	11.4	11.1	10.9	114	114	8.92	9 18	9.21
Ni	48.5	20.5	20.1	20.9	24.2	21.8	25.0	25.0	25.6	22.6	24.5	19.0
Cu	34.0	23.9	23.7	23.7	27.0	24.0	26.9	28.1	27.5	26.6	27.6	29.6
Zn	73.6	78.4	63.3	65.5	76.0	72.0	117	147	88.4	68.1	64.9	84.9
Ga	16.9	17.2	17.0	17.0	18.8	17.5	16.2	16.8	17.0	11.0	11.3	12.1
As	4.42	10.5	10.3	10.8	12.9	10.7	12.1	12.6	14.5	12.4	10.6	13.8
Rb	102	110	109	110	123	113	26.0	98.0	94.0	75.1	74.5	80.6
Sr	197	212	204	209	223	206	196	218	213	219	205	207
Y 7m	16.6	12.2 64.8	11.5 61.6	62.0	15.2	12.5	3.66	16.1	14./	14./	11.5	13.8
Zľ Nb	6 22	04.0	7.81	02.0	73.0 8.95	7.82	12.0	12.0	123	Jo.o 7.68	40.5 6.41	54.9 7 07
Mo	0.22	0.29	0.29	0.29	0.31	0.32	0.35	0.49	0.25	0.33	0.41	0.26
Cd	0.13	0.07	0.07	0.07	0.12	0.06	0.17	0.15	0.14	0.33	0.05	0.10
Sn	1.37	1.94	1.90	1.90	2.18	2.01	2.08	2.27	2.22	1.44	1.26	1.33
Sb	0.47	0.66	0.73	0.66	0.59	0.67	1.19	1.00	26.4	0.64	0.61	3.75
Cs	5.55	7.08	6.92	6.60	7.59	6.83	6.08	7.74	8.13	3.41	3.54	3.84
La	20.6	19.6	18.9	18.9	22.3	21.3	6.05	19.4	14.3	19.8	16.2	18.8
Ce	43.0	45.7	44.7	45.3	55.8	48.8	12.9	83.4	37.3	50.0	39.2	47.9
Pr	4.76	4.83	4.67	4.76	6.09	5.08	1.38	4.20	3.58	5.39	4.25	5.19
Nd	19.5	20.6	21.0	21.6	22.8	21.6	5.51	16.9	14.2	20.6	18.6	20.8
SM Fu	5.99 1.00	4.54	4.30	4.39	4.80	4.45	0.94	5.50 0.81	5.05 0.02	4.50	4.04	4.47
Gd	3.91	3.94	4.38	4.40	4.46	4.11	0.29 0.94	3.89	3.21	4 10	3.89	4.11
Tb	0.48	0.48	0.50	0.52	0.63	0.48	0.13	0.50	0.45	0.57	0.46	0.57
Dy	3.31	2.94	3.07	3.23	3.27	2.99	0.80	2.74	2.80	3.30	2.86	3.01
Ho	0.54	0.44	0.47	0.49	0.63	0.46	0.173	0.55	0.59	0.62	0.42	0.53
Er	1.91	1.47	1.51	1.58	1.50	1.50	0.56	1.78	1.85	1.43	1.29	1.98
Tm	0.22	0.16	0.18	0.18	0.24	0.18	0.09	0.24	0.26	0.22	0.15	0.21
Yb	1.73	1.22	1.30	1.38	1.43	1.30	0.78	1.64	1.75	1.26	1.05	1.19
Lu	0.21	0.15	0.16	0.17	0.19	0.16	0.12	0.26	0.26	0.19	0.13	0.16
HI Te	2.23	1./9	1.92	1.98	1.90	1.96	5./6 0.72	5.81	5./4 0.79	1.45	1.52	1.4/
ıa W	0.45	0.52	0.01	3.02	0.39	0.55	0.75	0.82	U./ð 3.60	0.51	0.39	2.00
TI	0.81	$2.00 \\ 0.41$	0.52	0.54	2.80 0.40	2.74 0.45	$^{+.14}_{0.41}$	0.74	0.40	2.12 0.27	2.08 0.40	2.00 0.28
Pb	9.38	13.8	16.8	16.7	15.9	13.6	17.0	17.1	16.6	10.27	13.6	10.9
Bi	0.14	0.21	0.30	0.30	0.21	0.23	1.14	0.29	0.27	0.15	0.17	0.14
Th	5.00	6.65	11.2	10.3	6.00	9.32	2.09	7.19	7.34	4.62	7.92	4.68
U	1.22	1.19	2.10	1.88	1.06	1.88	2.27	2.23	2.26	0.95	1.57	0.89

Таблица 4.2.1. Макрокомпонентный (в мас. %) и микроэлементный (в ppm) состав представительных образцов свежих и выветрелых глинистых выбросов Пугачевского грязевого вулкана в сравнении с песчано-глинистыми породами быковской свиты (K₂bk)

* - песчано-глинистые породы быковской свиты (K₂bk).

	Свежие глинистые выбросы							Выветрелые глинистые выбросы						
05	US-	US-	US-	US-	US-	US-		US-	US-	US-	US-	US-	US-	
Ооразец	18-5-2w	18-1-3	18-2-3	18-3-4	18-4-5	18-5-5		18-2-7	18-4-10	18-9-1	18-10-1	18-12-2	18-6-1*	
SiO ₂	63.22	62.84	62.16	63.76	61.43	63.23		62.21	61.42	63.00	62.44	61.22	44.95	
TiO ₂	0.69	0.68	0.67	0.69	0.69	0.65		0.66	0.66	0.63	0.68	0.50	0.39	
Al ₂ O ₃	15.45	15.45	15.32	15.59	15.38	15.25		14.91	14.72	14.02	15.47	11.06	8.79	
Fe ₂ O ₃	5.06	5.04	5.44	4.19	5.54	4.69		6.25	6.72	5.96	5.61	8.73	14.77	
MnO	0.06	0.05	0.07	0.04	0.06	0.05		0.08	0.10	0.08	0.07	0.14	0.32	
MgO	1.66	1.68	1.70	1.51	1.79	1.63		1.73	1.79	1.54	1.72	1.63	2.71	
CaO	0.98	0.98	1.16	0.85	1.10	0.92		1.42	1.67	1.60	1.22	2.68	5.17	
Na ₂ O	2.56	2.76	2.69	2.80	2.85	2.91		2.20	2.20	2.49	2.21	2.76	2.02	
K ₂ O	2.87	2.88	2.88	2.93	2.89	2.88		2.79	2.72	2.66	2.87	2.11	1.71	
P2O5	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13		0.12	0.13	0.13	0.13	0.13	0.10	
BaO	0.06	0.06	0.05	0.06	0.06	0.07		0.07	0.08	0.06	0.05	0.07	2.62	
SO ₃	0.26	0.31	0.33	0.23	0.30	0.25		0.36	0.37	0.41	0.37	0.51	2.15	
ппп	6.54	6.44	6.93	6.30	6.88	6.37		7.32	7.39	6.91	6.67	8.17	14.09	
Сумма	99.56	99.33	99.58	99.12	99.13	99.06		100.19	100.00	99.51	99.55	99.75	99.84	
J														
Li	61.0	63.6	61.6	65.6	62.5	60.5		55.9	54.3	55.3	58.4	38.9	32.4	
Be	1.82	1.80	1.75	1.67	1.76	1.61		1.71	1.75	1.57	1.79	1.39	1.70	
В	229	272	250	253	291	246		162	177	131	179	101	84.1	
Sc	11.9	11.9	12.1	10.2	12.0	10.1		12.9	13.5	11.7	12.1	13.7	23.8	
V	93.1	91.5	90.9	85.7	92.3	83.7		92.3	94.9	80.4	90.8	68.1	95.2	
Со	11.0	11.3	10.6	10.2	11.7	10.3		11.2	12.6	10.6	10.3	10.7	16.8	
Ni	23.1	22.3	22.2	20.2	23.7	19.9		24.2	23.9	23.2	21.4	27.6	41.4	
Cu	34.2	31.0	31.2	33.0	32.8	39.0		31.5	35.3	34.9	29.4	106	31.4	
Zn	81.6	66.6	61.0	53.9	64.6	68.4		65.0	68.0	60.9	66.7	147	120	
Ga	17.4	17.7	16.9	17.2	17.2	16.3		16.2	16.1	14.9	17.0	9.28	8.52	
As	8.20	9.30	7.60	8.40	8.06	8.22		8.59	8.56	8.70	8.23	9.34	11.2	
Rb	108	107	104	106	106	102		101	98.0	94.0	106	63.4	52.5	
Sr	210	204	195	210	220	203		198	191	183	186	186	398	
Y	13.3	13.2	13.0	12.2	11.7	11.1		13.5	13.0	11.9	12.0	14.2	23.0	
Zr	84.6	88.6	81.1	85.2	68.1	69.0		74.2	66.7	58.6	67.6	39.9	45.4	
Nb	7.42	7.16	7.00	6.65	6.70	6.29		6.86	6.21	5.82	6.31	3.58	3.00	
Мо	0.30	0.21	0.23	0.135	0.20	0.166		0.164	0.185	0.24	0.28	0.40	0.52	
Cd	0.11	0.08	0.07	0.10	0.08	0.08		0.08	0.07	0.06	0.08	0.43	0.08	
Sn	1.88	2.11	1.67	1.74	1.79	1.66		1.68	1.65	1.46	1.76	2.86	0.77	
Sb	0.70	0.81	0.38	0.33	0.64	0.39		0.40	0.44	2.77	0.48	1.31	0.38	
Cs	6.77	6.87	6.84	7.05	6.72	6.55		6.36	6.48	5.34	6.79	2.78	2.51	
La	19.7	20.7	19.0	21.5	16.8	17.5		18.2	16.1	15.1	17.1	10.7	10.5	
Ce	47.5	49.1	45.0	49.3	42.1	42.6		44.1	41.2	39.8	42.7	29.9	30.2	
Pr	4.82	4.94	4.63	4.98	4.46	4.47		4.57	4.36	4.28	4.44	3.37	3.48	
Nd	20.4	21.1	19.7	21.0	19.5	19.4		19.7	19.4	18.8	19.7	15.3	16.6	
Sm	4.08	4.23	3.97	4.13	4.07	4.04		4.11	4.18	3.98	4.10	3.73	4.71	
Eu	0.92	0.95	0.93	0.93	0.94	0.91		0.99	1.01	0.95	0.96	1.00	5.67	
Gd	3.80	4.07	3.82	3.82	3.79	3.76		4.00	4.15	3.95	3.92	4.08	5.57	
Tb	0.44	0.49	0.45	0.44	0.44	0.44		0.48	0.51	0.50	0.47	0.53	0.76	
Dy	2.96	3.22	3.05	2.92	2.83	2.83		3.12	3.30	3.04	3.09	3.61	5.32	
Но	0.47	0.52	0.49	0.47	0.45	0.44		0.51	0.52	0.48	0.47	0.54	0.79	
Er	3.19	1.83	1.66	1.71	1.49	1.54		1.74	1.74	2.06	2.19	1.78	2.61	
Tm	0.20	0.24	0.20	0.21	0.19	0.18		0.21	0.21	0.18	0.19	0.19	0.28	
Yb	1.53	1.80	1.57	1.61	1.37	1.41		1.54	1.56	1.36	1.48	1.43	2.00	
Lu	0.20	0.24	0.21	0.21	0.17	0.18		0.21	0.19	0.17	0.18	0.17	0.25	
Hf	2.30	2.63	2.39	2.47	1.97	2.19		2.14	1.98	1.86	2.17	1.16	1.27	
Та	0.70	0.60	0.55	0.51	0.50	0.48		0.51	0.47	0.49	0.53	0.28	0.27	
W	1.42	1.69	1.95	2.04	1.35	1.82		1.89	1.90	1.66	2.00	1.34	1.13	
Tl	0.40	0.52	0.46	0.50	0.46	0.50		0.46	0.48	0.45	0.48	0.38	0.30	
Pb	13.0	19.2	15.6	17.9	19.2	17.2		15.4	17.4	16.6	16.9	52.9	16.6	
Bi	0.24	0.38	0.29	0.36	0.36	0.35		0.29	0.33	0.26	0.31	0.56	0.17	
Th	6.67	12.2	11.1	12.4	11.0	10.0		10.5	10.6	8.47	10.3	7.24	8.22	
U	1.21	2.33	2.18	2.37	2.08	1.87		1.98	2.03	1.57	1.92	1.45	1.63	

Таблица 4.2.2. Макрокомпонентный (в мас. %) и микроэлементный (в ppm) состав представительных образцов свежих и выветрелых глинистых выбросов Южно-Сахалинского грязевого вулкана

* - естественным образом обогащенные шлиховой фракцией глинистые выбросы благодаря их перемыву атмосферными осадками.



Рисунок 4.2.1. Графики распределения петрогенных элемнетов в выбросах грязевых вулканов о.Сахалин и песчано-глинистых породах быковской свиты (K₂bk), нормированные на состав постархейского австралийского глинистого сланца (PAAS) [Тейлор, МакЛеннан, 1988] и верхней континентальной коры (UCC) [Rudnick, Gao, 2014].

А, Б – Южно-Сахалинский грязевый вулкан: 1 – свежие выбросы; 2 – выветрелые выбросы; 3 – естественным образом обогащенные шлиховой фракцией выбросы благодаря их перемыву атмосферными осадками; 4 – песчано-глинистые породы быковской свиты (K₂bk).

В, Г – Пугачевский грязевый вулкан: 1 – свежие выбросы; 2 – выветрелые выбросы; 3 – песчаноглинистые породы быковской свиты (K₂*bk*).



Рисунок 4.2.2. Графики распределения REE и Y в выбросах грязевых вулканов о.Сахалин и песчано-глинистых породах быковской свиты (K₂bk), нормированные на состав постархейского австралийского глинистого сланца (PAAS) [Тейлор, МакЛеннан, 1988] и верхней континентальной коры (UCC) [Rudnick, Gao, 2014].

А, Б – Южно-Сахалинский грязевый вулкан: 1 – свежие выбросы; 2 – выветрелые выбросы; 3 – песчано-глинистые породы быковской свиты (K₂bk); 4 и 5 – средние составы глинистоалевритовых (4) и песчаных (5) пород быковской свиты (данные из работы [Малиновский, 2018]). В, Г – Пугачевский грязевый вулкан: 1 – свежие выбросы; 2 – выветрелые выбросы; 3 – песчаноглинистые породы быковской свиты (K₂bk); 4 и 5 – средние составы глинисто-алевритовых (4) и песчаных (5) пород быковской свиты (данные из [Малиновский, 2018]).



Рисунок 4.2.3 Выветрелая поверхность покровов Южно-Сахалинского грязевого вулкана. А – Выветрелые покровы приобретают рыжий оттенок (в отличие от серого цвета свежих выбросов) за счет накопления на их поверхности фрагментов песчаников красноярковской свиты (K₂kr).

Б, В – Обильные фрагменты песчаников красноярковской свиты (K₂kr) с фрагментами углистого материала (В) и песчано-глинистых пород быковской свиты (K₂bk) (Б,В) на поверхности выветрелой сопочной брекчии.

Таблица 4.2.3. Средний микроэлементный состав (в ppm) валовых проб и шлиховых фракций твердых выбросов грязевых вулканов о. Сахалин в сравнении с составом верхней континентальной коры [Rudnik, Gao, 2003]

	Верхняя	Пугачевс	кий	Южно-Сахалинский			
	континентальная	валовые проб	ы шлих	валовые пробы	шлих		
	кора	n = 21	n = 8	n = 12	n = 7		
Zn	67.0	72.5	179	73.2	172		
Hg	0.05	0.53	1.24	0.07	0.09		
As	4.80	11.4	31.5	9.20	14.9		
Ge	0.40	0.77	2.03	0.80	1.05		
Se	0.09	<1.80	3.05	<1.80	2.88		
Cu	28.0	25.9	42.1	39.4	44.9		
Sb	0.40	0.90	2.03	0.50	0.47		
Bi	0.16	0.21	0.20	0.25	0.27		
Pb	17.0	13.8	26.1	18.4	19.2		

Жирным шрифтом выделены значения, значительно превышающие таковые в верхней континентальной коре.

4.2.2. Минералогия шлиховой фракции грязевулканических выбросов

Южно-Сахалинский и Пугачевский грязевые вулканы выносят на поверхность однотипный, преимущественно алеврито-глинистый материал с суммарным содержанием иллита и иллит-смектита ~30 мас. % и каолинита – 2-5 мас.%. Выбросы отличает высокая доля песка, мелкого щебеня осадочных пород (песчаников с карбонатным цементом, с углефицированным растительным материалом, глауконитовых песчаников, а также окремненных аргиллитов и пр.). Реже здесь присутствуют фрагменты измененных вулканогенноосадочных пород. В свежих выбросах суммарная доля обломочного материала может достигать 60 мас. % (кварц – 29-37 %; плагиоклаз – 18-24 %; калиевый полевой шпат – 5-11 %). Все изученные пробы содержат обильные Fe-Ca-Mg карбонаты – преимущественно Ca-Mg-сидерит (до 2-5 мас. %) при резко подчиненной доле сульфидов (<1 %), среди которых преобладает пирит; кристаллы гипса и барита единичны. В выбросах Пугачевского грязевого вулкана диагностирован монтмориллонит, а также каолинит в составе секущих кальцит-каолинитовых прожилков. Во влажном климате о. Сахалин на поверхности старых покровов происходит накопление тяжелых минералов и фрагментов пород вследствие интенсивного вымывания тонкой фракции атмосферными осадками (рис. 1.2.6 В, 4.2.3). Доля песчаной фракции в таком естественном шлихе может достигать 75 %, из которых до 20 % приходится на Ca-Mg-сидерит (образец US-18-6-1).

Минеральный состав шлиховых фракций из выбросов Пугачевского и Южно-Сахалинского грязевых вулканов подобен. Тяжелая фракция на 94-97 мас. % состоит из Fe-Mg-Са карбонатов ряда сидерит-анкерит; содержание пирита ≤ 6 мас.%, кальцита и арагонита ≤ 1 мас.%. Все шлихи содержат однотипный набор ультраустойчивых минералов со слабо выраженными либо отсутствующими признаками дальнего переноса. Преобладают зерна циркона и двуглавые кристаллы бесцветного F-Cl-апатита (с содержанием SrO и Ce₂O₃ до 0.5 мас. %) без признаков истирания. Слабоокатанные зерна рутила, циркона, ильменита, F-апатита, граната, клинопироксена и амфибола единичны. Встречается кварц, кристобалит, аморфный SiO₂ и глауконит (рис. 4.2.4). Выбросы Южно-Сахалинского грязевого вулкана также содержат многочисленные фрагменты и крошку углефицированного растительного материала (рис. 4.2.3 B), обогащенного бромом (2-4 мас.% Br), что указывает на его депонирование в морской среде. На этом же объекте во фрагментах песчаников регулярно обнаруживаются сферолиты давсонита (NaAl(CO₃)(OH)₂) и единичные индивиды бастнезита (LREE(CO₃)F). Из числа сульфатов диагностированы барит, гипс и англезит (PbSO₄), а также фосфаты REE – рабдофан (LREE(PO₄)·nH₂O) и флоренсит (LREEAl₃(PO₄)₂(OH)₆).





Рисунок 4.2.4. Облик минералов тяжелой фракции из выбросов грязевых вулканов о. Сахалин.

- А Двуглавые кристаллы (F,Cl)-апатита.
- Б Окатанный кристалл F-апатита.
- В Биогенный (F,OH)-апатит.
- Г –Д Слабоокатанные кристаллы циркона (терригенная фракция).
- Е Аутигенный барит с грубым ростовым рельефом.

Ж, 3 – Рутил: окатанные обломки (Ж); игольчатый кристалл с острыми ребрами и вершинами (З). И – Глобулярный глауконит с тонкой вкрапленностью барита.

Изображения в обратно-рассеянных электронах (BSE). Южно-Сахалинский грязевый вулкан (А, Б, Д, Е, Ж, З); Пугачевский грязевый вулкан (В, Г, И).

Ар = апатит, Brt = барит, Glt = глауконит, Rt = рутил, Zrn = циркон.

Шлиховые фракции выбросов сахалинских грязевых вулканов, помимо пирита, содержат уникальный по разнообразию набор сульфидов Fe, Zn, Pb, As, Hg, Sb, Ag, Cu (13 минеральных видов) (табл. 4.2.4). Сфалерит диагностирован во всех изученных шлиховых пробах. Галенит, реальгар и сульфид Ag присутствуют в сульфидном концентрате обоих грязевых вулканов, в половине проб также был обнаружен буланжерит, в двух – единичные микрозерна халькопирита. Прочие сульфосоли Pb-Sb-(Cu), а также сульфиды Hg и Sb были обнаружены только в пробах Пугачевского грязевого вулкана. Самородные Ag⁰, Pt⁰, и Bi⁰ редки и образуют единичные (2-5 мкм) включения в сульфидах.

Мицероц	Φοριαντα	Пугаче	вский гр	язевый в	улкан	Южно-Сахалинскии грязевый вулкан				
минерал	Формула	PG-18-1-1	PG-18- 8-1	PG-18-7- 1	US-18- 1-3	US-18- 6-1	US-18- 5-3	US-18- 4-4		
Пирит (фрамбоиды)	$FeS_{2 \ { m ky6}}$	••	••	•	••	••	•	••		
Пирит (кристаллы)	$FeS_{2 \ \text{Kyd}}$	••	•	••	••	••	•	•		
Сфалерит (Hg<0.3 мас.%)	ZnS куб	•	•	•	-	*	-	•		
Сфалерит (0.3 <hg≤3 td="" мас.%)<=""><td>$(Zn.Hg)S_{\kappa\gamma\delta}$</td><td>•</td><td>♦</td><td>♦</td><td>♦</td><td>•</td><td>•</td><td>•</td></hg≤3>	$(Zn.Hg)S_{\kappa\gamma\delta}$	•	♦	♦	♦	•	•	•		
Сфалерит (3 <hg≤27 td="" мас.%)<=""><td>$(Zn.Hg)S_{\kappa y \delta}$</td><td>•</td><td>•</td><td>-</td><td>-</td><td>•</td><td>-</td><td>-</td></hg≤27>	$(Zn.Hg)S_{\kappa y \delta}$	•	•	-	-	•	-	-		
Галенит	PbS	♦	•		•		•	♦		
Марказит	$FeS_{2 pomb}$		•	•						
Реальгар	As_4S_4	•	•	•	-	-	•	•		
Буланжерит	$Pb_5Sb_4S_{11}$	♦	•	•	•	-	-	-		
Акантит	α -Ag ₂ S	*	*	*	*	*	-	-		
Халькопирит	CuFeS ₂	*	-	-	-	-		-		
Бурнонит	CuPbSbS ₃	•	•	•	-	-	-	-		
Метациннабарит	HgSкуб	♦	•	-	-	-	-	-		
Робинсонит	$Pb_4Sb_6S_{13}$	•	-		-	-	-			
Киноварь	HgS_{TPUT}	*	-	*	-	-	-	-		
Стибнит	Sb_2S_3	*	-	-	-	-	-	-		

Таблица 4.2.4. Разнообразие сульфидов в шлиховых фракциях. извлеченных из глинистых выбросов Пугаческого и Южно-Сахалинского грязевых вулканов

Содержание минерала: ●● - >20 об.%; ● - 10-20 об.%; ■ - 1-10 об.%; ♦ - <1 об.%; * = единичные зерна; прочерк – фаза отсутствует.

4.2.2.1. Карбонаты

В выбросах Пугачевского и Южно-Сахалинского грязевых вулканов обнаружен сходный набор Fe-Ca-Mg карбонатов, среди которых преобладает *Mg сидерит* (рис. 4.2.5, 4.2.6). Он образует ромбоздрические кристаллы (до 600 µm) со сложной плитчатой скульптурой граней, сглаженными ребрами и вершинами, либо их сложные сростки (рис. 4.2.5 A, Б, И). По трещинам и границам индивидов сидерит окислен с образованием (окси)гидроксидов Fe (рис. 4.2.5 B). Обычно кристаллы сидерита содержат многочисленные хаотично распределенные включения зерен кварца и кальцита, а также частицы слоистых силикатов (рис. 4.2.5 Г, Ж, З, 4.2.6 А); реже крупные обломки зерен и кристаллов кальцита образуют ядра кристаллов сидерита (рис. 4.2.5 Д, Е, 4.2.6 Б). Обнаружены единичные сложные сростки кристаллов сидерита и анкерита, а также включения анкерита в сидерите (рис. 4.2.5 И). Спорадически кристаллы сидерита содержат включения аутигенного фрамбоидального пирита и, крайне редко, – зерна фосфатов LREE и рутил (рис. 4.2.5 К-М).

Составы сидерита из выбросов обоих грязевых вулканов широко варьируют. Диапазон составов сидерита из Пугачевского грязевого вулкана (Fe_{0.59-0.77}Mg_{0.08-0.28}Ca_{0.05-0.19}Mn_{0.00-0.01})CO ; минерал содержит (в мас.%): 2.82-10.56 MgO, 2.69-9.28 CaO и <0.57 MnO (рис. 4.2.7; табл. 4.2.5). В сидерите из выбросов Южно-Сахалинского грязевого вулкана ((Fe_{0.54-0.81}Mg_{0.04-0.30}Ca_{0.05-0.23}Mn_{0.00-0.08})CO₃) интервалы содержаний Mg и Ca близки (1.38-11.72 мас.% MgO, 2.48-11.78 мас.% CaO), а содержания Mn значительно выше (до 5.16 мас.% MnO; в среднем – 1.01 мас.%). Чаще всего примеси в сидерите распределены равномерно, и только изредка встречаются кристаллы, обладающие осцилляторной химической зональностью (рис. 4.2.6 A).

Микроэлементный состав сидеритов (включая REE+Y) был определен методом МС-ИСП после разложения его монофракций в 6 % HCl (табл. 4.2.6). Окисленные сидериты из выбросов Южно-Сахалинского грязевого вулкана характеризуются двукратным превышением концентраций Zn (247-413 ppm), V (165-180 ppm), Ni (73-84 ppm), Cr (57-59 ppm), Co (25-29 ppm) и несколько повышенным суммарным содержанием REE (54-59 ppm) в сравнении с менее окисленными сидеритами из выбросов Пугачевского вулкана (Zn 108-120 ppm, V 93-96 ppm, Ni 36-41 ppm, Cr ~28 ppm, Co ~13 ppm, ΣREE 41-49 ppm). Рост содержаний ряда микроэлементов можно объяснить их сорбцией на продуктах окисления сидерита – пленках (окси)гидроксидов Fe. Общая конфигурация PAAS-нормализованных REE+Y спектров сидеритов из выбросов обоих грязевых вулканов подобна – все они характеризуются обогащением MREE и HREE на фоне обеднения LREE (рис. 4.2.8). Среднее отношение $\Sigma LREE_{SN}/\Sigma HREE_{SN} = 0.12$, близкое к таковому в морской воде (0.166), свидетельствует в пользу кристаллизации Мg сидеритов из

растворов, являющихся ее производными [Whitfield, Turner, 1987]. Однако, характерные метки морской воды (отрицательная Се и положительная Y аномалии) в сидеритах выявлены не были. Такая особенность характерна для аутигенных карбонатов, а ее появление связывают с влиянием более поздних диагенетических процессов [Phan et al., 2019; Zhang, Shields, 2023]. Общее выполаживание спектров (REE+Y)_{SN} сидеритов можно объяснить сорбцией MREE на продуктах его окисления, а также наличием микровключений глинистого материала.

Изотопный состав углерода сидеритов ($\delta^{13}C = -1.3...+0.6\%$ VPDB) укладывается в диапазон значений, типичных морских карбонатов ($\delta^{13}C = 0\pm 2\%$ VPDB и $\delta^{18}O = +25\pm 2\%$ SMOW [Фор, 1989; Campbell, 2006]), при этом они характеризуются более высокими величинами $\delta^{18}O$ (+34.4...+36.8 ‰ SMOW) (рис. 4.2.9; табл. 4.2.7).



Рисунок 4.2.5. Облик Fe-Mg-Ca карбонатов из выбросов Южно-Сахалинского грязевого вулкана. BSE-фото.

А, Б – Крупные ромбоэдры сидерита с плитчатым рельефом граней.

В – Частично окисленный кристалл сидерита. По трещинам развиты продуктах окисления сидерита – пленки (окси)гидроксидов Fe.

Г-3 – внутреннее строение кристаллов сидерита: кристаллы с обильными включениями мельчайших кварцевых зерен (Г), с кальцитовыми ядрами (Д,Е) и с крупными фрагментами кальцита и кварца (Ж,З).

И – Блочные кристаллы сидерита, обрастающие анкерит.

К-М – Включения в сидерите: фрамбоидального пирита (К, Л), рутила (Л) и фосфатов легких REE (рабдофана?) (М).

Ank = анкерит, Cal = кальцит, Fe-oxhd = Fe³⁺-(окси)гидроксиды (гетит/гидрогетит), IS = иллитсмектит, LREE-phs = фосфаты легких REE, OM = органическое вещество, Ру = пирит, Qz = кварц, Rt = рутил; Sd = сидерит.



Рисунок 4.2.6. Изображения сидерита в обратно-рассеянных электронах (BSE) и карты в характеристическом излучении Mg, Fe, Ca, Si и Al.

А – Сросток зональных по содержанию Ca, Fe и Mg кристаллов сидерита. Изменение концентраций Ca, Fe и Mg синхронно в различных ростовых зонах индивидов.

Б – Сидерит, обрастающий сросток кристаллов кальцита. Обогащение Mg в сидерите максимально в краевых зонах. Cal = кальцит, Qz = кварц, Sd = сидерит.



Рисунок 4.2.7. Составы Fe-Mg-Ca карбонатов из выбросов грязевых вулканов о.Сахалин в координатах MgCO₃ – (CaCO₃ + SrCO₃) – (FeCO₃+MnCO₃).

Образец	CaO	FeO	MgO	MnO	SrO	Сумма	CaCO ₃	FeCO ₃	MgCO ₃	MnCO ₃	SrCO ₃
			ма	c.%					мол.%		
	Сидери	г (Пугаче	вский гря	ізевый ву.	лкан)						
1-2a	6.04	45.5	7.43	0.23	< 0.20	59.20	11.60	68.20	19.85	0.35	0.00
3-5a	7.05	48.9	2.82	0.57	< 0.20	59.34	14.22	76.96	7.91	0.91	0.00
3-7a	6.69	43.41	8.09	< 0.20	< 0.20	58.19	12.91	65.38	21.72	0.00	0.00
Мин	2.69	40.28	2.82	< 0.20	< 0.20	56.59	5.32	59.36	7.91	0.00	0.00
Макс	9.28	48.90	10.56	0.57	< 0.20	59.46	18.52	76.96	27.58	0.91	0.00
S (n=38)	6.50	44.24	7.53	0.09	< 0.20	58.37	12.61	66.99	20.26	0.14	0.00
	Сидери	г (Южно-	Сахалинс	кий грязо	евый вул	кан)					
5-5a	11.78	39.32	6.33	1.14	< 0.20	58.57	22.58	58.82	16.88	1.73	0.00
4-3a	6.63	40.33	9.95	1.37	< 0.20	58.28	12.50	59.35	26.10	2.04	0.00
2-3	6.45	44.81	5.04	2.92	< 0.20	59.22	12.71	68.92	13.82	4.55	0.00
Мин	2.48	36.67	1.38	< 0.20	< 0.20	56.18	5.00	53.97	3.94	0.00	0.00
Макс	11.78	51.22	11.72	5.16	< 0.20	60.06	22.58	81.31	30.45	7.67	0.00
S (n=91)	7.02	43.10	6.86	1.01	< 0.20	57.99	13.79	66.12	18.53	1.56	0.00
	Анкери	г (Южно-	Сахалино	ский грязо	евый вул	кан)					
4-4b	30.92	15.68	9.47	0.74	0.52	57.33	54.06	21.40	23.03	1.02	0.49
8-2	32.00	14.01	7.96	3.60	0.31	57.88	56.12	19.18	19.42	4.99	0.29
4-4a	30.71	16.76	8.59	0.88	< 0.20	56.94	54.41	23.18	21.17	1.23	0.00
Мин	29.69	13.98	7.96	0.74	< 0.20	55.66	52.80	19.09	19.42	1.02	0.00
Макс	32.00	16.76	10.63	3.60	0.52	57.88	56.12	23.18	25.84	4.99	0.49
S (n=9)	30.86	14.90	9.48	1.18	0.19	56.61	54.42	20.52	23.24	1.65	0.18
	Кальци	г (Пугаче	вский гря	зевый ву.	пкан)						
Мин	52.75	0.39	< 0.20	1.16	< 0.20	55.53	95.32	0.55	0.00	1.66	0.00
Макс	54.11	1.05	< 0.20	2.25	< 0.20	56.27	97.64	1.48	0.00	3.20	0.00
S (n=10)	53.46	0.71	< 0.20	1.69	< 0.20	55.85	96.59	0.99	0.00	2.41	0.00
	Кальци	г (Южно-	Сахалинс	кий грязе	вый вул	кан)					
Мин	49.31	0.55	< 0.20	0.44	< 0.20	55.36	90.03	0.77	0.00	0.63	0.00
Макс	54.60	1.21	< 0.20	5.94	< 0.20	56.23	98.51	1.71	0.00	8.57	0.00
S (n=7)	53.16	0.84	< 0.20	1.72	< 0.20	55.71	96.34	1.19	0.00	2.47	0.00
	Арагон	ит (Южнс	о-Сахалин	ский гря	зевый ву.	лкан)					
6-8a*	54.19	< 0.20	< 0.20	< 0.20	0.98	55.17	99.03	0.00	0.00	0.00	0.97
6-8a**	51.27	< 0.20	< 0.20	< 0.20	5.14	56.41	94.85	0.00	0.00	0.00	5.15
Мин	51.27	< 0.20	< 0.20	< 0.20	0.79	55.17	94.85	0.00	0.00	0.00	0.77
Макс	55.07	< 0.20	< 0.20	< 0.20	5.14	57.65	99.23	0.00	0.00	0.00	5.15
S(n=30)	53.87	< 0.20	< 0.20	< 0.20	1.93	55 80	98.09	0.00	0.00	0.00	1 91

Таблица 4.2.5. Представительные анализы и средний состав карбонатов из шлиховой фракции глинистых выбросов Пугачесвкого и Южно-Сахалинского грязевых вулканов, о. Сахалин (по данным СЭМ ЭДС, мас. %)

n – число анализов; *S* – стандартное отклонение; Мин – минимальное содержание; Макс – максимальное содержание; * – край зерна, ** – центр зерна.

объект	Пугачевски вул	ий грязевый кан	Южно-Саха	алинский гряз	евый вулкан
минерал	сидерит	сидерит	сидерит	сидерит	арагонит
образец	PG-18-1-1	PG-18-8-1	US-18-1-3S	US-18-3-6	US-18-1-3A
V	93.8	96.8	180	165	2.48
Cr	28.7	27.5	59.8	57.0	1.61
Mn	1224	1341	3838	3643	119
Со	13.6	13.2	25.2	28.6	1.65
Ni	36.2	41.1	73.7	84.6	2.20
Cu	1.72	1.02	0.82	3.56	1.41
Zn	120	108	413	247	24.3
Ga	0.72	1.06	1.81	1.40	0.08
Rb	4.41	3.54	4.51	4.72	1.32
Sr	385	331	195	172	9350
Y	29.2	36.1	38.4	32.4	21.8
Zr	6.96	8.79	18.6	14.3	6.08
Cs	0.65	0.52	0.69	0.69	0.24
Ba	359	169	634	244	537
La	1.40	1.75	2.20	6.97	1.00
Ce	7.38	8.92	12.0	9.15	29.2
Pr	1.20	1.48	1.81	1.49	5.08
Nd	7.75	9.14	11.3	8.86	29.9
Sm	3.46	4.05	4.67	4.07	9.28
Eu	0.96	1.01	1.44	1.19	2.12
Gd	4.71	5.82	6.50	5.97	7.71
Tb	0.99	1.24	1.32	1.04	1.12
Dy	6.07	7.69	7.75	6.93	5.50
Но	1.13	1.41	1.50	1.24	0.94
Er	2.90	3.52	3.72	3.31	2.16
Tm	0.36	0.43	0.50	0.44	0.20
Yb	1.94	2.49	3.36	2.68	1.32
Lu	0.25	0.31	0.41	0.36	0.14
Hf	0.11	0.17	0.42	0.32	0.29
Pb	2.12	2.28	4.48	6.32	6.77
Th	2.41	2.56	6.40	5.43	3.93
U	0.37	0.39	0.95	0.77	0.96
∑REE	40.62	49.42	58.95	54.00	96.01

Таблица 4.2.6. Микроэлементный (в ppm) состав сидерита и арагонита из шлиховой фракции глинистых выбросов грязевых вулканов о. Сахалин

Данные МС-ИСП анализа карбонатов после их разложения 1% HCl (арагонит) и горячей 6% HCl (сидерит). Концентрации Мо и Cd <0.02 ppm. Жирным шрифтом выделены значения концентраций микроэлементов в окисленных сидеритах Южно-Сахалинского грязевого вулкана, значительно превышающие таковые в сидеритах Пугаческого грязевого вулкана, окисленных в меньшей степени.



Рисунок 4.2.8. График распределения REE и Y в сидерите и арагоните из шлиховой фракции глинистых выбросов грязевых вулканов о. Сахалин, нормированных на состав постархейского австралийского глинистого сланца (PAAS) [Тейлор, МакЛеннан, 1988].



Рисунок 4.2.9. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов из выбросов Южно-Сахалинского грязевого вулкана (о. Сахалин) в координатах δ^{13} C- δ^{18} O.

1 – Мg-сидерит; 2 – арагонит; 3 – диапазон величин $\delta^{13}C_{(HCO3)}$ вод сахалинских грязевых вулканов (табл. 3.1.6); 4 – диапазон величин $\delta^{13}C$ типичных морских карбонатов [Фор, 1989; Campbell, 2006]; 5 – диапазон значений $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ типичных морских карбонатов [Фор, 1989; Campbell, 2006].

Образец	Фаза	Описание	δ ¹³ C (VPDB) ‰	δ ¹⁸ O (VSMOW) ‰	δ ¹⁸ O (VPDB) %0
US-1-3	Арагонит	Кристаллы из сопочной	7.00	39.50	8.32
US-1-4		брекчии	5.50	39.10	7.93
US-1-3	Mg-сидерит		-0.65	35.70	4.65
US-1-3		V nuoro and un concentor	0.10	36.30	5.22
US-1-3		Кристаллы из сопочной	0.60	36.70	5.61
US-3-6		орекчии	-0.25	36.76	5.67
US-4-4			-0.45	35.91	4.85
US-6-1	Mg-сидерит	Слегка окисленные	-1.15	34.44	3.42
US-6-1		кристаллы из сопочной	-1.30	34.50	3.47
US-6-1		брекчии	-0.40	35.30	4.25

Таблица 4.2.7. Изотопный состав кислорода и углерода карбонатов из шлиховой фракции глинистых выбросов Южно-Сахалинского грязевого вулкана (о. Сахалин)

Кальцит – второй по распространенности карбонат в выбросах сахалинских грязевых вулканов. Как правило, он образует многочисленные включения в сидерите или слагает ядра его кристаллов (рис. 4.2.5 Д-3, 4.2.6 Б). Ограненные индивиды кальцита (кристаллы ромбоэдрического габитуса и их фрагменты) крайне редки и были обнаружены преимущественно в выбросах Пугачевского грязевого вулкана. В кальците были отмечены включения барита, F-Cl-апатита и циркона. Состав кальцита из выбросов Южно-Сахалинского и Пугачевского грязевых вулканов близок ((Са_{0.90-0.99}Mn_{0.01-0.09}Fe_{0.01-0.02})СО₃ и (Са_{0.95-0.98}Mn_{0.02-0.03}Fe_{0.00-0.01})СО₃, соответственно); минерал всегда содержит примеси Fe (0.39-1.21 мас.% FeO) и Mn (0.44-5.94 мас.% MnO) (табл. 4.2.5, рис. 4.2.7), распределенные гомогенно.

Анкерит изредка удается обнаружить в выбросах Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Он образует блочные кристаллы и их сростки с крупными индивидами сидерита (рис. 4.2.5 И), либо встречается в виде мелких единичных включений в нем. Анкерит характеризуется достаточно выдержанным составом (Ca_{0.53-0.56}Mg_{0.19-0.26}Fe_{0.19-0.23}Mn_{0.01-0.05})CO₃, химическая зональность не выявлена (табл. 4.2.5, рис. 4.2.7).

Арагонит достаточно редок и присутствует только в составе глинистых выбросов Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Минерал образует удлиненные (до 1 мм), часто расщепленные кристаллы, в которых изредка встречаются единичные включения сложных агрегатов сидерита, кальцита и анкерита, а также стяжения слоистых силикатов и пирита, отдельные зерна Clапатита, кварца, сульфидов Pb-Bi и Ag (рис. 4.2.10). Арагонит ((Ca_{0.95-0.98}Sr_{0.01-0.05})CO₃) зонален, для него характерны ядра, обогащенные Sr (2.25-5.14 мас.% SrO), тогда как краевые зоны содержат 0.98-1.80 мас.% SrO (табл. 4.2.5, рис. 4.2.10 Г-Е).

Микроэлементный состав арагонита был определен методом МС-ИСП после разложения его монофракции в 1% HCl. В сравнении с Мд-сидеритом, арагонит содержит вдвое больше REE (SREE = 96 ppm) и сопоставимые количества Ba (537 ppm), тогда как концентрации прочих

микроэлементов в арагоните значительно ниже (табл. 4.2.6). Конфигурация PAASнормализованных спектров арагонита отлична от таковой Mg-сидерита и характеризуется обогащением MREE на фоне резкого обеднения LREE и умеренного обеднения HREE (рис. 3.2.8). В спектре арагонита присутствует положительная Eu аномалия. Согласно [Лаврушин и др., 2019], эта особенность может указывать на участие вулканогенного материала основного состава в формировании растворов, из которых происходил рост арагонит.

По сравнению с Mg-сидеритом и типичными морскими карбонатами арагонит имеет существенно более тяжелый изотопный состав как углерода ($\delta^{13}C = +5.5...+7.0\%$ VPDB), так и кислорода ($\delta^{18}O = +39.1...+39.5\%$ SMOW) (табл. 4.2.7; рис. 4.2.9).



Рисунок 4.2.10. Облик арагонита из выбросов Южно-Сахалинского грязевого вулкана. BSEфото.

А-В – Крупные кристаллы арагонита с включениями кальцита, сидерита и анкерита.

Г-Е – Зональные удлиненные кристаллы арагонита с ядерными частями, обогащенными Sr.

Ank = анкерит, Arg = арагонит, Cal = кальцит, Kln = каолинит, Qz = кварц, Sd = сидерит.

4.2.2.2. Сульфиды и сульфосоли

Пирит. В шлиховой фракции пирит абсолютно доминирует среди прочих сульфидов (табл. 4.2.4). Он замещает фаунистические остатки, образует фрамбоиды, ограненные кристаллы и переходные разновидности (рис. 4.2.11). Пирит зачастую содержит включения песчинок кварца и плагиоклаза, а также образует сростки с индивидами аутигенных карбонатов, реже с баритом, и очень редко – с сульфосолями, галенитом и сфалеритом. Сростков пирита с полиморфными модификациями HgS обнаружено не было. Свободное пространство во фрамбоидах и между кристаллами в сростках часто заполняет глина. Морфология фрамбоидов отвечает различным стадиям их перекристаллизации. Исходные сферические фрамбоиды состоят из кубических, кубооктаэдрических и октаэдрических кристаллитов (до 50 µm) (рис. 4.2.11 Г). Фрамбоиды промежуточной стадии перекристаллизации образуют агрегаты с неизмененным ядром, окруженным каймой из радиально ориентированных кристаллов, - так называемые «структуры подсолнухов» (sunflower structures) (рис. 4.2.11 Д). Пирит поздней генерации представлен достаточно крупными (размером до 200 µm) плоскогранными кристаллами октаэдрического, кубооктаэдрического и кубического габитуса, часто образующих сростки (рис. 4.2.11 Ж,3). Некоторые крупные кристаллы имеют сложную скульптуру граней и покрыты россыпью более поздних мелких индивидов.

Микроэлементный состав пирита (как фрамбоидов, так и кристаллов) был определен методом ЛА МС-ИСП [Sokol et al., 2021] (табл. 4.2.8). Фрамбоидальный пирит богат примесями (среднее, n = 8, в ppm): Mn (744), Ni (394), Cu (361), As (108), Pb (96.6), Co (85.6), Zn (55.1) и Tl (31.0). Он также содержит незначительные количества (в ppm): Hg (2.06-27.0), Sb (2.05-13.0), Mo (2.49-12.8), Ag (1.20-5.57), Ge (до 1.78), Bi (до 1.41), V (0.44-0.86), Au (до 0.19) и Ga (до 0.15). Для фрамбоидальных пиритов характерны нерегулярные «всплески» концентраций (в ppm, максимум): As (4181), Pb (1017), Cu (943), Ni (2139), Co (1046), Tl (301), Bi (70), Ag (47) и Se (31). Вероятнее всего, они связаны с присутствием субмикронных индивидов Pb-Sb-(Cu) сульфосолей, галенита и реальгара. По сравнению с фрамбоидами перекристаллизованный пирит заметно обеднен примесями (среднее, n = 13, в ppm): As (47.29), Ni (22.20), Mn (20.73), Zn (13.13) и Tl (12.98). Содержания прочих элементов не превышают 15 ppm: Ge (0.18-14.16 ppm), Co (0.11-8.07 ppm), Mo (до 8.14 ppm), Cu и Sb (до 5.35 ppm), Pb (0.29-3.65 ppm), Hg (до 1.93 ppm), V (до 0.48 ppm), Ga (до 0.13), Ag (до 0.04).

Все проанализированные пириты характеризуются более низкими величинами ³⁴S в сравнении с сульфатом морской воды (рис. 4.2.12). Наиболее легким изотопным составом серы обладают кристаллы пирита: +14.0...+14.8 ‰ и +14.2...+15.8 ‰ (Южно-Сахалинский и

Пугачевский грязевые вулканы, соответственно). Изотопный состав серы фрамбоидального пирита заметно тяжелее: +18.5...+19.6 ‰ (Южно-Сахалинский грязевый вулкан) и +18.0 ‰ (Пугачевский грязевый вулкан). Величины δ^{34} S, характеризующие крупные кристаллы пирита, извлеченные из обломков верхнемеловых песчаников из выбросов Южно-Сахалинского вулкана, укладываются в интервал от +12.9 ‰ до +14.2 ‰ и близки к величинам δ^{34} S, присущим кристаллам пирита из глинистого матрикса выбросов.



Рисунок 4.2.11. Облик пирита (А-3) и марказита (И) из выбросов грязевых вулканов о. Сахалин. А – Ботриодальный агрегат фрамбоидов пирита.

Б, В – Псевдоморфозы пирита по фаунистическим остаткам.

Г – Ботриодальный агрегат фрамбоидов пирита, скрепленных сливным пиритом.

Д – «Sunflower structures» – фрамбоидальные агрегаты с неизмененным ядром, окруженным каймой из радиально ориентированных кристаллов.

Е – Псевдоморфоза по фаунистическим останкам, состоящая из октаэдрических кристаллов пирита – пример финальной стадии перекристаллизации фрамбоидов.

Ж, 3 – Сросток кубических (Ж) и октаэдрических (З) кристаллов пирита.

И – Округлый сросток призматических кристаллов марказита с микроиндивидами барита на поверхности.

BSE- изображения. Грязевыфе вулканы – Южно-Сахалинский (А) и Пугачевский (Б-И). Brt = барит; Clay = глинистые частицы; Mrc = марказит; OM = органическое вещество; Ру = пирит.

	Фрамбоидѕ и псевдоморфозы (n = 8)	Сростки кристаллов (n = 13)
Zn	55.1	13.13
Mn	744	20.73
Co	85.6	3.07
Ni	394	22.20
Cu	361	<5.35
As	108	47.29
Hg	13.2	1.93
Tl	31.0	12.98

Таблица 4.2.8. Средние содержания микроэлементов в пиритах из твердых выбросов Пугачевского и Южно-Сахалинского грязевых вулканов по данным ЛА МС-ИСП анализа (в ppm)



Рисунок 4.2.12. Изотопный состав серы кристаллического (1) и фрамбоидального (2) пирита из Пугачевского и Южно-Сахалинского грязевых вулканов, а также пирита из верхнемеловых песчаников (3) в сравнении с сульфатом морской воды [Rickard, 2012]. Изотопные характеристики приведены относительно стандарта Canyon Diablo Troilite (CDT).

Марказит редок. Обнаружен в виде округлых сростков призматических кристаллов, на поверхности которых встречаются микроиндивиды барита (рис. 4.2.11 И). Марганец (до 1.2 мас.%) является единственной примесью, достоверно определенной в этом минерале.

Несмотря на повышенные содержания ртути в валовых пробах выбросов сахалинских грязевых вулканов (до 530 мкг/кг), в результате тщательных поисков единичные зерна *сульфидов Hg* удалось обнаружить только в тяжелой фракции выбросов Пугачевского вулкана. Преобладает метациннабарит в виде угловатых или слабо окатанных фрагментов до 300 µm в поперечнике (рис. 4.2.13 A). Изредка этот минерал обладает кавернозной поверхностью и содержит включения Fe-Ca-Mg карбонатов или глины. В нем также были обнаружены вростки Pb-Sb сульфосолей. Главными примесями в метациннабарите являются Zn (1.14-3.29 мас.%) и Se (1.18-3.40 мас.%); содержания Fe и Ni менее 0.4 мас.%. Киноварь, отвечающая по составу HgS, встречается крайне редко (рис. 4.2.14 Б).

Веретенообразные индивиды *реальгара* (до 400 µm) с характерным слоисто-ступенчатым рельефом поверхности присутствуют в большинстве изученных шлихов, хотя и

немногочисленны (рис. 4.2.13 В). Изредка на поверхности минерала отмечаются примазки оранжево-желтого *аурипигмента*. Состав минерала отвечает стехиометрии As₄S₄, единственная постоянно присутствующая примесь – Sb (0.3-0.4 мас.%). При СЭМ исследованиях в реальгаре были обнаружены единичные мельчайшие (<10 µm) вростки антимонита (Sb₂S₃). Анализ ЛА МС-ИСП подтвердил неоднородное распределение Sb в реальгаре (2942-9711 ppm; в среднем 5432 ppm; n=9), вероятнее всего, обусловленное наличием включений антимонита. Достоверно определяются также микроколичества Hg (*Xcp.* = 8.71 ppm) и Bi (*Xcp.* = 6.22 ppm).

Сульфосоли Pb-Sb-(Cu) регулярно присутствуют в тяжелой фракции, извлеченной из выбросов Пугачевского грязевого вулкана, где были обнаружены буланжерит (Pb₅Sb₄S₁₁), робинсонит (Pb₄Sb₆S₁₃, с примесью Bi до 1.5 мас.%) и бурнонит (PbCuSbS₃). В шлихах Южно-Сахалинского вулкана присутствуют только единичные индивиды буланжерита (табл. 4.2.4). Сульфосоли присутствуют в шлихах в виде спайных выколков или, реже, сложных сростков (рис. 4.2.13 Г-Е). Буланжерит иногда содержит включения мелких кристаллов пирита, редко образует агрегаты с галенитом и перекристаллизованными фрамбоидами пирита. Во вскрытых флюидных включениях в Pb-Sb-S сульфосолях идентифицированы кристаллы KCl и, реже, KCl + NaCl. Методом ЛА МС-ИСП были проанализированы только 2 достаточно крупных и однородных спайных выколка буланжерита, которые показали близкий примесный состав (в ppm): Se – 5742-5937; As – 784-934; Bi – 706-842; Te – 56-59; Hg – 44-51; Tl ~ 7.

Галенит регулярно присутствует в шлиховых фракциях в виде мелких спайных выколков и, реже, в виде совершенных кубических или октаэдрических кристаллов с острыми ребрами (размером до 200 μ m). В единичных случаях зафиксированы его ксеноморфные зерна со следами сильного износа (окатывания), иногда частично замещенные англезитом (PbSO4) (рис. 4.2.13 Ж,3). В шлихах преобладают мономинеральные зерна галенита, изредка он образует сростки с сульфосолями Pb и Sb или с баритом, иногда содержит включения каолинита и, очень редко, – микрозернистый (халцедоновидный) SiO₂. В галените из выбросов Пугачевского грязевого вулкана методом СЭМ регулярно фиксируется присутствие примесей Se (0.32-2.10 мас.%; в среднем 1.14 мас.%; n=10) и изредка Cu (до 0.67 мас.%), Sb (до 0.94 мас.%), Ni (до 1.96 мас.%) и Bi (до 3.0 мас.%). Анализ однородных зерен галенита методом ЛА МС-ИСП подтвердил его обогащение (*Xcp.*, n=4) Se (19567 ppm) и Sb (1825 ppm), а также выявил невысокие, но устойчивые содержания Ag (277 ppm) и низкие концентрации As (120 ppm); Hg (110 ppm) и Bi (26.4 ppm). Значительные вариации содержаний Sb и Bi, определенные методами СЭМ и ЛА МС-ИСП, вероятнее всего, обусловлены присутствием в галените субмикронных включений Pb-Sb-(Bi) сульфосолей.

Единичные индивиды *халькопирита* были обнаружены в виде включений в агрегате Pb-Sb сульфосолей и галенита. Микровключения (<5 μm) *сульфида Ag* (вероятнее всего, акантита α-Ag₂S; Ag ~ 86 мас.%; S ~ 13 мас.%) регулярно присутсвуют в других сульфидах (рис. 4.2.13 И).



Рисунок 4.2.13. Облик разнообразных сульфидов Zn, Pb, Hg, As, Sb и сульфосолей Pb и Sb из выбросов грязевых вулканов о. Сахалин.

А – Индивид метациннабарита с глинистыми частичками на поверхности.

Б – Окатанный фрагмент кристалла киновари.

В – Удлиненный окатанный кристалл реальгара.

Г, Д, Е – Обломки кристаллов сульфосолей Pb, Sb, Cu (Г – робинсонит; Д – буланжерит; Е – бурнонит) с глинистыми частичками на поверхности.

Ж, 3 – Кристаллы галенита кубического габитуса.

И – Микроиндивиды Ag₂S на поверхности кристалла сфалерита.

А, В-И – изображения в обратно-рассеянных электронах (BSE); Б – изображение во вторичных электронах (secondary electrons, SE). Пугачевский грязевый вулкан (А-Ж, И); Южно-Сахалинский грязевый вулкан (3). Boul = буланжерит; Bour = бурнонит; Cin = киноварь; Clay = глинистые частицы; Gn = галенит; Mcin = метациннабарит; Rbs = робинсонит; Rlg = реальгар; Sp = сфалерит. Сфалерит преимущественно сосредоточен тонких и пылеватых фракциях (<0.5 мм) шлиха. Наиболее обычны его медово-желтые и красноватые тетраэдрические кристаллы, двойники псевдооктаэдрического габитуса и спайные выколки (рис. 4.2.14). Иногда встречаются сложные сростки кристаллов с регенерированными поверхностями либо неограненные зерна. Сфалериты, содержащие более 2 мас.% Нg, часто обладают микрокавернозным внутренним строением с отчетливыми структурами естественного травления (рис. 4.2.14 Г-Д). Для сфалеритов характерен захват многочисленных включений Fe-Ca-Mg карбонатов и/или глинистых частиц. Нередко отравление поверхности растущего кристалла глинистыми частицами препятствовало нормальному оформлению внешних ростовых слоев и приводило в итоге к расщеплению кристаллов и их последующему многоглавому росту. Включения галенита, Pb-Sb сульфосолей и сульфида Аg в сфалеритах крайне редки (рис. 4.2.15 А.Г).

Сфалерит из выбросов сахалинских грязевых вулканов отличают экстремально высокие содержания Hg и Ge, что сделало целесообразным детальное изучение его химического состава. Методами СЭМ и РСМА в сфалеритах были определены количества Zn, S, Fe, Cd и Hg (табл. 4.2.9, 4.2.10, 4.2.11). Содержания всех прочих примесей определялись методом ЛА МС-ИСП (табл. 4.2.12). Детали процедур изложены в работе [Sokol et al., 2021]. По содержанию Hg сфалериты были подразделены на 3 типа: низко-Hg (1 тип, <1 мас.% Hg), средне-Hg (2 тип, 1-3 мас.% Hg) и высоко-Hg (3 тип, 3-27 мас.% Hg). Низко-Hg сфалериты гомогенны по составу (табл. 4.2.10), что подтверждает ЛА МС-ИСП анализ (табл. 4.2.12). Богатые и обогащенные ртутью сфалериты (2 и 3 типы) гетерогенны. Внутри таких зерен присутствуют области резкого (на порядки) обогащения Hg, различные по конфигурации и размерам (табл. 4.2.11, рис. 4.2.15, 4.2.16). Чаще всего участки резкого обогащения ртутью представляют собой тонкие, извилистые полосы, расположение которых не контролируется геометрией кристалла (рис. 4.2.15 A, Б). Единичные зерна сфалерита окружают тонкие сплошные ртутистые каймы (шириной 1-10 μ m) (рис. 4.2.15 B) или широкие зоны (до 70 μ m) с пятнистым распределением участков, обогащенных Hg (рис. 4.2.16 A), которые окружены низко-Hg матриксом (табл. 4.2.11).

Аналогичная особенность распределения иногда наблюдается и для железа, однако она отчетливо проявлена только в обогащенных Hg сфалеритах 3 типа (рис. 4.2.16). Содержание железа чаще всего попадает в диапазон <0.03-0.50 мас. % (85 % случаев) и всегда ниже 0.40 мас.% в низко-Hg сфалеритах (табл. 4.2.9, 2.2.10). В сфалеритах 2 и 3 типов между содержаниями Hg и Fe существует положительная корреляция (рис. 4.2.16). Концентрация Cd в подавляющем большинстве изученных зерен ниже пределов обнаружения методами СЭМ ЭДС и РСМА анализов.

Во избежание загрязнения ртутью прибора ЛА МС-ИСП анализ выполнялся только для зерен сфалерита с содержанием Hg <1.5 мас.%. Для большинства таких зерен были получены гладкие профили абляции Ge, Cd, In, Mn, Co и Tl, что свидетельствует об их гомогенном распределении [Cook et al., 2009]. Всплески содержаний Pb, Sb, Bi, Cu, Ag и Se указывают на наличие микровключений галенита и/или сульфосолей Pb-Sb-Cu (рис. 4.2.17). Сфалериты 1 типа обеднены Mn (2.70 ppm для Пугачевского и 6.47 ppm для Южно-Сахалинского вулканов, соответственно) на фоне аномальной высоких концентраций Ge (3295 ppm и 3258 ppm) (табл. 4.2.12). Содержания Cd в среднем составляют 455 ppm в сфалеритах Пугачевского вулкана, при этом в сфалеритах Южно-Сахалинского вулкана его средняя концентрация возрастает до 997 ppm (n = 22) и в ¼ случаев достигает 1000 ppm (3964 ppm максимум). Содержания Cu (248 и 188 ppm), Ga (91.1 и 86.2 ppm), Se (84.6 и 99.3 ppm), Sb (56.4 и 61.9 ppm), Pb (52.2 и 46.1 ppm) остаются низкими во всех сфалеритах 1 типа. Концентрации As, Co, Ag, In, Bi, Tl и Ni менее 10 ppm.

Примесные составы сфалеритов 1 и 2 типов подобны (табл. 4.2.12). Сфалериты 2 типа содержат значительные количества Ge (в среднем 3337 ppm для Пугачевского и 3113 ppm для Южно-Сахалинского вулканов, соответственно) и бедны Mn (5.02 и 5.92 ppm). Содержания в них Se (73.6 и 72.5 ppm), Pb (47.7 и 45.4 ppm), As (6.63 и 10.2 ppm), Ag (4.56 и 5.42 ppm), Bi (0.201 и 0.367 ppm) и Tl (0.121 и 0.154 ppm) не разнятся между сопоставляемыми объектами и очень близки к соответствующим величинам в низко-Hg сфалеритах 1 типа. При этом сфалериты 2-го типа обоих объектов богаче Cu (309 и 397 ppm), Ga (156 и 128 ppm), Co (27.7 и 27.1 ppm) и In (0.945 и 3.59 ppm). Содержание Cd выше в сфалеритах из Южно-Сахалинского грязевого вулкана (*Xcp.* = 504 ppm Cd, максимум до 1578 ppm) по сравнению с Пугачевским (*Xcp.* = 93 ppm Cd).

Концентрации Мо, Те, Ni, Bi, Co и Au чаще всего не превышают 1 ppm и значимо не различаются в гомогенных и гетерогенных зернах. Эпизодический рост концентраций Co (до 80.4 ppm) сопряжен с таковым Fe и Cu, что, вероятнее, всего, обусловлено микровключениями сложных Fe-Cu сульфидов.

Для серии сфалеритов с различными содержаниями Hg (от 83 ppm до 14 мас. %) были выполнены монокристальные исследования, которые показали, что все они, вне зависимости от концентрации Hg и выявленных гетерогенных участков, представляют собой монофазы (Zn,Hg)S_{cub}, относящиеся к структурному типу сфалерита. В зернах сфалеритов с высокими содержаниями Hg не были обнаружены ни вюрцитовые домены, ни домены фаз HgS. Также было установлено, что все изученные кристаллы сахалинских сфалеритов с повышенным содержанием Ge и переменным содержанием Hg обладают блочным строением [Sokol et al., 2021].



Рисунок 4.2.14. Морфология низкортутистых (А-В) и обогащенных Hg (Г, Д, Е) сфалеритов из выбросов Южно-Сахалинского (А) и Пугачевского (Б-Е) грязевых вулканов.

А – Медово-желтый псевдооктаэдрический кристалл.

- Б Кристалл тетраэдрического габитуса со слабыми следами травления поверхности.
- В Сросток тетраэдрических кристаллов сфалерита и индивидов сидерита.
- Г Тетраэдрический кристалл с многочисленными включениями глинистого вещества.
- Д Трещиноватое окатанное зерно с многочисленными кавернами.
- Е Окатанное зерно с кавернозной поверхностью.
- А- оптическое изображение; Б-Е изображения в обратно-рассеянных электронах (BSE).

Clay =глинистые частицы; Sd =сидерит; Sp =сфалерит.

210



Рисунок 4.2.15. Гетерогенное распределение обогащенных ртутью участков в сфалерите. А, Б, Д – тонкие зоны обогащенного ртутью (Zn,Hg)S в матриксе низкортутистого ZnS. В, Г – Кайма из обогащенного ртутью (Zn,Hg)S вокруг низкортутистого сфалеритового ядра. Изображения в обратно-рассеянных электронах (BSE). Пугачевский грязевый вулкан (A, Б); Южно-Сахалинский грязевый вулкан (B-Д). Gn = галенит; Sp = сфалерит.

067	Domino	Zn	Fe	Cd	Hg	S	Сумма	Zn	Fe	Cd	Hg	S
Oop.	зерно			мас	.%				Формул	ьные един	ницы (S =	1)
					Пу	гачевск	ий грязев	ый вулкан				
	1-2	66.43	0.19	< 0.15	< 0.10	32.66	99.28	0.997	0.003	0.000	0.000	1.000
		66.12	0.17	< 0.15	< 0.10	32.71	99.01	0.997	0.003	0.000	0.000	1.000
-	6.2*	63.72	0.37	< 0.15	2.70	32.48	99.26	0.980	0.007	0.000	0.014	1.000
÷	0-3*	62.08	0.70	< 0.15	4.51	32.49	99.78	0.964	0.013	0.000	0.023	1.000
PG-18		61.11	0.63	< 0.15	6.17	31.62	99.53	0.957	0.012	0.000	0.031	1.000
		65.80	0.31	0.22	0.31	32.55	99.21	0.991	0.005	0.002	0.002	1.000
	6-4*	63.87	0.76	< 0.15	1.69	32.74	99.06	0.978	0.014	0.000	0.008	1.000
		59.52	1.31	< 0.15	7.79	32.01	100.63	0.936	0.024	0.000	0.040	1.000
		58.01	1.52	< 0.15	10.01	31.33	100.87	0.920	0.028	0.000	0.052	1.000
					Южно	-Сахали	нский гря	азевый вул	кан			
		66.24	0.26	< 0.15	< 0.10	32.66	99.16	0.995	0.005	0.000	0.000	1.000
	9-2*	62.62	0.85	< 0.15	3.69	32.34	99.51	0.966	0.015	0.000	0.019	1.000
1.1		57.18	1.78	< 0.15	8.76	31.71	99.43	0.920	0.034	0.000	0.046	1.000
8-6		65.63	0.09	< 0.15	< 0.10	33.50	99.21	0.999	0.001	0.000	0.000	1.000
2		64.87	0.10	< 0.15	1.96	32.56	99.48	0.988	0.002	0.000	0.010	1.000
Ď	9-5*	61.53	0.35	< 0.15	5.55	31.98	99.42	0.965	0.006	0.000	0.028	1.000
		58.98	0.79	< 0.15	9.47	31.59	100.82	0.936	0.015	0.000	0.049	1.000
		55.04	0.95	< 0.15	14.09	30.45	100.53	0.906	0.018	0.000	0.076	1.000
		66.01	0.08	< 0.15	< 0.10	32.96	99.05	0.999	0.001	0.000	0.000	1.000
		65.98	0.26	< 0.15	0.25	32.99	99.48	0.994	0.005	0.000	0.001	1.000
8-6	0.6*	64.09	0.19	< 0.15	2.26	32.56	99.09	0.985	0.003	0.000	0.011	1.000
US-18	9-0*	62.60	0.34	< 0.15	4.77	32.63	100.34	0.970	0.006	0.000	0.024	1.000
		59.51	0.56	< 0.15	7.61	31.78	99.47	0.950	0.010	0.000	0.040	1.000
		52.92	1.17	< 0.15	16.43	29.87	100.39	0.887	0.023	0.000	0.090	1.000

Таблица 4.2.9. Представительные составы сфалеритов из твердых выбросов Пугачевского и Южно-Сахалинского грязевых вулканов (по данным РСМА)

* = зерна сфалерита с гетерогенным распределением примеси Hg. Для них приведены анализы низкортутистого матрикса и обогащенных ртутью участков. Рентгеноструктурные исследования выполнены для зерен 1-2. 6-3 и 9-5. Для зерна 9-6 получены рамановские спектры.

Таблица 4.2.10. Состав сфалеритов с гомогенным распределением примеси ртути из твердых выбросов Пугачевского и Южно-Сахалинского грязевых вулканов по данным СЭМ (мас.%), РСМА (мас.%) и ЛА МС-ИСП (ррт) анализов

Пугачевский грязевый вулкан											
BSE изображение	Метод	Точка	Zn	Fe	Ga	Ge	Hg	Cd	S	Сумма	
PG-18-1-1 2	COM	1	66.20	< 0.20	< 0.30	< 0.30	< 0.30	< 0.20	32.99	99.19	
grain 3-8		2	66.28	< 0.20	< 0.30	< 0.30	< 0.30	< 0.20	33.00	99.28	
	Mac.70	3	66.37	< 0.20	< 0.30	< 0.30	< 0.30	< 0.20	33.41	99.78	
	РСМА, мас.%	4	66.27	0.13	< 0.22	< 0.30	< 0.10	< 0.15	32.89	99.30	
5 4 3	ПА МС-ИСП	5	-	1498	114	3367	132	330	-	-	
<mark>25 µm</mark>	ppm	6	-	1541	141	3395	170	527	-	_	
	Южн	10-Caxa	линский	і грязев	ый вулн	сан					
US-18-6-1	Метод	Точка	Zn	Fe	Ga	Ge	Hg	Cd	S	Сумма	
grain 9-8 2	СЭМ.	1	67.00	0.26	< 0.30	< 0.30	< 0.30	< 0.20	33.44	100.87	
Le Part	мас.%	2	66.33	0.38	< 0.30	< 0.30	< 0.30	< 0.20	33.26	99.97	
6- /4	DCMA	3	66.56	0.23	< 0.22	< 0.30	< 0.10	< 0.15	32.29	99.09	
4	PCMA,	4	66.24	0.26	< 0.22	< 0.30	< 0.10	< 0.15	32.66	99.16	
3 7 5	мас.%	5	66.44	0.29	< 0.22	< 0.30	< 0.10	< 0.15	32.67	99.40	
×	ЛА МС-ИСП.	6	_	3007	257	3185	265	230	_	_	

Таблица 4.2.11. Состав сфалеритов с гетерогенным распределением примеси ртути из твердых выбросов Пугачевского и Южно-Сахалинского грязевых вулканов по данным СЭМ (мас.%), РСМА (мас.%) и ЛА МС-ИСП (ррт) анализов

_

3271

284

341

3174

298

7

ppm

50 µm

Er

2 25 μm

Пугачевский грязевый вулкан											
BSE изображение	Метод	Точка	Zn	Fe	Ga	Ge	Hg	Cd	S	Сумма	
PG-18-1-1	СЭМ,	1	58.82	0.85	< 0.30	< 0.30	8.58	< 0.20	31.55	99.80	
grain 6-3	мас.%	2	66.56	0.25	< 0.30	< 0.30	< 0.30	< 0.20	33.23	100.04	
5 7		3	66.22	0.17	< 0.22	< 0.30	< 0.10	< 0.15	32.71	99.01	
6. 1	РСМА, мас.%	4	62.90	0.45	< 0.22	< 0.30	3.47	< 0.15	32.47	99.28	
3		5	63.72	0.37	< 0.22	< 0.30	2.70	< 0.15	32.48	99.26	
	ЛА МС-ИСП,	6	_	2117	104	3119	534	619	_	_	
-40	ppm	7	_	3931	58.7	3084	7507	563	_	_	

Южно-Сахалинский грязевый вулкан												
	Метод	Точка	Zn	Fe	Ga	Ge	Hg	Cd	S	Сумма		
		1	59.81	0.46	< 0.30	< 0.30	7.92	< 0.20	31.56	99.75		
1 5 10 3 US-18-6-1 grain 9-6	СЭМ, мас.%	2	58.95	0.62	< 0.30	< 0.30	8.99	< 0.20	31.20	99.76		
		3	57.79	0.69	< 0.30	< 0.30	11.36	< 0.20	30.86	100.70		
A A A A A A A A A A A A A A A A A A A		4	58.37	0.58	< 0.30	< 0.30	9.73	< 0.20	30.97	99.65		
11 4 P		5	59.28	0.40	< 0.30	< 0.30	8.52	< 0.20	31.37	99.57		
		6	66.01	0.08	< 0.22	< 0.30	< 0.10	< 0.15	32.96	99.05		
		7	66.05	0.29	< 0.22	< 0.30	0.34	< 0.15	32.59	99.28		
12 3 7-	РСМА, мас.%	8	64.09	0.19	< 0.22	< 0.30	2.26	< 0.15	32.56	99.09		
50 um		9	63.47	0.35	< 0.22	< 0.30	3.39	< 0.15	32.57	99.78		
		10	59.51	0.56	0.39	< 0.30	7.61	< 0.15	31.78	99.87		
	ЛА МС-ИСП,	11	_	5391	82.9	2968	14053	710	_	_		
	ppm	12	_	3569	145	3015	4566	571	_	_		



Рисунок 4.2.16. Распределение ртути в сфалеритах 3-го типа из выбросов Южно-Сахалинского грязевого вулкана. Изображения в обратно-рассеянных электронах (BSE) и карты в характеристическом излучении Zn, S, Fe, Hg и Cd. Цифрами показано содержание Hg в мас. %.

А – Неравномерное (пятнистое) распределение Hg. Расположение обогащенных Hg зон не контролируется ростовыми элементами кристалла.

Б – Двойник с зональностью по Hg и Fe. Изменение концентраций Hg и Fe синхронно в различных ростовых зонах обоих индивидов, что указывает на пульсационный характер резкого обогащения Hg ростовой среды на фоне ее постоянной фоновой концентрации.



Рисунок 4.2.17. Представительные ЛА МС-ИСП спектры для Zn, Ge, Cd, Hg, а также Pb, Sb, Se, Ag и Cu в сфалерите из твердых выбросов Южно-Сахалинского грязевого вулкана.

Таблица 4.2.12. Средние содержания микроэлементов в сфалеритах из твердых выбросов Пугачевского и Южно-Сахалинского грязевых вулканов по данным ЛА МС-ИСП анализа (в ppm)

	Пугачевский грязевый		Южно-Сахалинский грязевый	
	вулкан		вулкан	
	Гомогенные сфалериты 1 типа	Негомогенные сфалериты 2 типа	Гомогенные сфалериты 1 типа	Негомогенные сфалериты 2 типа
	n = 13	n = 6	n = 22	n = 12
Mn	2.70	5.02	6.47	5.92
Fe	956	950	946	1832
Со	7.14	27.7	8.76	27.1
Ni	0.255	<1.00	0.478	1.15
Cu	248	309	188	397
Ge	3295	3337	3258	3113
Ga	91.1	156	86.2	128
As	8.96	6.63	5.03	10.2
Se	84.6	73.6	99.3	72.5
Ag	4.80	4.56	5.75	5.42
Cd	455	393	997	504
In	1.31	0.945	1.54	3.59
Sb	56.4	131	61.9	79.2
Hg	153	1058	222	5412
Tl	0.293	0.121	0.357	0.154
Pb	52.2	47.7	46.1	45.4
Bi	0.210	0.201	0.530	0.367

4.2.3. Природа и условия образования сульфидной и карбонатной минерализации и источники вещества в выбросах грязевых вулканов о. Сахалин

Выбросы грязевых вулканов о. Сахалин содержат обильные Fe-Mg-Ca карбонаты, уникальную по разнообразную сульфидную минерализацию (Fe, Zn, Pb, As, Sb, Bi, Ag, Cu), включая ртутную, и набор устойчивых терригенных минералов. Комплекс полученных изотопно-геохимических данных позволил выполнить ИХ генетическую типизацию, реконструировать условия образования И выявить источники ИХ поступления В грязевулканическую систему.

Устойчивые терригенные минералы. Два крупнейших грязевых вулкана о. Сахалин – Южно-Сахалинский и Пугачевский, расположенные на расстоянии в 240 км, выносят на поверхность материал однотипный по макрокомпонентному и весьма сходный по микроэлементному и минеральному составу. В выбросах обоих вулканов преобладают дезинтегрированные верхнемеловые песчано-глинистые породы быковской свиты (сеноман-кампан, K_2bk) при подчиненном участии материала песчано-алевритовых пород красноярковской свиты (кампан–даний, K_2kr). В грязевулканических выбросах также постоянно присутствуют фрагменты углистых песчаников и туфогенных (вулканогенно-осадочных) пород третичного возраста, которые погребены под верхнемеловыми толщами в зоне Тымь-Поронайского надвига, к которому приурочены оба грязевых вулкана (рис. 1.2.1, 1.2.2).

По содержанию и характеру распределения редких элементов и REE материал выбросов грязевых вулканов и песчано-глинистые породы быковской и красноярковской свит в целом однотипны (рис. 4.2.2). На дискриминационных диаграммах La/Sc-Th/Co и Cr/Th-Th/Sc, позволяющих реконструировать возможные типы областей питания для осадочных пород, поля фигуративных точек составов пород быковской и красноярковской свит, а также глинистых выбросов Южно-Сахалинского и Пугачевского грязевых вулканов совпадают и тяготеют к области значений, характерной для продуктов разрушения пород кислого состава (рис. 4.2.18). Согласно выводам [Малиновский, 2018, 2022], для меловых отложений Западно-Сахалинского террейна характерна слабая литодинамическая переработка пород области сноса, невысокая степень зрелости обломочного материала, образовавшегося преимущественно за счет механического разрушения материнских пород, и высокая скорость его захоронения. Накопление этих осадков происходило вдоль границы континент-океан в бассейне, связанном с крупномасштабными левосторонними трансформными скольжениями плиты Изанаги относительно Евразиатского континента [Малиновский, 2018, 2022]. Питающими провинциями, поставлявшими обломочный материал в меловой седиментационный бассейн, были (в порядке
убывания вклада): (i) сиалическая суша, где на поверхность были экспонированы гранитнометаморфические и осадочные породы, (ii) зрелая энсиалическая островная дуга, (iii) фрагменты аккреционных призм Сихотэ-Алиня, в строении которых участвовали офиолиты.



Рисунок 4.2.18. Вероятные составы материнских пород питающих провинций для материала глинистый выбросов грязевых вулканов о.Сахалин и песчано-глинистых верхнемеловых пород Западно-Сахалинского террейна.

А – дискриминационная диаграмма Cr/Th–Th/Sc.

Б – дискриминационная диаграмма La/Sc–Th/Co [Cullers, 2002] с дополнениями.

1 — глинистые выбросы Пугачевского грязевого вулкана; 2 — глинистые выбросы Южно-Сахалинского грязевого вулкана; 3 — песчано-глинистые породы быковской свиты (средний состав, по данным [Малиновский, 2018]); 3 — песчано-глинистые породы красноярковской свиты (средний состав, по данным [Малиновский, 2018]).

Набор и соотношение терригенных минералов из грязевулканических выбросов в целом типичны для меловых осадков Западно-Сахалинского террейна. Из числа минералов сиалической ассоциации меловых песчаников в выбросах грязевых вулканов были 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, СІ-F-апатита и рутила без следов истирания/переноса можно связать с синседиментационными вулканокластическими отложениями (туфами и туффитами), которые наиболее обильны в верхах красноярковской свиты. Источником глауконита являются глауконитовые песчаники, присутствующие в данном регионе только в составе отложений

красноярковской свиты [Пояркова, 1987]. Обогащенное бромом углистое вещество, депонированное в морской среде, вероятнее всего, поступает из осадков основания красноярковской свиты, где присутствуют обломки окаменелой древесины, углефицированные растительные остатки и линзы каменного угля. Накопление этих осадков происходило в береговой зоне открытого морского бассейна [Верещагин и др., 1970]. Таким образом, можно сделать вывод, что ассоциация устойчивых минералов, углистый материал и глауконит, совмещенные в глинистых выбросах грязевых вулканов, унаследованы от песчано-алевролитовых (±туфы и туффиты) пород быковской и красноярковской свит. Эти факты позволяют предполагать доминирующий вклад комплексов верхнемеловых песчаных и песчано-алевролитовых осадков в состав грязевулканических выбросов грязевых вулканов о. Сахалин.

Минералого-геохимический анализ глинистых выбросов и выделенные из них шлиховые фракции, позволил реконструировать осадочные толщи, питающие Южно-Сахалинскй и Пугачевский грязевые вулканы в текущей фазе активности. Однако особенности строения осадочного разреза затрудняют реконструкцию вероятного интервала глубин расположения грязевулканических резервуаров на базе петрографических и литологических особенностей вынесенного ими на поверхность обломочного материала. Оба грязевых вулкана приурочены непосредственно к сместителю крупнейшего на о. Сахалин активного Тымь-Поронайского надвига (рис. 1.2.1). Канал Южно-Сахалинского грязевого вулкана проработан в механически ослабленном участке осадочного разреза. Субвертикальное залегание пород вулканогенноосадочной толще третичного возраста в области расположения подводящего канала и многочисленные разрывные нарушения не позволяют достоверно реконструировать глубины мобилизации осадков (рис. 1.2.2). Для Пугачевского грязевого вулкана точных данных о строении разреза пока нет, однако однотипность продуктов выбросов сопоставляемых объектов указывает на сходный породный состав толщи в зоне поражения этой постройки. О глубинах расположения корней сахалинских грязевых вулканов можно обоснованно судить на базе оценок пластовых температур (T_{Mg/Li}=93-111°C) грязевулканических вод. Выполненные нами определения позволяют заключить, что эти пространственно разобщенные грязевые вулканы изливают воды, состав которых был главным образом сформирован на глубинах 2-2.5 км (см. Главу 3).

Карбонатная минерализация. Анализ онтогенеза агрегатов карбонатных фаз из шлиховой фракции глинистых выбросов позволил реконструировать порядок их образования: кальцит/анкерит — Мg-сидерит — арагонит. Ранними карбонатными фазами являются кальцит и анкерит, которые не содержат включений других карбонатов. О соотношении этапов кристаллизации этих двух фаз сделать заключение пока не представляется возможным.

218

Многочисленные включения этих карбонатов в сидерите свидетельствуют о том, что образование сидерита и кальцита (± анкерит) было разорвано во времени. Присутствие включений сложных агрегатов сидерита, анкерита и кальцита в арагоните указывает на его более позднее образование в отрыве от прочих карбонатных фаз.

В песчано-глинистых отложениях красноярковской и быковской свит, составляющих основу грязевулканических выбросов, достаточно широко распространены диагенетические карбонатные новообразования (конкреции, стяжения, прослои, рассеянная минерализация) с преобладанием кальцита и сидерита. Анкерит значительно более редок и наиболее характерен для низов мелового разреза (айская свита) [Верещагин и др., 1970; Пояркова, 1987]. В грязевулканических выбросах из числа карбонатов также доминирует кальцит и Mg-сидерит при резко подчиненном количестве анкерита. Обогащение Мg-сидеритов средними и, в меньшей мере, тяжелыми REE на фоне резкого обеднения легкими REE и отсутствия Се аномалии характерны для морских осадков, где изначально присутствовали тонкодисперсные оксигидроксиды Fe и/или Mn, способные сорбировать и прочно удерживать REE [Дубинин, 2004]. В ходе раннего диагенеза такого осадка в слабо восстановительных условиях происходит Fe) $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+}$. (относительно восстановление опережающее вследствие чего седиментационные воды умеренно обогащаются Mn^{2+} и средними REE [Bau, Dulski, 1996; Дубинин, 2004; Bolhar et al., 2004]. Эти же геохимические особенности затем наследуют кристаллизующиеся в осадке аутигенные карбонаты [Chow et al., 2000; Sokol et al., 2018].

Диапазон величин δ^{13} С Mg-сидеритов (-1.3...+0.6‰ VPDB) не обнаруживает связи с δ^{13} С_(HCO3) вод сахалинских грязевых вулканов (+6.4...+8.6 ‰ VPDB), будучи при этом близким к таковому типичных морских карбонатов (δ^{13} С = 0±2‰) (рис. 4.2.9). Более тяжелый изотопный состав кислорода Mg-сидеритов по сравнению с морскими карбонатами указывает на участие в их образовании изотопно-тяжелых дегидратационных вод – продукта диагенеза морских глинистых осадков. Таким образом, изотопно-геохимические характеристики Fe-Mg-Ca карбонатов из грязевулканических выбросов свидетельствуют об их аутигенной природе и образовании в ходе диагенеза песчано-глинистых осадков быковской и красноярковской свит.

Резкие различия величин δ^{13} С Mg-сидеритов и арагонита (наиболее позднего из карбонатов) фиксируют смену источников CO₂ карбонатной минерализации. Изотопно-тяжелый состав углерода и кислорода арагонита (δ^{13} C = +5.5...+7.0‰ VPDB; δ^{18} O = +39.1...+39.5‰ SMOW) указывает на то, что в его образовании были задействованы грязевулканические воды, обогащенные ¹³С и ¹⁸O (рис. 4.2.9). Значения δ^{13} С в (HCO₃⁻) в водах Южно-Сахалинского грязевого вулкана составляют +6.4...+8.6 ‰ VPDB. Величины δ^{18} O (H₂O) варьируют от +1.8 до +7.5‰ SMOW, что отвечает доле дегидратационной воды около 40 % (см. Главу 3).

Факторы, ответственные за кристаллизацию в обводненных грязевулканических выбросах именно арагонита, а не кальцита, заслуживают отдельного комментария. В многочисленных работах [Folk, 1994; Loste et al., 2003; Pentecost, 2005; Jones, Renaut, 2010; Jones, 2017; Kokh et al., 2017b; Boch, 2019; Deev et al., 2023], посвященных образованию континентальных карбонатов – травертинов, было показано, что образование кальцита или арагонита в травертиновых системах зависит от: (1) температуры раствора, (2) микробиальной активности, (3) скорости CO_2 дегазации при разложении HCO_3^- , (4) скорости кристаллизации самого минерала и (5) Mg/Ca отношению в растворе. При этом в обзоре [Jones, 2017] отмечается, что универсальной комбинации этих факторов не существует.

Важным фактором, способствующим преимущественному росту арагонита из холодных вод (и блокированию кристаллизации кальцита) признаны высокие концентрации магния в растворе (Mg/Ca отношение >1) [Fernández-Díaz et al., 1996; Davis et al., 2000; De Choudens-Sánchez, González, 2009; Rossi, Lozano, 2016; Fermani et al., 2017]. Именно такие условия обеспечивал HCO₃-Cl/Na-Mg состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана, где Mg/Ca отношение достигает 1.8-4.8 (2.7 в среднем). Кристаллизации метастабильного арагонита из холодных вод также способствуют элементы-стабилизаторы этой фазы, важнейшим из которых является стронций [Sunagawa et al., 2007]. Грязевулканические воды сахалинских грязевых вулканов обогащены Sr (~3700 ppm в среднем), а сам арагонит содержит 0.79-5.14 мас.% SrO, что позволяет включить и этот фактор в число определяющих рост аргонита.

Ранее было показано, что процесс деградации внеклеточного полимерного вещества биопленок также оказывает влияние на кристаллизацию полиморфов CaCO₃ [Fouke et al., 2000; Dupraz et al., 2009; Pentecost, 2005; Rainey, Jones, 2009; Okumura et al., 2012, 2013; Peng, Jones, 2013]. Однако СЭМ и изотопные исследования арагонита из выбросов Южно-Сахалинского грязевого вулкана не выявили никаких свидетельств участия биоты в его образовании, что свидетельствует в пользу абиогеной кристаллизации арагонита в ходе реакции разложения HCO_3^- грязевулканических вод и дегазации CO₂. В своих работах Jones [2017] и Chafetz et al. [1984] отмечали многочисленные свидетельства того, что арагонит кристаллизуется из вод с высоким содержанием CO_2 и высокой скоростью его выделения. Таким образом, вероятнее всего образование арагонита в выбросах Южно-Сахалинского грязевого вулкана произошло в малоглубинных резервуарах, где стремительный подъем обводненных глинистых масс сопровождался массовым разложением HCO_3^- с отделением CO_2 :

$$Ca^{2+} + 2HCO_{3} \rightarrow CO_{2 \operatorname{ras}} \uparrow + CaCO_{3 \operatorname{TB}} \downarrow + H_2O.$$
(3)

Изотопно-тяжелый состав С и О арагонита унаследован от грязевулканических вод. Главными факторами, контролирующими кристаллизацию метастабильной модификации CaCO₃, стали: высокая скорость CO₂ дегазации и состав грязевулканических вод – высокое Mg/Ca отношение (1.8-4.8) и обогащение их Sr (~3700 ppm в среднем).

Сульфидная минерализация. Пириты из выбросов сахалинских грязевых вулканов в целом бедны микроэлементами. Фрамбоидальный пирит из осадков быковской и красноярковской свит содержит низкие до умеренных количества Hg (до 13 ppm), а кристаллы пирита – бедны Hg (<2 ppm). Специфической меткой пиритов, не присущей более ни одному из изученных сульфидов и сульфосолей, является их обогащение Tl (до 301 ppm во фрамбоидах). Морфологические и геохимические особенности и тяжелый изотопный состав S выявляют дигенетическую природу пирита и позволяют утверждать, что верхнемеловая седиментация глинистых осадков происходила в обстановке умеренной сульфат-редукции.

Галенит, Pb-Sb-(Cu,Bi) сульфосоли, реальгар, метациннабарит и киноварь в глинистых выбросах представлены обломками зерен, окатанными в различной степени. Эта особенность морфологии резко отличает их от пирита и сфалерита, для которых характерны ограненные индивиды без следов износа. Общими «геохимическими маркерами» для галенита и сульфосолей являются Se, Sb, As, Bi, Ag; метациннабарит также бывает обогащен Se. Большинство этих минералов образует сростки, что указывает на общность их происхождения и единый источник их поступления в глинистые выбросы грязевых вулканов. Сульфиды Hg были обнаружены только в выбросах Пугачевского грязевого вулкана. Среди них преобладает цинкистый метациннабарит, минимальная температура образования которого по диаграмме ZnS-HgS составляет 275°C (рис. 4.2.19). Присутствие такой сульфидной минерализации объясняет высокие содержания Hg, As, Se, Sb и Pb в шлиховых фракциях, извлеченных из глинистых масс. Pb-Sb-Hg-(As, Cu Ag, Bi, Se) сульфидная минерализация с минимальным вкладом Tl может быть выделена в самостоятельный генетический тип, который, в противоположность пиритам, не связан с процессом меловой морской седиментации.

Полученные новые данные о специфике сульфидной минерализации грязевулканических выбросов дополняют сведения о металлогении зоны Тымь-Поронайского разлома и позволяют присоединиться к мнению предшественников [Рождественский, 1968] о гидротермальной природе Hg-Sb минерализации в выбросах сахалинских грязевых вулканов. В целом для Тымь-Поронайской зоны характерна приуроченность участков Hg-Sb минерализации к узлам пересечений крупных разломов с оперяющими их более мелкими, к сводам узких складок и локализация в висячем боку надвигов. В позднемеловых толщах мелкие рудопроявления связаны с зонами дробления хрупких туфопесчаников, перекрытых экранами из малопроницаемыми глинистых осадков [Рождественский, 1968; Верещагин и др., 1970]. Зона поражения грязевого вулкана объединяет в себе весь комплекс литологических и структурных особенностей,

благоприятных для образования Sb-Hg минерализации (рис. 1.2.2). Есть все основания предполагать, что роль грязевого вулканизма в данном случае была преимущественно транспортирующей – под действием аномально высоких пластовых давлений пульпа осуществляла подъем захваченного и рассеянного в глинистой массе рудного материала, генетически связанного с неогеновыми вулканогенно-осадочными толщами [Рождественский, 1968; Верещагин и др., 1970; Верещагин, Ковтунович, 1974]. Размерность и количество зерен сульфидов в шлиховой фракции резко снижается при переходе от вязких выбросов к жидкой грязи, что также подтверждает преимущественно транспортную, а не минералообразующую функцию пульпы. Существенная разница между пластовыми температурами грязевулканических вод (T_{Mg-Li} ~ 100°C) и минимальной температурой кристаллизации цинкистого метациннабарита (275°C) (рис. 4.2.19) подтверждает этот вывод.



Рисунок 4.2.19. Фазовая диаграмма системы ZnS–HgS [Dini et al., 1995]. Оранжевый (сфалерит) и красный (Zn-метациннабарит) цвета показывают диапазоны состава сульфидов из грязевых масс Пугачевского и Южно-Сахалинского грязевых вулканов.

Cin = киноварь; Hg-Sp = ртутный сфалерит; Hss = высокотемпературный твердый раствор со сфалеритоподобной структурой; Lss = низкотемпературный твердый раствор; Sp = сфалерит; Zn-Mcin = цинкистый метациннабарит.

Температуры кристаллизации сфалеритов (50-106°С) были оценены с использованием GGIMFis микроэлементного термометра [Frenzel et al., 2016].

Микроэлементный состав сфалеритов является чутким индикатором параметров минералообразующих обстановок [Cook et al. 2009; Ye et al., 2011; Frenzel et al., 2016; Bauer et al., 2019]. Согласно [Cook et al. 2009, Bacильев, 2011; Frenzel et al., 2016], для низкотемпературных сульфидных ассоциаций наиболее характерны сфалериты, обедненные Fe, Mn, In, Co, но содержащие повышенные количества Ga, Ge, Hg и Sn. Cook et al. [2009] отмечают, что температуры образования Ge-содержащих сфалеритов ниже, чем таковые Ga-содержащих сфалеритов. Согласно этим критериям, сфалериты из выбросов сахалинских грязевых вулканов обладают геохимическими характеристиками, присущим наиболее низкотемпературным минеральным ассоциациям – они бедны примесями Fe, Cd, Se, Mn и In. Их уникальной особенностью является постоянное аномальное обогащение Ge (~3000 ppm) и эпизодическое – Hg (от сотен ppm до 27 мас.%).

Оценки температур кристаллизации сфалеритов по GGIMFis микроэлементному термометру [Frenzel et al., 2016] составили 50-106°С [Sokol et al., 2021]. Эти величины хорошо согласуются с расчетными температурами генерации грязевулканических флюидов ($T_{Mg-Li} = 93-111$ °С) (см. Главу 3). Температура образования Zn-метациннабарита (T≥295°С) была реконструирована по диаграмме состояния системы HgS-ZnS (рис. 4.2.19). Полученные оценки позволяют сделать вывод, о том, что в выбросах грязевых вулканов о. Сахалин ассоциация сфалеритов и сульфидов Hg не является парагенетической. Отсутствие сростков между сфалеритами и иными сульфидами, их уникальная Ge «метка», преобладание ограненных кристаллов и регулярное присутствие в них включений Mg-Ca сидерита также совокупно указывают на их образование в отрыве от диагенетического пирита и комплекса гидротермальных Pb-Sb-Hg-(Bi, Cu, Se) сульфидов.

Рассуждая о судьбе Hg минерализации в зоне поражения сахалинских грязевых вулканов, Рождественский [1968] первым предположил возможность участия грязевулканических вод в перераспределении вещества Hg-Sb руд. На глубинах 2-2.5 км эти высоко минерализованные воды HCO₃-Cl/Na(±Mg) типа, прогретые до температуры в 100°C, безусловно, были способны осуществлять эффективное выщелачивание халькофильных элементов из дезинтегрированных туфогенных пород. Низкие содержания сульфатной серы в грязевулканических водах, их Zn специализация и восстановительные условия обеспечили затем условия для связывания цинка в сульфид. Преобладание совершенных кристаллов сфалерита, их расщепление и многоглавый рост, вызванный захватом включений глины, не оставляет сомнений в том, что рост этого минерала происходил в размягченной глинистой массе.

Пульсационная картина распределения Hg в зернах сахалинских сфалеритов, в частности, образование поздних кайм высоко-Hg ZnS и залечивание трещин в низко-Hg матриксе,

заставляет предполагать эпизодическое импульсное поступление в минералообразующую систему небольших порций растворов, обогащенных Hg. Вторым возможным объяснением может быть резкая смена физико-химических параметров раствора, сопровождавшаяся одномоментным разрушением комплексов Hg и Zn и вовлечением ионных форм Hg и Zn в реакции кристаллизации сульфидов. В HCO₃-Cl/Na(±Mg) растворах Zn преимущественно образует карбонатные и гидрокарбонатные комплексы, в отличие от Hg, склонной к образованию хлоридных комплексов [Morse, Luther, 1999]. Их одновременному разрушению, вероятнее всего, должна была способствовать резкая дегазация богатых HCO₃-флюидов вблизи поверхности. Можно предположить, что рост обогащенных Hg зон в сфалеритах осуществлялся именно в таких условиях.

Единственным источником Ge, которым аномально обогащены сфалериты из выбросов сахалинских грязевых вулканов, могут являться неогеновые угли и угленосные осадки, обильные в выбросах обоих изученных нами объектов. Унаследовать обогащение Hg и Ge сфалериты могли только из раствора, в котором оба элемента присутствовали одновременно в концентрациях необычно высоких и нетипичных для большинства природных обстановок. Такими растворами, по нашему мнению, были грязевулканические воды, одновременно взаимодействовавшие в зоне поражения вулкана и с вулканогенно-осадочными, и с угленосными породами. Этот факт выявляет сопоставимую важность двух факторов, ответственных за формирование геохимической специфики выбросов грязевых вулканов острова Сахалин – это разнообразие петрофонда в зоне поражения и процессы выщелачивания пород под воздействием грязевулканических вод.

4.2.4. Резюме

Для твердых выбросов и вод грязевых вулканов о-ва Сахалин, помимо их вполне ожидаемого обогащения В и Li, характерен дополнительный набор специфических геохимических "меток" (обогащение As, Sb, Zn, Pb, Ge). Геохимическая уникальность этих объектов определяется их расположением в зоне субдукции с присущим ей характерным набором пород. На Сахалине разрез, дренируемый каналами грязевых вулканов, наряду с преобладающими песчано-глинистыми верхнемеловыми осадками, включает гидротермально измененные неогеновые вулканиты с Sb-Pb-Hg минерализацией и обогащенные Ge угленосные осадки. В зоне поражения осадочной толщи каналами грязевых вулканов происходит смешение этого материала. Транспорт элементов в составе пульпы с глубин 2-2.5 км осуществляется как посредством механического подъема дезинтегрированного материала, так и путем их

выщелачивания из раздробленных пород горячим (Т до 100°С) грязевулканическими водами, принадлежащими к HCO₃-Cl/Na(±Mg) типу.

В составе выбросов сахалинских грязевых вулканов выделено 4 генетически различные ассоциации минералов: (I) минералы терригенной природы из верхнемеловых осадков (слоистые силикаты + устойчивые акцессории); (II) аутигенные минералы материнских верхнемеловых осадков (кальцит, сидерит, анкерит, пирит, марказит, барит, глауконит); (III) минералы, генетически связанные с гидротермальной минерализацией неогеновых вулканогенноосадочных толщ (галенит, Pb-Sb-(Cu,Bi) сульфосоли, реальгар, метациннабарит, киноварь, самородные Ag⁰, Pt⁰, и Bi⁰. По отношению к ним грязевые вулканы действуют как транспортеры.

Минералы IV ассоциации (арагонит и сфалерит) кристаллизовались в промежуточных малоглубинных резервуарах по мере продвижения обводненной массы глинистого осадка к поверхности. Сфалериты, обогащенные Hg и Ge, образовались в пульпе при участии грязевулканических вод. В зоне поражения вулканов эти горячие минерализованные растворы выщелачивали Zn и Hg из неогеновых вулканогенно-осадочных пород, а Ge из угленосных осадков. Арагонит, содержащий изотопно-тяжелые кислород и углерод, кристаллизовался в приповерхностных условиях, где его образованию способствовали массовое разложение HCO₃⁻ с отделением CO₂, высокое Mg/Ca отношение и повышенные концентрации Sr в ростовой среде. Минералы IV ассоциации, унаследовавшие изотопно-геохимические метки грязевулканических вод, являются производными процесса грязевого вулканизма.

ГЛАВА 5. ПРОДУКТЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОД: МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

5.1. Боратная минерализация грязевых вулканов Керченского полуострова

Отличительной геохимической особенностью практически всех грязевулканических вод является их обогащение В. Однако даже на этом фоне в водах грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции концентрации бора достигают аномально высоких величин (до 1640 мг/л; среднее 470 мг/л). Именно на Керченском полуострове расположена единственная в своем роде крупная аккумуляция Na и Na-Ca боратов, генетически связанная с деятельностью грязевых вулканов. В 1930-е годы этот объект был разведан, а затем отработан как соответствующее месторождение [Попов, 1938; Шнюков и др., 2005]. На его примере нами были проанализированы причины формирования в Булганакской грязевулканической котловине аккумуляций боратов [Sokol et al., 2019а].

5.1.1. Минералогия солей, кристаллизующихся из грязевулканических вод

Климат Керченского полуострова сухой, с большим количеством жарких дней ($T > 24^{\circ}C$), высокой солнечной инсоляцией и малым количеством осадков, выпадающих главным образом в холодное время года [Ведь, 2000]. Как следствие, на многих грязевых вулканах региона, сосредоточенных в котловинах (бессточных большую часть года), испарение минерализованных обогащенных бором вод HCO₃-Cl/Na и Cl-HCO₃/Na типов приводит к кристаллизации на поверхности и в приповерхностном слое грунта галита (доминирующая фаза), боратов, карбонатов (в том числе водо- и Cl-содержащих) и сульфатов (табл. 5.1.1). При этом на поверхности крупных неактивных конических грязевулканических построек скоплений солей не отмечается. Водорастворимые соли образуют выцветы и тонкие корки вдоль пересыхающих потоков и бессточных водоемов, а также в приповерхностном слое высыхающих глинистых выбросов (рис. 5.1.1, 5.1.2). Минерализация вод влияет на состав и количество кристаллизующихся из них солей, которое варьирует как сезонно, так и в зависимости от активности конкретных грязевулканических построек. Минералогия солей может разниться не только на соседствующих постройках, но даже изменяться на отдельных излияниях минерализованных вод в пределах одной постройки. Поэтому для более объективной характеристики фазового состава солей, кристаллизующихся из грязевулканических вод на различных объектах Керченского полуострова наряду с авторскими данными [Kokh et al., 2015;

Sokol et al., 2019а] были привлечены сведения, полученные в предыдущие годы [Попов, 1938; Шнюков и др., 1971, 1986, 2005; Деяк, 2010].

В соответствии с макрохимическим составом большинства грязевулканических вод, в составе солей, кристаллизующихся здесь на испарительном барьере, чаще всего доминирует галит (табл. 5.1.1). Кальцит также широко распространен, однако преобладает только составе карбонатных новообразований (травертинов), осаждающихся из HCO₃-Cl/Ca-Na вод травертиновых источников [Kokh et al., 2015; Kox и др., 2015а] (см. раздел 5.3). Второстепенными минералами этих ассоциаций являются трона, Na-Ca и Na-Mg карбонаты. По количеству и частоте встречаемости в регионе исследований карбонаты образуют следующий ряд: кальцит >> трона (Na₃(HCO₃)(CO₃)·2H₂O) > нортупит (Na₃Mg(CO₃)₂Cl) >> пирсонит (Na₂Ca(CO₃)₂·2H₂O).

Обильные водные сульфаты (главным образом Mg и Mg-Na) наряду с галитом были обнаружены только вокруг сальз, расположенных у кромки соляных кор на берегу соленого озера Тобичек – отшнурованного лимана Черного моря (рис. 5.1.3). Это единственные из обследованных излияний грязевулканических вод, которые наряду высокими концентрациями Na и Cl отличаются аномально высокой величиной TDS (65-69 г/л), а также значительными содержаниями сульфат-иона, K, Mg, Sr, Br (табл. 3.1.2). Как было показано ранее (см. Главу 3), в состав этих вод значимый вклад вносят морские упаренные рассолы, подток которых в подводящие каналы сальз происходит вблизи поверхности. На прочих обследованных грязевулканических постройках из числа сульфатов в значимых количествах отмечается только тенардит (Na₂SO₄) и только на площади Булганакского очага, тогда как водные сульфаты Mg (эпсомит, гексагедрит, сандерит), Mg-Na (блёдит) и Na-Ca (эугстерит) изредка и в малых количествах были отмечены на Королевской сопке и малом Владиславовском грязевом вулкане (табл. 5.1.1).

В малых количествах бораты отмечены на многих керченских грязевых вулканах; все они образуют микрозернистые и порошковатые агрегаты [Попов, 1938; Шнюков и др., 2005; Деяк, 2010]. На двух из обследованных объектов Na и/или Ca-Na водные бораты преобладают в составе высолов, а еще на двух их количества сопоставимы с галитом и карбонатами (табл. 5.1.1). Улексит (NaCa(B₅O₆(OH)₆)·5H₂O), тинкалконит (Na₂(B₄O₅(OH)₄)·3H₂O) и бура (Na₂(B₄O₅(OH)₄)·8H₂O) особенно обильны в высолах Булганакской котловины, где бораты главным образом сконцентрированы в локальных понижениях рельефа. Сюда стекают обогащенные бором грязевулканические воды, а также дождевые и талые воды, смывающие с поверхности покровов сопочной брекчии легко растворимые Na бораты, образованные ранее.

		Керченско-Таманская провинция						о. Сахалин	Илийская провинция	Каспийская провинция	
		Грязевые вулканы			Травертиновые Солен	Солены	е озера	Грязевые вулканы	Грязевые вулканы	Грязевые вулканы	
Минерал	Формула	БГО	Королевская сопка	Еникальский	Владисла- вовский	Большой Тархан; Сопка Обручева	Тобичек	Чокрак	Южно- Сахалинский	Поле Алтын- Эмель	Локбатан; Дашгиль
Хле	ориды	_	_				_	_	_		
Галит	NaCl	0	O	•	•	•	0	0	O	•	•
Сильвин	KCI	-	-	-	-	-	-	-	-	0	-
Бораты											
Тинкалконит	$Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 3H_2O$	0	-	•	0	•	-	-	-	-	-
Бура	$Na_2B_4O_5(OH)_4\cdot 8H_2O$	0	-	•	-	•	-	-	-	0	-
Улексит	$NaCaB_5O_6(OH)_6\cdot 5H_2O$	0		-	-	-	-	-	-	-	-
Пробертит	NaCaB ₅ O ₇ (OH) ₄ ·3H ₂ O	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-
Карос	онаты					_					
Кальцит	СаСО ₃ , триг.	0	•	0	-		-	-	0	-	0
Арагонит	СаСО ₃ , ромо.	-	-	-	-	-	•	-	-	-	-
Сидерит	$FeCO_3$	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-
Нортупит	$Na_3Mg(CO_3)_2Cl$	0	-	•	-	•	-	-	•	-	-
I еилюссит	$Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$	0	-	-	-	•	-	-	-	-	-
Пирссонит	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O	0	-	-	-	•	-	-	-	-	-
1 ермонатрит т	$Na_2(CO_3) \cdot H_2O$	-	-	-	-	-	-	-	-	0	-
Трона	$Na_3(HCO_3)(CO_3)\cdot 2H_2O$	•	-	•	-	•	-	-	-	•	-
Нахколит	Na(HCO ₃)	-	-	-	-	-	-	-	-	•	-
Суль	фаты										
	$Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$	0	•	-	0	-	0	0	-	-	•
Эпсомит	$Mg(SO_4) \cdot / H_2O$	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-
Гексагидрит	$Mg(SO_4) \cdot 6H_2O$	-	-	-	0	-	•	•	-	-	-
Сандерит	$Mg(504)^{-2}\Pi_{2}O$	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Бледит	Na ₂ Mg(SO_4) ^{2·4} H ₂ O	-	0	-	-	-	O	-	-	-	-
Зугстерит Тахар тут	$Na_4Ca(SO_4)_3^{-2}\Pi_2O$	-	0	-	-	-	-	-	-	-	0
тенардит Митобили-	102(504)	•	-	-	0	-	-	-	•		
Глираоилит	$102(504) \cdot 10H20$ No.(CO.)(SO.)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	U
Беркеит	$F_{2}(SO_{1})(SO_{2})$	-	-	-	-	-	-	-	-	•	-
гоценит	re(SU4).4H2U	-	-	-	-	-	U	-	-	-	-

Таблица 5.1.1. 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

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.



Рисунок 5.1.1. Облик соляных кор и выцветов, развитых на постройках Булганакского грязевулканического очага (А,Б,Г,Д) и на грязевом вулкане Большой Тархан (В) (Керченский полуостров).

А, Б, Г, Д – обильные соляные выцветы на поверхности высохшей сопочной брекчии, выстилающей дно временного водотока (А) и на поверхности вязкой подсохшей глинистого покрова свежего выброса (Б, Г, Д). Булганакский грязевулканический очаг. Высолы состоят, главным образом, из тинкалконита и галита.

В – Соли, кристаллизующиеся по периферии газирующей сальзы и вдоль вытекающего из нее временного водотока.



Рисунок 5.1.2. Облик соляных кор, развитых на грязевом вулкане Королевская сопка (Керченский полуостров).

- А Соленое озеро у подножья Королевской сопки, окаймленное соляными корами.
- Б Кальцит-улекситовая соляная корка с развитыми зелеными микробиальными колониями.
- В Слоистая кальцит-галит-улекситовая корка.
- Г, Д Микроморфология галита и улексита из высолов Королевской сопки. Изображения в обратно-рассеянных электронах
- Ulx = улексит.



Рисунок 5.1.3. Облик соляных кор вокруг соленого озера Тобичек (отшнурованного лимана Черного моря) и локализованной на его берегу грязевулканической постройки.

А – Мощная бело-розовая соляная корка, покрывающая берега соленого озера Тобичек.

Б, В – Макро (Б)- и микро (В)- морфология галита – основного минерала соляных кор.

Г, Д – Упаренные пересыщенные рассолы, накапливающиеся в неровностях берега озера.

Е – Соляные выцветы на склонах отдельно стоящего на берегу грифона.

(В) – изображение в обратно-рассеянных электронах.

Каждое лето пересыхание таких водоемов завершается массовой кристаллизацией солей. Главный из таких водосборов расположен на периферии Центрального озера и сопок Павлова и Вернадского (рис. 5.1.4). В 1930-е годы на этих площадях производилась промышленная добыча боратов [Попов, 1938]. Обильные Na и Na-Ca бораты были обнаружены в карбонатных корках, которые окаймляют мелкий бессточный водоем у подножия Королевской Сопки (рис. 5.1.2). Бораты Na также регулярно присутствуют в высолах на грязевых вулканах Еникальский и Большой Тархан.

В целом набор Na и Na-Ca боратов из грязевулканических систем подобен ассоциации боратов из месторождений вулканогенно-осадочного типа [Kistler, Helvacı, 1994; Helvacı, 2005; Warren, 2010; Helvacı, Palmer, 2017], но при этом значительно упрощен. Несмотря на то, что грязевулканические воды относятся к Na типу (HCO₃-Cl/Na и Cl-HCO₃/Na) (табл. 3.1.2), среди боратов на Керченском п-ове преобладает улексит (NaCa(B₅O₆(OH)₆)·5H₂O). Его плотные стяжения, состоящие из переплетенных игольчатых и волокнистых индивидов, сосредоточены в приповерхностном слое выбросов (на глубине до 50 см) или находятся на поверхности (рис. 5.1.5). Обычно стяжения улексита на превышают 1-1.5 см в диаметре, однако их размер может достигать 2-6 см (рис. 5.1.4). Работами 2020 г. было установлено, что такие стяжения главным образом сосредоточены в слое глинистого осадка на глубине 10-20 см от поверхности. Однако в 1930-е годы при разработке Булганакского месторождения преобладали стяжения улексита размеров 5-8 см (в целом разброс размеров составляет от 1-2 мм до 14 см). Верхняя граница слоя глинистых осадков с обильными желваками улексита располагалась на глубине 15 см, а его мощность варьировала от 25 см до 1 м [Попов, 1938]. Наряду со стяжениями в сухом глинистом субстрате обилен и порошковатый улексит.

Преобладание улексита на Керченском п-ове позволяет объяснить аналогия с современными саларами, где его кристаллизация происходит из рассолов Cl/Na типа с содержанием бора 460-630 ppm и >30 ppm 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 ~ 687 ppm; в 40 % случаев они содержат более 30 ppm Ca. Испарение таких вод с общирной поверхности мелких водоемов завершается *in situ* осаждением улексита.

На керченских грязевых вулканах минерал-эфемер – бура (Na₂(B₄O₅(OH)₄)·8H₂O) доминирует в свежих корках солей, кристаллизуясь *in situ* при испарении вод, исходно богатых бором (644-656 ppm) и бедных Ca (10-19 ppm). На поверхности грязевулканических покровов бура образует выцветы белого цвета, иногда имеющие явную дендритную морфологию. В течение одного сезона бура, претерпевая частичную дегидратацию, трансформируется в

тинкалконит (Na₂(B₄O₅(OH)₄)·3H₂O) и лишь изредка сохраняется в центре псевдоморфоз по ее крупным кристаллам (рис. 5.1.6). Поскольку метастабильный тинкалконит наследует структурный мотив фазы-прекурсора, эта трансформация происходит очень быстро даже вблизи температуры фазового перехода (39.6°C) (рис. 5.1.7) [Christ et al., 1967]. Так как в жаркий сезон на Керченском полуострове вода в мелких бессточных водоемах на грязевых вулканах прогревается до 40°C, тинкалконит здесь повсеместно преобладает над бурой. Во влажный сезон порошковатые, легко рассыпающиеся корочки буры и тинкалконита целиком смываются дождями и талыми водами с поверхности глинистых покровов. Стекая в понижения грязевулканических котловин и просачиваясь внутрь трещиноватых глинистых покровов, такие растворы постоянно пополняют ресурс локальных поверхностных и приповерхностных скоплений водорастворимых боратов Na.

Обнаружены также единичные случаи прямой кристаллизации тинкалконита из упаренных минерализованных вод с высокими пересыщениями относительно NaCl. Такой сценарий, в частности, реализуется в мелком водоеме упаренных концентрированных Cl-HCO₃/Na вод, расположенном у подножия Королевской Сопки. Здесь кристаллизация водных боратов Na происходит вследствие снижения их растворимости в пересыщенных по NaCl растворах [Christ et al., 1967].

Пробертит (NaCa(B₅O₇(OH)₄)·3H₂O) – продукт дегидратации улексита (NaCa(B₅O₆(OH)₆)·5H₂O) был обнаружен в единичных случаях только на сопке Трубецкого (Булганакское поле) в ассоциации с бурой, тинкалконитом, нортупитом и галитом.

Кернит $Na_2[B_4O_6(OH)_2] \cdot 3H_2O$ в ассоциации боратов грязевулканических систем Керченского полуострова обнаружен нами не был. Его отсутствие объясняется тем, что фазовый переход тинкалконит-кернит в условиях земной поверхности затруднен [Christ et al., 1967]. Чаще всего этот минерал является продуктом диагенетического преобразования буры и тинкалконита на месторождениях вулканогенно-осадочного типа [Kistler, Helvacı, 1994; Helvacı, 2005; Warren, 2010; Grew et al., 2017].



Рисунок 5.1.4. Панорамный вид и расположение боратных скоплений в пределах Булганакского грязевулканического очага (Керченский полуостров, 09.09.20 г).

А – Панорама постройки Центральное озеро (высота съемки ~ 90 м). Скопления боратов приурочены к локальным понижениям в рельефе на ЮЗ борту постройки. Рядом расположены руины фундамента завода по добыче боратов, построенного в 1930-е годы.

Б – Панорама сопок Вернадского и Павлова (высота съемки ~ 200 м). Обильные аккумуляции боратов обнаружены на периферии сопки Вернадского, в СВ борту котловины.

В – Выветрелые покровы сопочной брекчии на периферии сопки Вернадского, содержащие обильную боратную минерализацию.

Г – Улекситовые (NaCa(B₅O₆(OH)₆)·5H₂O) желваки, обнаруженные в приповерхностном слое сопочной брекчии (глубина не более 10 см).

Д – Обильные мелкие стяжения боратов, рассеянные в рыхлом слое сопочной брекчии.

Е – Фрагмент плотной выветрелой сопочной бречкии, содержащий крупные стяжения боратов.



Рисунок 5.1.5. Морфология улексита из высолов, развитых на грязевых вулканах Булганакского очага (Керченский полуостров).

А, Б, В – Крупные игольчатые индивиды улексита, слагающие типичные для этого минерала округлые стяжения.

Г, Д – Мелкие разориентированные «иглы» улексита, заполняющие свободное поровое пространство в сопочной брекчии.

(А-Г) Изображение в обратно-рассеяных электронах; (Д) изображение во вторичных электронах. Qz = кварц; Ulx = улексит.



Рисунок 5.1.6. Морфология тинкалконита из высолов, развитых на грязевых вулканах Булганакского очага (Керченский полуостров).

А-В – агрегаты дендритных кристаллов тинкалконита и галита на поверхности высохшей сопочной брекчии, пропитанной галитом.

Г – Полная псевдоморфоза тинкалконита по кристаллу буры.

Д-Ж – Агрегаты из индивидов тинкалконита, покрытые поздним галитом.

(А, Г, Д, Е, Ж) Изображение в обратно-рассеяных электронах; (Б, В) – карты в характеристическом излучении (О) (Б) и (Сl); Tnc = тинкалконит.



Рисунок 5.1.7. Фрагмент фазовой диаграммы системы Na₂O·2B₂O₃·4H₂O – 2CaO·3B₂O₃·5H₂O – H₂O, по данным [Christ et al., 1967]. Пунктирные линию ограничивают поля метастабильных фаз. Залитые серым цветом поля отвечают ассоциации боратов, обнаруженной на Булганакском грязевулканическом очаге. Интенсивность оттенка соответствует увеличению распространенности минерала. Белые поля – фазы не обнаружены. Изображения в обратно-рассеянных электронах иллюстрируют морфологию улексита и псевдоморфное замещение буры тинкалконитом.

5.1.2. Аккумуляции боратов, генетические связанные с процессом грязевого вулканизма, и факторы, ответственные за их формирование

Разведка залежей боратов производилась на территории Керченско-Таманской грязевулканической провинции в 1930-31 гг. [Попов, 1938; Шнюков и др., 2005]. В ходе этих работ было установлено, что богатые скопления боратов (главным образом улексита) приурочены только к тем грязевулканическим постройкам, где происходит обильное излияние

минерализованных вод, а глинистые массы обводнены. Уникальное крупное скопление боратов было открыто в 1930-е годы в пределах Булганакского грязевулканического очага и целиком выработано до начала Второй мировой войны. Основные ресурсы и наиболее богатые аккумуляции боратов были сосредоточены на периферии Центрального озера, которое представляет собой конечный бассейн стока вод из нескольких расположенных выше построек. Здесь, в локальных понижениях рельефа возникали мелкие водоемы с большой площадью испарения, бессточные в течение большей части года, когда на территории полуострова устанавливается жаркая сухая погода. Второе поле с обильным улекситом также оказалось расположено в бессточной котловине у подножья сопок Павлова и Вернадского. Разведочное бурение, произведенное на этих площадях, установило, что зона обогащения грязевулканических покровов боратами распространяется на глубину до 25-30 м. Тонкодисперсный улексит и его стяжения были распределены в глинистом матриксе достаточно равномерно, тогда как Na бораты главным образом были сосредоточены на глубине до 4 м, а их общее количество было в 2-3 раза меньше, чем улексита [Попов, 1938]. На Булганакской площади за 2 года было добыто ~1000 тонн улексита – преимущественно крупных желваков до 7 см в диаметре.

В сентябре 2020 г. в пределах Булганакского очага нами была выполнена шурфовка площадей на перифериях сопки Павлова и Центрального озера, где в 1930-е годы велась добыча боратов (рис. 5.1.4). Полевое обследование современных конечных бассейнов стока обогащенных бором грязевулканических вод, выявило обильную пропитку боратами верхней части сопочных покровов до глубины, как минимум, 50 см. Здесь были обнаружены богатые скопления стяжений улексита, размер которых достигает 5-6 см в диаметре. Таким образом были получены первые свидетельства того, что аккумуляции боратов, целиком отработанные 90 лет назад, в настоящее время восстанавливаются.

При разведке в 30-е годы XX века было также установлено, что глинистые выбросы самых крупных грязевулканических построек региона (Джау-Тепе на Керченском полуострове и Карабетова Гора – на Таманском), эпизодически извергающие огромные количества обводненных глинистых выбросов, лишены скоплений боратов. Здесь удалось обнаружить только единичные мелкие стяжения улексита. Отсутствие скоплений боратов на Таманском полуострове объясняется не только более низкими, по сравнению с керченскими объектами, содержаниями бора в грязевулканических водах (рис. 3.1.3), но и тем, что выбросы большинства таманских грязевых вулканов содержат больше песчаной фракцией. Вследствие этого проницаемость образуемых ими покровов выше, что препятствует застою богатых бором вод в приповерхностном слое и, тем самым, предотвращает массовую кристаллизацию боратов на малых глубинах.

238

Учитывая общий повышенный уровень содержания бора в грязевулканических водах, можно было ожидать достаточно широкого распространения боратной минерализации и в других провинциях грязевого вулканизма (рис. 3.1.3). Однако оказалось, что только в единичных пробах грязевулканических вод с объектов Тамани, а также Апшеронского и Шамахи-Гобустанского районов Азербайджана концентрации бора превышают критическую величину в 460 ррт, необходимую для кристаллизации улексита [Warren, 2010]. Находки боратов на других территориях развития грязевых вулканов пока остаются единичными и, в отличие, от аккумуляций бортаов Керченского полуострова, представляют лишь сугубо минералогический интерес. Так, в частности, единичные небольшие стяжения улексита были найдены в покровах сопочной брекчии на грязевых вулканах Карабетова Гора и Гора Гнилая (Таманский полуостров). Улексит и тинкалконит упоминаются и на грязевых вулканах Азебрайджана [Рахманов, 1987], однако никаких деталей, характеризующих эти находки, не приводится. Бура в ассоциации с NaCl, KCl, сульфатами и карбонатами Na была обнаружена нами в составе высолов на грязевых вулканах Илийской провинции (поле Алтын-Эмель, Казахстан) [Grapes et al., 2013]. Эти факты выявляют сопоставимую важность серии дополнительных факторов (климат, ландшафт, проницаемость пород), помимо изначального обогащения грязевулканических вод бором, в формировании боратной минерализации.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в целом, образование и размещение аккумуляций боратов, генетически связанных с явлением грязевого вулканизма, контролируют те же факторы, что и в случае месторождений боратов вулканогенно-осадочного типа. Главным отличием является необычный источник борных вод, каковым является мощная толща зрелых глубоководных глинистых морских осадков [Sokol et al., 2019а]. Формирование богатых аккумуляций Na и Na-Ca боратов в Булганакской грязевулканической котловине на Керченском полуострове обусловило сочетание нескольких благоприятных факторов (рис. 5.1.8): (1) излияние грязевулканических вод с pH = 8.5-9.5 и содержанием B > 400 ppm; (2) наличие мелких котловин, бессточных большую часть года; (3) наличие водоупорного слоя глин; (4) жаркий и засушливый климат территории.

239



Рисунок 5.1.8. Модель формирования аккумуляций боратов, генетически связанных с процессом грязевого вулканизма; Булганакский очаг [Sokol et al., 2019а].

5.2. Сезонная минерализация грязевых вулканов Илийской, Каспийской и Сахалинских провинций

Илийская провинция. В пределах грязевулканического поля Алтын-Эмель расположены многочисленные бессточные мелкие котловины – пересохшие грязевые озера (такыры), площадь которых постигает сотен м². Поверхность покровов осадков, слагающих дно таких котловин, зачастую покрыта сплошными корками солей толщиной в несколько мм (рис. 5.2.1). На отдельных участках такыров и на вершинах некоторых конусовидных построек соляная пропитка прослеживается на глубину до 20 см, преобразуя материал грязевулканических покровов в рыхлый порошковатый агрегат.

Методами рентгенофазового и СЭМ ЭДС анализов установлено, что в составе высолов абсолютно преобладают соединения Na [Grapes et al., 2013]. Доминирует буркеит Na₆(SO₄)₂(CO₃), трона Na₃(CO₃)(HCO₃)•2H₂O, термонатрит Na₂(CO₃)•H₂O и тенардит Na₂(SO₄) при резко подчиненном количестве накхолита NaHCO₃ и галита NaCl (табл. 5.1.1). Кальцит и сильвин крайне редки. Сульфаты сосредоточены во внешней части корок, тогда как карбонаты

концентрируются на их тыльной стороне (рис. 5.2.1). Водные выщелочки из выбросов, пропитанных этими солями, характеризуются ультравысокой щелочностью (pH = 12.7-12.8), концентрации в них Na⁺ и (SO₄)²⁻ составили 12-24 и 14-27 мас. % соответственно, а содержания Cl не превышают 0.4-0.5 мас. % (табл. 5.2.1). Водорастворимые соли обогащены бором (324-384 ppm), что с высокой вероятностью обусловлено присутствием Na боратов – тинкалконита Na₂(B₄O₅)(OH)₄•8H₂O и/или буры Na₂(B₄O₅)(OH)₄•8H₂O.

Кристаллизация и прогрессивное накопление водорастворимых Na солей на грязевулканическом поле Алтын-Эмель происходит при испарении минерализованных вод в условиях закрытой плоскодонной котловины с экстрааридным климатом. Поскольку во время проведения полевых работ (сентябрь 2010 год) излияний грязевулканических вод не происходило, невозможно было определить их солевой состав напрямую. Однако, фазовый состав эвапоритов позволяет отнести их к HCO₃-SO₄/Na типу. Алтын-Эмель – единственный из числа изученных объектов, где наряду с троной в высолах присутствует безводный Na(HCO₃) нахколит. Этот факт получает объяснение с позиции содового типа засоления грунтов в зонах разгрузки артезианских вод в условиях пустынного ландшафта [Перельман, 1955; Ломонович, 1963]. Вместе с тем, минерализованные воды площади Алтын-Эмель, подобно большинству грязевулканических вод мира, несут характерную метку обогащения бором. Их истечения через аппараты грязевых вулканов были продолжительными и частыми, о чем свидетельствуют значительные площади распространения солей на дне мелких бессточных котловин и интенсивная соляная пропитка осадков на самих грязевулканических постройках. Накоплению значительного количества солей в приповерхностном слое осадка на этой территории способствует специфика микроклимата этой части Илийской долины: аномально низкая влажность воздуха, опускающаяся в летнее и осеннее время до 10 %, минимальное количество осадков (190-240 мм в год), летние температуры, регулярно превышающие 40°С (Глава 1.3.2).



Рисунок. 5.2.1. Облик и распространение солей на грязевулканических постройках поля Алтын-Эмель (Казахстан).

А, Б – пропитанные солями рыхлые грязевулканические осадки на дне пересохших озер.

В – поверхность соляной корки, состоящая из игольчатого агрегата сульфата Na (1). Изредка встречаются вкрапления NaCl (2) и очень редко – сноповидные агрегаты Na бората (?) (3).

Г – Сглаженная поверхность соляной корки, сложенная карбонатами Na (4) с вкрапленниками галита (5).

Образец	A-14(3)	A-14(2)						
рН раствора	12.8	12.7						
Концентрация элементов в пересчете на								
исходное твердое вещество, ррт								
В	384	324						
Br	31	44						
Na	237619	121727						
Ca	163	81						
Mg	52	10						
S	89795	46730						
Cl	7643	6306						

Таблица 5.2.1. Концентрация микро- и макроэлементов в водных выщелочках водорастворимых солей (в пересчете на исходное твердое вещество, ppm)

Каспийская провинция. Кристаллизация солей ИЗ минерализованных грязевулканических вод ранее отмечалась и для грязевых вулканов Каспийской провинции [Якубов, 1941; Рахманов, 1987; Алиев и др., 2009; Мамедова и др., 2014]. Однако детально этот вопрос до сих пор не изучался. В данной работе были исследованы проявления солей на грязевых вулканах Дашгиль и Локбатан. На грязевом вулкане Дашгиль массовая кристаллизация солей наблюдается в бортах крупного (24×29 м) газирующего озера, расположенного в центральной части постройки (рис. 5.2.2 А). Соли образуют рыхлый белый порошковатый агрегат на поверхности высыхающих глинистых масс (рис. 5.2.2 Б), а также тонкие корочки на поверхности плиток такыра (рис. 5.2.2 В). На грязевом вулкане Локбатан кристаллизация солей на момент обследования (ноябрь 2012 г.) происходила на поверхности стенок трещин, секущих глинистые выбросы, заполнившие кратерную воронку после крупного огненного извержения 20.09.2012 г (рис. 5.2.3). По этим трещинам продолжалась эманация газов. Соли образуют ажурные и игольчато-волокнистые агрегаты на высыхающей глинистой подложке. Фазовый состав солей для этих двух объектов сходен и отличается от керченских объектов преобладанием сульфатов – доминирует тенардит Na₂(SO₄), галит и гипс. Реже встречается эугстерит Na₄Ca(SO₄)₃•2H₂O и мирабилит Na₂(SO₄)•10H₂O. Сходная Na-Ca сульфатная минерализация ранее была отмечена и на других объектах Азербайджана [Мамедова и др., 2014].

Масштабы развития сезонной минерализации на грязевых вулканах Каспийской провинции (согласно оригинальным и литературным данным) значительно меньше в сравнении с объектами Керченского полуострова и полем Алтын-Эмель. Очевидно, это связано с климатическими особенностями региона эпизодическими ливневыми дождями. _ Грязевулканические воды этого региона имеют преимущественно Cl/Na и Cl-HCO₃/Na состав [Алиев и др., 2009; Kikvadze et al., 2020]. Однако воды газирующего озера на грязевом вулкане Дашгиль, расположенного вблизи побережья Каспийского моря, относятся к иному – редкому Cl-SO₄/Na-Ca-Mg типу [Алиев и др., 2017; Kikvadze et al., 2020]. На их состав, вероятнее всего, существенным образом влияет подток в зону поражения грязевого вулкана морской воды. состава грязевулканических Специфика солевого вод Дашгиля объясняет обилие кристаллизующихся из них сульфатов и галита.



Рисунок 5.2.2. Облик и распространение солей на грязевом вулкане Дашгиль (Азербайджан). Полевые фото, октябрь 2011 г.

А – газирующее озеро, в бортах которого происходит садка солей из испаряющихся грязевулканических минерализованных вод.

Б – порошковатый агрегат солей, обильно покрывающий грязевулканические осадки в бортах озера.

В – плитчатая поверхность сухого покрова сопочной брекчии (такыр), покрытой тонким налетом солей.



Рисунок 5.2.3. Облик и распространение солей на грязевом вулкане Локбатан (Азербайджан). А – кальдера на основном эруптивном центре грязевого вулкана Локбатан, образовавшаяся после огненного извержения 20.09.2012 г. Кальдера заполнена глинистыми массами, разбитыми многочисленными глубокими трещинами, через которые эманирует газ.

Б, В, Г – кристаллизаций солей на поверхности стенок трещин, разбивающих грязевулканические выбросы.

Д, Е – агрегаты галита, тенардита и гипса, слагающие соляные выцветы.

А-Г – полевые фото, ноябрь 2012 г.; Д, Е – ВSE фото.

Gp =гипс; Thn = тенардит.

Сахалинская провинция. На Пугачевском грязевом вулкане, где в составе выбросов абсолютно преобладают пластичные глинистые массы, а излияния вод отсутствуют, кристаллизация солей на поверхности покровов отмечена не была. На Южно-Сахалинском грязевом вулкане в сухой сезон (сентябрь 2018; 2019; 2021 гг.) был обнаружен тончайший налет высолов на поверхности глинистых выбросов вокруг грифонов и сальз, изливающих минерализованные воды HCO₃-Cl/Na-Mg типа (рис. 5.2.4). В их составе преобладает галит, нортупит Na₃Mg(CO₃)₂Cl и тенардит Na₂(SO₄), в подчиненном количестве присутствует кальцит. На старых покровах соли целиком смыты дождями. Главным фактором, препятствующем массовому развитию сезонной минерализации на грязевых вулканах о. Сахалин является муссонный климат острова с обильными атмосферными осадками (800-1000 мм осадков в год) (Глава 1.2.2).



Рисунок 5.2.4. Облик и распространение солей на Южно-Сахалинском грязевом вулкане (о. Сахалин). Полевые фото, сентябрь 2018 г.

А, Б, В – кристаллизаций солей на стенках грифона и вокруг сальз, изливающих минерализованную воду.

Г, Д, Е – агрегаты солей на поверхности разбитого трещинами грязевулкнического покрова (такыра) и на фрагменте свежей вязкой глинистой массы.

5.3. Травертины, генетически связанные с грязевулканическими системами Керченского полуострова

Проявления холодных углекислых вод, с которыми связаны отложения CaCO₃ (травертины), на территории Керченского полуострова известны только в связи с площадями развития грязевого вулканизма. Два крупнейших углекислых источника – Большой Тархан и Сопка Обручева – локализованы в пределах Булганакского гразевулканического очага и изливаются на поверхность из чокракских брекчированных доломитизированных известняков $(N_1^2 ck)$. На их примере охарактеризован новый генетический тип травертинов, связанный с явлением грязевого вулканизма.

5.3.1. Общая характеристика травертиновых комплексов

Группа травертиновых источников грязевого вулкана *Большой Тархан* (45°26'30"N, 36°26'15"E) располагается в северо-восточной части Булганакского грязевулканического очага в пределах неглубокой (10-13 м) плоскодонной котловины с пологими бортами, носящей название Травертиновой балки (рис. 1.1.8, 5.3.1). На днище котловины локализовано два небольших низкодебитных (≤0.1 л/с) газирующих источника и пять очень маленьких источников, излияния вод из которых сопровождает минимальное газовыделение. Еще один небольшой выход минерализованных вод расположен в восточном борту котловины. Из 8 источников только в двух происходит активное травертинообразование и в одном – очень ограниченное. Прочие источники представляют собой небольшие сальзы, изливающие воды с глинистой взвесью, из которых происходит кристаллизация галита, боратов Na и карбонатов Na и Na-Ca (табл. 5.1.1; рис. 5.3.2).

Самый крупный травертиновый источник располагается на своде невысокого ассиметричного плосковершинного травертинового купола (высотой 0.8 м с диаметром основания 5 м) в южной части котловины (рис. 5.3.1, т.н. 1). Газирующий источник разгружается в небольшую чашу (80×120 см, глубина 50 см), дно которой покрыто слоем ила (рис. 5.3.3а, 5.3.4). Стенки, дно и подводящий канал чаши слагают преимущественно слоистые травертины белого и светло-бежевого цвета, отложение которых продолжается и в настоящее время. Пористые агрегаты СаСО₃ редки и встречаются только ниже уровня воды в чаше. Склоны травертинового купола сложены слоистыми травертинами белого, бежевого и коричневого цветов, образующими микротеррасы (рис. 5.3.5). Поверхность свежих травертиновых агрегатов часто покрывают корочки высолов, водоросли и микробиальные пленки.

В западной части дна котловины, где сосредоточены изливающие глинистую воду мелкие сальзы, также расположен небольшой газирующий травертиновый источник (рис. 5.3.1, т.н. 2; рис. 5.3.36,в). В месте выхода воды сформировано округлое углубление размером 1.5 на 2 метра (глубиной 10 см). Вокруг него расположены фрагменты тонких (2-3-4 мм, редко <1 см) слоистых корок травертинов белого цвета, покрытых водорастворимыми солями; сплошной травертиновый покров отсутствует. В настоящее время вокруг этого источника продолжается ограниченное осаждение травертинов.

На восточном борту котловины также идет активное образование травертинов (рис. 5.3.1, т.н. 3). Тонкие (1-5 см) травериновые корки образуются в местах просачивания минерализованных вод из чокракских известняков и покрывают их обломки, а также корни и листья растений. На поверхности этих корок происходит кристаллизация солей и сконцентрированы микробиальные колонии (рис. 5.3.6). Цвет травертиновых покровов варьирует от белого до серого и желтого.

Старые травертиновые проявления расположены в северной и северо-восточной частях котловины (рис. 5.3.1, т.н. 4). Они представляют собой кавернозные покровы на поверхности чокракских известняков, слагающих склоны балки (рис. 5.3.7). Обильная пропитка этих травертиновых агрегатов гидроксидами железа придает им бурый цвет. Как правило, на их поверхности отсутствуют корочки водорастворимых солей. В настоящее время в пределах этих проявлений просачивания вод не происходит, однако еще в средине 20 века Альбов [1956] отмечал активность источников и осаждение CaCO₃, на месте локализации которых сейчас находятся старые травертиновые покровы.

Второе крупное проявление травертинов было обнаружено на Сопке Обручева (45°25'00"N, 36°28'56"E), которая располагается в южной части Булганакского гразевулканического очага. Сопка имеет субмеридиональное простирание и возвышается над уровнем дна впадины Булганакской котловины на 20 м. Поверхность сопки целиком сложена грязевулканическими выбросами, слабо преобразованной процессами выветривания. На вершине сопки расположены слабогазирующие грифоны. В основании южного обрывистого склона из чокракских известняков изливается низкодебитный источник (<0.1 л/сек), с которым связаны маломощные (<5 см) современные и старые травертиновые покровы (рис. 5.3.8). Современное осаждение травертинов наблюдается как вокруг выхода источника, так и вдоль его русла. Травертины образуют слоистые корочки, цементирующие фрагменты известняков, корни растений и траву. Их поверхность зачастую покрыта водорастворимыми солями, водорослями, микробиальными пленками и иногда черным илом (вероятно, сульфидным, поскольку вблизи

этого источника ощущается устойчивый запах сероводорода). Цвет травертинов белый, сероватый, желтоватый (рис. 5.3.9).

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



Рисунок 5.3.1. Обзорный панорамный снимок котловины Большого Тархана, в пределах которой расположены действующие травертиновые источники, а также разновозрастные покровы травертинов (высота съемки ~ 150 м, 14.09.20 г). Керченский полуостров.

В восточном борту котловины обнажаются чокракские известняки. Светлые области – поля, покрытые водорастворимыми Na солями. Бурые области – покровы древних ожелезненных травертинов. Цифрами обозначены точки наблюдения.

Условные обозначения: 1-3 – травертиновые источники: 1 – активный источник «Чаша»; 2 – активный источник с ограниченным травертинообразованием; 3 – активный источник в восточном борту котловины, просачивающийся из чокракских известняков. 4 – Древние ожелезненные кавернозные травертиновые покровы, цементирующие чокракские известняки в борту котловины. 5 – Газирующие сальза, заполненная минерализованной водой и жидкой глинистой пульпой. 6 – Скопления боратов Na и Na-Ca.



Рисунок 5.3.2. Панорамный вид и морфология построек грязевого вулкана Большой Тархан (Керченский полуостров, 14.09.20 г).

А – Пересохшее дно котловины и покровы солей, оконтуривающие борта котловины.

Б – Соли, кристаллизующиеся по периферии газирующих сальз, заполненных минерализованной водой и обводненной глиной.

В – Пересохший временный водоток, на дне и бортах которого кристаллизуются обильные высолы.

Г, Д – Соли, кристаллизующиеся на поверхности высыхающих грязевых потоков.



Рисунок 5.3.3. Активные травертиновые источники и травертиновые покровы на дне котловины (Большой Тархан, Керченский полуостров).

А – Панорама активно газирующего травертинового источника «Чаша» на плоской вершине небольшого холма, сложенного травертиновыми покровами (рис. 5.2.1, т.н. 1). Вид сверху. Высота съемки ~ 15 м.

Б, В – Газирующий травертиновый источник, изливающий минерализованную воду и жидкую глинистую пульпой (рис. 5.2.1, т.н. 2). По периферии ниточника расположены фрагменты тонких слоистых корок травертинов белого цвета

251



Рисунок 5.3.4. Действующий газирующий травертиновый «Чаша» (Большой Тархан). А, Б – Панорма (вид сверху) и крупный план источника, расположенного на травертиновом куполе. По периферии купола располагается зона ожелезнения травертинов. В, Г, Д, Е – Слои новообразованных травертинов, слагающих стенки чаши источника.

Ж – Склон травертинового купола, сложенный слоистыми травертинами с микротеррасами.

3 – Растительные фрагменты и перья птиц, инкрустированные карбонатами.


Рисунок 5.3.5. Облик травертинов источника «Чаша» (Большой Тархан).

А-Г – Слоистые травертины, слагающие борта чаши источника. Зеленые прослои – колонии микроорганизмов. Белый налет – водорастворимые соли.

Д – Слоистая травертиновая корка со склона купола.

Е – Пористый травертиновый агрегат, слагающие борта чаши источника ниже уровня воды.



Рисунок 5.3.6. Травертиновый источник в восточном борту котловины (Большой Тархан).

А – Панорама низкодебитного травертиновоого источника в восточном борту котловины (рис. 5.2.1, т.н. 3).

Б, В – Разновозрастные травертиновые покровы на поверхности брекчированных чокракских известняков в борту балки.

Г — Свежие травертиновые корки на известняках в зоне современных протечек минерализованных вод.

Д, Е – Слоистые кальцитовые агрегаты с прослоями зеленого цвета, состоящими из микробиальных колоний.



Рисунок 5.3.7. Старый травертиновый покров, покрывающий выходы чокракских известняков в восточном борту котловины (рис. 5.2.1, т.н. 4) (Большой Тархан, Керченский п-ов). А – Панорама ожелезненного покрова, частично заросшего галофитными растениями. Б – Ожелезненные травертины, цементирующие фрагменты чокракских известняков. В, Г – Кавернозные травертиновые корки.



Рисунок 5.3.8. Травертиновый источник Сопка Обручева, Керченский полуостров. А – Панорама травертинового источника. Минерализованные воды источника вытекают из-под скального выхода брекчированных чокракских известняков.

- Б Место излияния источника на поверхность.
- В Водоем со стоячей водой у подножия холма, куда происходит сток вод источника.



Рисунок 5.3.9. Тонкие корочки травертинов, цементирующие фрагменты чокракских известняков. Травертиновый источник Сопка Обручева, Керченский полуостров.

5.3.2. Характеристика вод травертиновых источников

Пробы воды и травертинов были отобраны в июне 2012 года. Температура воды травертиновых источников *Большого Тархана* составляла 18 и 23°С при температуре воздуха в момент проведения замеров 36°С. Воды этих источников относятся к Cl-HCO₃–Na-Ca типу, имеют pH=7.7-7.9 и отличаются высокой минерализацией: сумма солей – 13.2-13.9 г/л; Cl⁻ – 4268-4878 мг/л; HCO₃⁻ – 4026-4224 мг/л; Na – 4503-4512 мг/л; Ca – 165-221 мг/л; Mg – 41-43 мг/л (рис. 5.3.10; табл. 5.3.1). Содержание NO₃⁻ составляет 182-226 мг/л, (SO₄)²⁻ <0.5 мг/л. Воды обоих источников отличаются высокими содержаниями бора до 430 мг/л.

Данные мониторинга (1962 [Куришко и др., 1968], 2015, 2017 гг. [Кокh et al., 2015; Sokol et al., 2019а, Лаврушин и др., 2021]) показали, что в пробах 2012 года были зафиксированы максимальные концентрации Na⁺, Ca²⁺ и сумма солей. На основании этих данных можно заключить, что в водах травертиновых источников Большого Тархана наиболее вариативна концентрация Ca²⁺; в 1962 и 2017 годах было отмечено ее резкое снижение (с ~200 мг/л до 22-85 мг/л). В условиях засушливого климата Керченского полуострова, анализируя солевой состав низкодебитных источников, следует всегда принимать во внимание тот факт, что он способен в различной мере искажаться под воздействием процессов упаривания воды либо, напротив, разбавления атмосферными осадками после обильных дождей. Тем более интересен факт обнаружения максимальных концентраций солей и Na⁺, Ca²⁺ в пробах воды, отобранных в июне 2012 г., сразу после необычных для этой местности обильных дождей.

В июне 2012 года воды травертинового источника *сопки Обручева* в месте выхода на поверхность имели температуру 26°С и pH=8.0 (табл. 5.3.1). Эти воды относятся к HCO₃-Cl–Na-Ca типу и, по сравнению с водами травертиновых источников Большого Тархана, характеризуются более высокой концентрацией HCO₃⁻ (6405 мг/л). Содержание Cl⁻ составляет 3350 (мг/л), NO₃⁻ – 130 мг/л, Na – 4260 (мг/л), Ca – 93 (мг/л), Mg – 57 (мг/л). Они также обогащены бором (305 мг/л). Для сравнения была отобрана проба воды из небольшого водоема со стоячей водой, расположенного у подножия холма, куда происходит сток вод источника. Она обладает вдвое большей минерализацией (35.7 г/л) и значительно более высокими концентрациями HCO₃⁻ (19520 мг/л), Cl⁻ (6707 мг/л) Na (9256 мг/л) и B (600 мг/л), что указывает на инсоляционное концентрирование компонентов.

Гидрохимические характеристики пробы воды, отобранной в 2012 г., были сопоставлены с данными 1962 года [Куришко и др., 1968]. При слабо изменившейся величине pH (8.2 в 1962 г.), общая минерализация воды источника в 2012 г. уменьшилась, концентрация Cl⁻ не

изменилась, содержание (HCO₃)⁻ возросло незначительно, тогда как концентрация Са выросла практически вдвое, а содержание Mg вдвое снизилось (со 122 мг/л в 1962 г. до 57 мг/л в 2012 г.).

Для вод травертиновых источников характерен тяжелый изотопный состав кислорода: $\delta^{18}O = +13.0...+14.0$ ‰, VSMOW для Большого Тархана и $\delta^{18}O = +8.5...+11.3$ ‰, VSMOW для Сопки Обручева. Водорастворимая форма неорганического углерода (HCO₃⁻) также характеризуется тяжелым изотопным составом углерода: $\delta^{13}C = +12.5$ ‰ VPDB для Большого Тархана и $\delta^{13}C = +17...+19.8$ ‰ VPDB для Сопки Обручева (табл. 5.3.1).



Рисунок 5.3.10. Диаграмма Пайпера с составами вод тавертиновых источников Керченского полуострова, в сравнении с водами травертиновых источников Горного Алтая и Северного Кавказа.

Травертиновые источники:

- 1 Юго-Восточный Алтай [Кох и др., 2018; Kokh et al., 2017b; Deev et al., 2023].
- 2 Северо-Восточный Алтай (долина р.Бия) (авторские данные);
- 3 Тохана-верхний (Приэльбрусье, Северный Кавказ) [Бычков и др., 2007].

4 – Большой Тархан и Сопка Обручева (Керченский полуостров) [Кох и др., 2015а; Kokh et al., 2015].

Источник Большой Сопка Сопка Сопка Большой Большой Большой Большой Большой Большой Большой Тархан Тархан Тархан Тархан Тархан Тархан Тархан Тархан Обручева Обручева Обручева чаша Зап ист с тр чаша чаша илистый илистый илистый исток лужа внизу Образец Куришко и TP-1-W TP-2-1-W Куришко 7-15 204-17 204-1-17 204-2-17 204-3-17 12-ОБ-1-W 12-ОБ-2-W др., 1968 Sample site 1 Sample site 2 и др., 1968 Дата отбора 23.08.1962 19.06.2012 19.06.2012 20.07.2015 11.09.2017 11.09.2017 11.09.2017 11.09.2017 21.08.1962 18.06.2012 18.06.2012 $T(^{\circ}C)$ 28 19.2 18 23 23.9 26 н.и. н.и. н.и. н.и. н.и. 9.2 pН 6.6 7.73 7.93 8.1 8.2 8.0 7.8 7.8 7.6 н.и. Сумма солей 10860 13163 13913 13000 16054 12537 17339 14317 14235 35689 _ (мг/л) 95 K⁺ (мг/л) 100.0 100 136 110 139 106 163 61 62 122 4512 4503 Na⁺ (мг/л) 4260.25 4328 3937 5076 3633 5568 4454 4264 9256 Ca²⁺ (мг/л) 84.6 221 177 21.9 93.3 216 28.3 52.5 93 12 165 Mg²⁺ (мг/л) 55.9 41 43 54.0 51.4 59.4 56.6 61.3 122 57 72 Ba²⁺ (мг/л) 0.15 3.9 3.1 3.82 2.3 3.20 4.53 1.29 0.94 н.а. н.а. Sr²⁺ (мг/л) 2.0 3.7 2.9 1.82 2.00 0.17 4.05 2.7 3.46 4.49 2.0 Li⁺ (мг/л) 2.3 2.2 3.06 3.5 4.41 3.33 4.84 1.50 2.4 н.а. н.а. Fe²⁺ (мг/л) 0.12 < 0.1 0.19 < 0.1 < 0.1 < 0.1 < 0.1 < 0.1 0.76 н.а. н.а. Al³⁺ (мг/л) 0.07 0.19 0.05 0.07 0.05 0.62 0.10 0.05 0.07 н.а. н.а. 4255 6028 Cl⁻ (мг/л) 3400 4268 4878 н.а. 4609 5319 3341 3354 6707 Br⁻ (мг/л) 16.3 18.6 22.1 18.2 23.3 н.а. н.а. 15.6 н.а. н.а. н.а. I- (мг/л) 36.7 30.7 н.а. н.а. н.а. н.а. н.а. н.а. н.а. н.а. н.а. SO4²⁻ (мг/л) < 0.5 < 0.5 1.94 < 0.5 < 0.5 < 0.5 < 0.5 187 < 0.5 < 0.5 н.а. NO₃- (мг/л) 182 226 130 187 н.а. н.а. н.а. н.а. н.а. н.а. н.а. HCO₃⁻ (мг/л) 2959 4026 4224 4270 5368 4270 5490 6100 6405 19520 н.а. В (мг/л) н.а. 288 430 429 431 619 409 592 305 600 н.а. $\delta^{13}C_{HCO3}$ (VPDB) 12.5 12.5 17.0 19.8 н.а. н.а. н.а. н.а. н.а. н.а. н.а. δ^2 H (VSMOW) н.а. н.а. -21 -22 -16 -22 -11 н.а. н.а. н.а. н.а. $\delta^{18}O$ (VSMOW) н.а. 13.0 12.0 13.5 14.0 10.2 14.5 12.6 11.3 8.5 н.а.

Таблица 5.3.1. Характеристика солевого и микроэлементного состава вод, а также изотопные характеристики (δ¹⁸O, δ²H воды и δ¹³C растворенной HCO₃) вод травертиновых источников Керченско-Таманской провинции

н.а. – не анализировалось, н.и. – не измерялось

5.3.3. Характеристика спонтанных газов травертиновых источников

В составе спонтанных газов, выделяющихся вместе с минерализованными водами травертиновых источников Большого Тархана, доминируют CH₄ (49.1-61.5 oб.%) и CO₂ (37.1-49.3 oб.%). В газах илистых сальз количество CO₂ еще выше и составляет 61.8-79.4 oб.%; количество CH₄ при этом снижается до 19.6-37.3 oб.%. Высокие концентрации CO₂ в составе свободной газовой фазы является отличительной чертой газов Большого Тархана. В составе газов прочих грязевых вулканов региона, за исключением Королевской сопки и Еникальского, доминирует метан (до 98 oб.%) (см. Главу 3). Количество N₂ в составе газов всех источников Большого Тархана варьирует незначительно – 0.5-1.2 oб.%, He – 0.004-0.012 oб.%.

Метан в составе газов Большого Тархана характеризуются устойчиво тяжелым изотопным составом углерода (-39.7...-37.5 ‰ PDB δ^{13} C CH₄) на фоне широкого диапазона величин δ^{13} C, характеризующих CH₄ в составе грязевулканических газов Керченско-Таманского региона (-72.5...-30.0‰ PDB, среднее δ^{13} C = -45.7±8.1‰, n = 103) (Лаврушин и др., 2022). Для CO₂ из газов Большого Тархана характерны значения δ^{13} C в диапазоне от -1.7 до +0.3‰ PDB, которые значительно выше, чем среднее значение δ^{13} C в CO₂ из грязевулканических газов Керченского полуострова (-7.16 ‰) [Лаврушин и др., 2022].

5.3.4. Фазовый состав травертинов и морфология минеральных агрегатов

Во всех травертинах *Большого Тархана* абсолютно доминирует кальцит: микритовая и спаритовая его разновидности – в современных травертинах и микритовая – в древних (рис. 5.3.11-5.3.13). Арагонит обнаружен не был. В одном образце современных травертинов была обнаружена тонкая (20-50 µm толщиной) двуслойная прослойка сидерита в матрице микритового кальцита (рис. 5.3.11 Д). Радиально-лучистые агрегаты сидерита (высотой до 20 µm) нарастают на его же пористый микрозернистого агрегат. Редкие стяжения опаловидного вещества также были найдены в единственном образце современного травертина. Чаще, но лишь в виде единичных мельчайших зерен, в травертинах присутствуют барит и гематит. Пористые травертины, обладающие большой удельной поверхностью, со временем аккумулируют все большие количества железа главным образом в форме его аморфных (окси)гидроксидов. Наиболее интенсивная пропитка отличает древние травертины, всегда окрашенные вследствие этого в бурый цвет (рис. 5.3.7).

Образцы травертинов содержат зерна детритовых минералов – до ~5 мас.% в современных и 5-30 мас.% в древних. Обломочный кварц, полевые шпаты, циркон, а также частички слоистых силикатов погружены в кальцитовый матрикс и иногда выступают в качестве затравки для роста

микрокристаллических агрегатов кальцита (рис. 5.3.13 А,Б). Затравками при кристаллизации кальцита также служили разнообразные биологические материалы: фрагменты листьев и стеблей растений, микробиальные стяжения и водоросли и даже птичьи перья. На поверхности либо в закрытых микропорах современных травертинов часто удается обнаружить небольшое количество галита (NaCl), троны (Na₃H(CO₃)₂•2H₂O), гейлюссита (Na₂Ca(CO₃)₂•5H₂O) и нортупита (Na₃Mg(CO₃)₂Cl).

Морфология кальцитовых агрегатов в современных и древних травертиных весьма разнообразна (рис. 5.3.11-5.3.13), здесь присутствуют облачные стяжения микритового и спаритового кальцита, радиально-лучистые агрегаты, тонкие микритовые оболочки вокруг микробиальных стяжений и водорослей. В современных травертинах, слагающих купол и борта чаши источника, встречаются радиально-лучистые почковатые агрегаты кальцита (высотой от 100 µm до 1 мм), образующие самостоятельные прослои (рис. 5.3.11 А). Иногда наблюдается чередование тонких прослоев, сложенных разноориентированными индивидами микритового и спаритового кальцита и прослоев, состоящих из его радиально-лучистых агрегатов (рис. 5.3.11 Б). Изредка карбонатные ритмы разделяются тончайшими прослоями детритового материала либо аморфных (окси)гидроксидов железа (рис. 5.3.11 Г), что выявляет краткие перерывы в кристаллизации CaCO₃. В современных травертинах также удалось обнаружить биоморфные формы: отпечатки диатомовых водорослей и посведоморфозы по ним, замещенные кальцитом растительные и фаунистические остатки (рис. 5.3.12). В древних травертинах удалось обнаружить микростроматолиты (рис. 5.3.13 В,Г,Д). Ограненные индивиды кальцита и их агрегаты исключительно редки в травертинах Большого Тархана. Кристаллы кальцита (до 25-30 µm) с отчетливыми ступенями послойного роста на гранях ромбоэдра были обнаружены только свободном пространстве пор современных травертинов (рис. 5.3.11 Е;. 5.3.12 В).

В современных и древних травертинах *сопки Обручева* также абсолютно преобладает микритовый и спаритовый кальцит. В современных травертинах количество детритовых минералов не превышает 5 об.%, в древних достигает 10-20 об.%. Характерна их интенсивная пропитка гидроксидами железа. Арагонит не обнаружен. В целом травертины сопки Обручева отличаются предельно простым минеральным составом и морфологией, которые принципиально не менялись во временном диапазоне, разделяющим новообразованные и старые отложения. Чаще всего индивиды микритового и спаритового кальцита образуют плотный матрикс, цементирующий детритовые минералы (зерна обломочного кварца и полевого шпата, чешуйки слоистых силикатов). Реже встречается чередование тонких прослоев, состоящих из радиальнолучистых агрегатов, либо отдельные крупные почковатые агрегаты кальцита в микритовом матриксе. Карбонатные ритмы могут быть разделены прослоями (окси)гидроксидов Fe.

Водорастворимые натровые соли (галит, тинкалконит, трона, тенардит, гейлюссит и нортупит) кристаллизуются на испарительном барьере вдоль источника (рис. 5.3.9 В,Г), а также регулярно появляются в порах современных травертинов, где по мере высыхания образцов растут из минерализованных вод, захваченных минеральным агрегатом.



Рисунок 5.3.11. Мофология карбонатов, слагающих современные травертины Большого Тархана, Керченский полуостров.

- А, Б Радиально-лучистые агрегаты кальцита, образующие самостоятельные прослои.
- В Разноориентированные индивидаы микритового и спаритового кальцита.
- Г Карбонатные ритмы, разделенные прослоями гидроксидов железа.
- Д Сидеритовый прослой в матрице из микритового кальцита.

Е – Кристаллы кальцита со ступенями послойного роста на гранях ромбоэдра.

(A,Б,В) – поляризованный проходящий свет, скрещенные николи; (Г) – поляризованный проходящий свет; (Д,Е) – Изображения в обратно-рассеянных электронах. Cal = кальцит; Qz = кварц; Sd = сидерит.



Рисунок 5.3.12. Органические остатнки в современных травертинах Большого Тархана, Керченский полуостров.

А, Б – Диатомовые водоросли: отпечатки (А) и сохранные индивиды (Б).

В – Фаунистические останки (раковина двустворчатого моллюска) в кальцитовом матриксе.

Г – Инкрустация кальцитом вокруг стеблей растений (поперечный срез).

Изображения в обратно-рассеянных электронах.



Рисунок 5.3.13. Мофология карбонатов, слагающих древние травертины Большого Тархана, Керченский полуостров.

А, Б – Радиально-лучистые агрегаты кальцита, образующие самостоятельные прослои. Микрозернистый кальцитовый агрегат, содержащий зерна детритового кварца, которые выступают в качестве затравки для кальцита.

В, Г, Д – Микростроматолитовые текстуры в травертинах.

Е – Стяжения гидроксидов железа в кальцитовом матриксе.

(А-Д) – поляризованный проходящий свет, скрещенные николи; (Е) – поляризованный проходящий свет. Cal = кальцит; Qz = кварц.

5.3.5. Химический состав кальцита, слагающего травертины

Количество примесей в *кальците* современных травертинов *Большого Тархана* варьирует, а содержание MgCO₃ минала изменяется в пределах 0.6-5.4 моль.% (табл. 5.3.2, рис. 5.3.14). Кальцит из травертинов со склона купола содержит примеси (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). По сравнению с ним, кальцит из травертинов, слагающих чашу источника, богаче MgO (до 2.16 мас.%), FeO (до 0.87 мас.%), и MnO (до 0.43 мас.%). Кальцит современных травертинов, осаждающихся из источника в борту оврага, также отличает повышенная магнезиальность (MgO до 2.90 мас.%). Все проанализированные кальциты из современных травертинов, особенно микритовые, содержат примесь Na₂O (до 0.60 мас.%), что, вероятнее всего, обусловлено присутствием в микропорах водорастворимых Na солей. Это предположение подтверждает крайне низкое содержание Na₂O (≤0.09 мас.%) в кальцитах из древних травертинов, длительно промывавшихся атмосферными осадками.

Кальцит из древних травертинов Большого Тархана, по сравнению с таковым из современных значимо обеднен стронцием (SrO не более 0.15 мас.%) (табл. 5.3.3, рис. 5.3.14). Содержание MgCO₃ в древних травертинах варьирует от 1.3 до 4.4 моль.%, следовательно, магензиальность кальцитов из разновозрастных травертинов сопоставима. Для всех разновозрастных микритовых агрегатов кальцита характерно присутствие SiO₂ (вероятнее всего в форме ограниченной пропитки аморфным кремнеземом), количество которого, однако, неизменно остается низким (до 1.5 мас.%).

Сидерит отвечает Са разновидности и содержит (в мас. %): 51.33-54.55 FeO, 6.37-7.34 CaO, 1.21-3.13 MgO и 0.46-0.80 MnO, что соответствует 77 - 82 моль.% минала FeCO₃ в составе минерала (табл. 5.3.2).

Кальцит, слагающий современные и древние травертины Сопки Обручева, имеет достаточно выдержанный состав и постоянно содержит (в мас.%): MgO (1.50-1.90), SrO (0.60-0.70) и эпизодически BaO (до 0.30). В кальците из современных травертинов, как и в случае Большого Тархана, регулярно обнаруживается примесь Na₂O (до 0.60 мас.%), вероятнее всего, обусловленная присутствием Na солей.

		- · ·				-			1					-	· · · · ·	/			
Образец	TR-1-3 (стенка чаши)					TR-1-2 (склон купола)				TR-6-1 (борт долины)									
Минерал		Кальцит		_	Кальцит			Кал	Кальцит		Кальцит		Сидерит		-				
Тип	радиа	радиально-							неогра	ненный					радиа	льно-			
агрегата	пучистый микритовый		лй	n=62	ралиально-пучистый		n=20 спаритовый		n=6 микр		итовый n=7		лучистый		n=5				
CoO	52.62	52.86	52.86	53.26	51.54	52.25	52.72	52.60	52.23	52.01	53 51	51.17	52 60	51.00	50.48	51 50	6.83	7 3/	6.03
CaU MaO	0.02	0.84	1.02	1.91	0.49	0.82	0.46	0.28	1 12	0.42	0.47	0.08	0.72	1 10	2 24	1 71	1.20	1.26	1.75
NigO E-O	0.98	(0.02	0.16	0.14	1.24	0.82	0.40	0.20	1.15	0.45	0.47	0.98	0.72	0.02	0.10	1.71	51.00	1.30 51.22	50.72
reo	0.13	< 0.02	0.16	0.14	1.54	0.50	0.13	0.08	0.03	0.08	0.07	0.09	0.06	0.05	0.10	0.06	51.99	51.55	52.75
SrO	0.68	0.61	0.67	0.58	0.44	0.53	0.73	0.17	0.66	0.54	0.30	0.34	0.41	0.77	0.54	0.58	0.08	0.10	0.10
MnO	0.18	0.30	0.22	0.19	0.27	0.27	0.17	0.04	0.09	0.17	0.29	0.16	0.18	0.01	0.16	0.14	0.51	0.46	0.59
Na ₂ O	0.44	0.37	0.57	0.27	0.24	0.40	0.45	0.90	0.27	0.38	0.13	0.31	0.22	0.28	0.24	0.29	0.38	0.32	0.33
BaO	0.76	0.64	0.85	0.48	0.47	0.59	0.98	0.12	0.90	0.73	0.41	0.48	0.51	0.97	0.70	0.74	0.14	0.06	0.08
SiO ₂	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.04	0.06	0.03	0.03	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.02	0.42	0.09	0.02	0.04	0.04
P2O5	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.03	0.19	0.04	0.03	0.03	0.09	0.05	0.05	0.13	0.07	0.73	0.78	0.58
SO ₃	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		< 0.02	0.06	0.07	< 0.02	< 0.02	0.03	< 0.02	0.03	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.03	< 0.02
Сумма	55.79	55.63	56.36	56.72	54.78	55.16	55.70	54.58	55.45	55.30	55.21	53.65	54.74	55.26	56.12	55.26	61.96	61.82	63.12
	формульные единицы																		
Ca	0.95	0.96	0.95	0.94	0.95	0.95	0.96	0.97	0.95	0.97	0.97	0.96	0.97	0.95	0.89	0.94	0.14	0.15	0.13
Mg	0.02	0.02	0.03	0.04	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	0.08	0.04	0.04	0.04	0.05
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.81	0.80	0.80
Sr	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01
Na	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01
Ba	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
-																			
CaCO ₃	95.2	95.8	94.8	93.8	95.3	95.48	96.2	97.0	95.1	96.83	97.5	95.8	96.6	95.1	89.2	93.67	13.6	14.6	13.4
MgCO ₃	2.5	2.1	2.6	4.4	1.2	2.07	1.2	0.7	2.9	1.09	1.2	2.5	1.8	2.8	8.2	4.28	3.6	3.8	4.7
FeCO ₃	0.2	0.0	0.2	0.2	1.9	0.43	0.2	0.1	0.0	0.12	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.08	80.6	79.5	79.7
SrCO ₃	0.7	0.6	0.7	0.6	0.4	0.52	0.7	0.2	0.7	0.54	0.3	0.3	0.4	0.8	0.5	0.57	0.1	0.1	0.1

Таблица 5.3.2. Представительные анализы карбонатов, слагающих современные травертины Большого Тархана (мас.%)

Данные PCMA. TR-1-3 – источник «Чаша», станка чаши; TR-1-2 – источник «Чаша», склон купола; TR-6-1 – источник в борту оврага.



Рисунок 5.3.14. Составы кальцита из древних и современных травертинов Большого Тархана в кооринатах MgO-SrO (A) Na₂O-CaO (B) (в мас.%).

Таблица 5.3.3. Представительные анализы кальцита, слагающего древние травертины Большого Тархана (образец TR-5-1(1)) (мас.%)

Тип									
тин агрегата	Ммикр	итовый	n=14	растит	n=9				
urperuru				оста	нки				
CaO	53.00	53.76	53.14	53.92	54.50	52.84			
MgO	1.65	0.77	1.29	1.60	1.39	1.26			
FeO	0.01	0.06	0.07	0.00	0.03	0.11			
SrO	0.13	0.05	0.11	0.08	0.11	0.10			
MnO	< 0.02	0.16	0.09	0.03	0.04	0.08			
Na ₂ O	0.04	0.06	0.05	0.03	< 0.02	0.03			
BaO	0.03	0.04	0.03	< 0.02	< 0.02	< 0.02			
P_2O_5	0.06	0.07	0.09	0.09	0.11	0.11			
SO_3	0.03	0.16	0.11	< 0.02	< 0.02	0.10			
Сумма	52.99	53.76	53.14	55.75	56.17	54.64			
	формульные единицы								
Ca	0.96	0.97	0.96	0.96	0.96	0.96			
Mg	0.04	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03			
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
Sr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
Ba	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
Сумма	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00			
CaCO ₃	95.6	97.3	96.11	95.8	96.3	96.02			
MgCO ₃	4.1	1.9	3.23	3.9	3.4	3.20			
FeCO ₃	0.0	0.1	0.10	0.0	0.0	0.16			
SrCO ₃	0.1	0.1	0.11	0.1	0.1	0.10			

5.3.6. Особенности микроэлементного состава травертинов

Содержания редких и редкоземельных элементов были определены методом МС-ИСП в карбонатной фракции, выделенной методом селективного выщелачивания из образцов современных и древних травертинов. В качестве образца сравнения выступали породы регионального водоносного коллектора – чокракские известняки (табл. 5.3.4).

В целом травертины Большого Тархана и Сопки Обручева имеют сходные геохимические характеристики, отличающие их от чокракских известняков. Определения, выполненные методом МС-ИСП, подтверждают обогащение кальцита современных травертинов Sr (4260-6110 ppm), выявленное ранее посредством рентгеноспектрального микроанализа кальцитов (табл. 5.3.2). Количества Sr в древних травертинах и чокракских известняках сопоставимы и ниже в 2-3 раза (1730 и 1470 ppm, соответственно). Все травертины на порядок богаче Ba (~ 2900 – 7000 ppm) и на 1-2 порядка беднее U (0.03-0.23 ppm), чем известняки (230 ppm Ba и 5.1 ppm U).

Все РААЅ-нормализованные спектры распределения REE+Y кальцитов травертинов подобны. Они характеризуются 1.5-кратным обогащением тяжелыми REE (HREE) в сравнении с легкими (LREE) для современных травертинов и двукратным – для древних. Обогащение средними REE (La/Yb ~ 0.6) – умеренное (табл. 5.3.4, рис. 5.3.15). Повышенные концентрации REE в древних травертинах, вероятнее всего, обусловлены их дополнительной сорбцией на (окси)гидроксидах железа. Корректно оценить величину Eu аномалии в изученных образцах не представляется возможным, из-за высокого Ba/Eu отношения и низких концентраций самого Eu. В сравнении с чокракскими известняками современные травертины значимо обеднены REE ($\Sigma REE = 2.6-4.8$ ppm), тогда как в древних травертинах суммарное содержание REE на порядок выше ($\Sigma REE = 50.5$ ppm).

	Чокракский	Кальцит из древних						
	известняк	ожелезненных	Кальциты из современных травертинов					
05	<u>Cl. 1</u>	травертинов	TD 1 2	TD 1 (2)	12.05.2			
Ооразец	<u>Ch-1</u>	<u> </u>	<u>IR-1-3</u>	1R-1-6-(2)	1K-6-1	12-0Б-2		
K*	3300	3900	1900	2000	n.a.	n.a.		
11* N	230	1720	1090	1070	n.a.	n.a.		
Na	1775	88/	2610	2240	4951	5202		
Mg	35487	15829	60/1	/384	13082	12047		
Al	18/4	1867	299	429	333	160		
Mn*	3110	2330	1270	1810	n.a.	n.a.		
P	492	508	18/	195	166	376		
N1*	41.6	34.4	21.6	17.1	n.a.	n.a.		
Cu*	8.33	12.7	11	7.22	n.a.	n.a.		
Zn*	14.3	41.1	9.42	8.86	n.a.	n.a.		
Ga*	2.1	2.72	2.41	2.39	n.a.	n.a.		
Ge*	0.65	51.2	11.6	10.5	n.a.	n.a.		
Br*	3.09	8.6	6.76	7.3	n.a.	n.a.		
Rb*	7.5	16.2	7.34	7.86	n.a.	n.a.		
Zr*	21.5	91.5	36.3	51.8	n.a.	n.a.		
Nb*	1.66	3.83	n.d.	n.d.	n.a.	n.a.		
As*	4.4	17.8	1.5	1	n.a.	n.a.		
Pb*	2.8	10.2	1.3	1.8	n.a.	n.a.		
I*	14.8	1096	178	222	n.a.	n.a.		
Sc	0.70	1.99	0.24	0.30	0.10	0.05		
V	7.88	10.3	0.87	1.64	0.63	0.28		
Cr	25.8	4.51	0.38	0.73	0.32	0.42		
Со	6.28	7.69	0.74	0.83	0.26	0.20		
Sr	1474	1730	4290	4262	4974	6112		
Mo	2.56	0.02	n.d.	0.03	n.d.	0.02		
Cs	0.26	3.08	0.77	0.85	1.35	0.04		
Ba	234	2887	5789	5602	6983	3086		
La	2.52	8.29	0.47	0.78	0.48	0.38		
Ce	5.76	19.21	1.06	1.67	0.95	0.89		
Pr	0.70	2.54	0.13	0.22	0.12	0.12		
Nd	2.77	10.1	0.51	0.86	0.49	0.50		
Sm	0.58	2.19	0.12	0.22	0.11	0.11		
Eu	0.14	0.57	0.31	0.31	0.36	0.18		
Gd	0.72	2.62	0.15	0.23	0.17	0.14		
Tb	0.10	0.38	0.02	0.03	0.02	0.02		
Dy	0.62	1.97	0.12	0.20	0.08	0.08		
Y	7.73	9.75	2.99	4.11	0.47	0.45		
Ho	0.13	0.40	0.02	0.04	0.02	0.02		
Er	0.39	1.06	0.07	0.11	0.05	0.05		
Tm	0.06	0.15	0.01	0.02	0.01	0.01		
Yb	0.40	0.89	0.06	0.10	0.06	0.05		
Lu	0.06	0.12	0.01	0.01	0.01	0.01		
Th	0.75	1.81	0.13	0.17	0.07	0.04		
U	5.13	0.23	0.03	0.04	0.04	0.04		
Σ REE	14.9	50.5	3.06	4.79	2.90	2.55		

Таблица 5.3.4. Микроэлементный состав кальцитов из травертинов источников Большой Тархан и Сопка Обручева (Керченский полуостров), (ppm)

* определено посредством РФА-СИ. Концетрации прочих элементов определены МС-ИСП. n.d. = не обнаружено; n.a. = не анализировалось.



Рисунок 5.3.15. Спектры REE+Y кальцитов из травертинов Керченского полуострова, нормированные на PAAS [Taylor, McLennan, 1985].

TR – образцы травертинов из травертиновой балки (Большой Тархан): TR-5-1 – кальцит из старого ожелезненного травертина; TR-1-3, TR-1-6(2), TR-6-1 – кальциты из современных травертинов;

12-ОБ-2 – кальцит из современного травертинового покрова на сопке Обручева;

Ch-1 –известняк чокракского коллекторного горизонта.

*На графике не приведены данные для Eu из-за высокого Ba/Eu отношения, низких концентраций Eu и невозможности в этом случае корректно учесть их наложения.

5.3.7. Характеристика изотопного состава С и О кальцита травертинов

Изотопный состав кислорода и углерода кальцита был определен для образцов древних и современных травертинов Большого Тархана и сопки Обручева, а также для образца сравнения – кальцита чокракских известняков (рис. 5.3.16; табл. 5.3.5). Все кальциты травертинов Большого Тархана характеризуются аномально тяжелым изотопным составом углерода ($\delta^{13}C = +8.1...+12.5$ % VPDB) и кислорода ($\delta^{18}O = +10.1...+12.9$ % VPDB). Максимальное значения $\delta^{13}C$ ($\delta^{13}C = +17.5$ % VPDB) и минимальное значение $\delta^{18}O$ (+8.1% VPDB) присущи кальциту современных травертинов Сопки Обручева. Доломитизированные чокракские известняки, к выходам которых приурочены травертиновые источники, обладает значительно более легким изотопным составом как углерода ($\delta^{13}C = -12.4$ % VPDB), так и кислорода ($\delta^{18}O = +2.2$ % VPDB).



Рисунок 5.3.16. Изотопный состав С и О карбонатов травертиновых источников Керченского пова в сравнении с травертинами различного генезиса.

1 – Северо-Восточный Алтай (авторские данные); 2 – Ижорское плато [Никитин и др., 2015]; 3 – Васькин Ключ [Шумилова и др., 2018]; 4 – Юго-Восточный Алтай [Кох 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]

Объект	Образец	δ ¹³ C(VPDB), ‰	δ ¹⁸ O(VPDB), ‰
Чокракский известняк	Ch-1	-12.4	2.2
Травертины:			
Большой Тархан	TR-1-1	8.1	11.0
Большой Тархан	TR-1-2	12.1	12.2
Большой Тархан	TR-1-3	11.7	11.2
Большой Тархан	TR-1-4	12.1	12.9
Большой Тархан	TR-1-6(1)	11.6	12.8
Большой Тархан	TR-1-6(2)	11.5	11.1
Большой Тархан	TR-2-1	10.7	12.7
Большой Тархан	TR-5-1	9.5	10.1
Большой Тархан	TR-6-1	12.5	10.5
Сопка Обручева	12-OB-2	17.5	8.09

Таблица 5.3.5. Изотопные характеристики кальцита из травертинов Большого Тархана и Сопки Обручева

5.3.8. Реконструкция источников С и О, задействованных в травертинообразовании

На сегодняшний день существует множество классификаций травертинов, в основу которых положены различные классификационные параметры: морфология образуемых ими тел, температура воды источника, изотопные характеристики углерода карбонатов и др. [Pentecost, 2005]. Среди этих критериев главным в генетическом отношении является изотопный состав углерода CaCO₃, поскольку значения δ^{13} C карбонатов, слагающих травертины, определяются вкладом различных источников углерода, задействованных в садке CaCO₃ из углекислых вод (рис. 5.3.17). Изотопно-легкий СО₂ принято связывать с вкладом почвенного органического вещества: δ^{13} С от -16 до -25 ‰ VPDB для растений C3 типа и δ^{13} С от -10 до -18‰ VPDB для растений C4 типа. Его вклад в общий изотопный баланс углерода кристаллизующегося CaCO₃ максимален в климатических обстановках, благоприятных для формирования богатого гумусом развитого почвенного горизонта [Andrews, 2006; Pentecost, 2005]. Карбонаты травертинов, кристаллизующиеся из вод, длительное время взаимодействовавших с коллекторами типичных морских известняков (без признаков позднейших дигенетических преобразований, в частности, доломитизации) имеют более тяжелый изотопный состав углерода (δ^{13} C ~ 0 ‰) [Andrews et al., 1994; Andrews, 2006]. Образование CaCO₃ с еще более тяжелым составом углерода обычно связывают с участием глубинного СО₂, главными поставщиками которого являются процессы эмиссии мантийного $CO_2(\delta^{13}C = -7...-5 \% VPDB)$ и регионального метаморфизма, вызывающие декарбонатизацию осадков (δ^{13} C = +3...+5 ‰ VPDB) [Chacko et al., 1991; Yoshimura et al. 2004; Pentecost 2005; Claes et al., 2015; Kano et al., 2019; Сокол и др., 2024].

В пределах амагматичных территорий существует, как минимум, еще один глобальный процесс генерации изотопно-тяжелого CO₂. В ходе анаэробной микробиальной деградации углеводородных залежей реализуется вторичная метаногенерация (δ^{13} C CH₄ = -55...-35 ‰ PDB), которую сопровождает выделение остаточной углекислоты с высокими значениями δ^{13} C (от +2 ‰ до +25 ‰ PDB) [Campbell, 2006, Milkov, 2011] (рис. 5.3.17). Интенсивность процессов генерации изотопно-тяжелой CO₂ максимальна при температурах от 20 до 70°C, резко снижается при достижении T=70°C и затем затухает [Milkov, 2011]. Недавно Лаврушин и др. [2022], опираясь на изотопные характеристики, доказали присутствие в газах грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции метана различного генезиса – микробиального (первичного), биодеградационного (вторичного) и термогенного, смешанных в различных (широко варьирующих) пропорциях. В регионе выявлены объекты (Королевский, Насырский, Еникальский грязевые вулканы), где доля вторичного метана приближается к 100 %. Ими было показано, что на Керченском полуострове процессы биодеградации тяжелых фракций углеводородов наиболее интенсивно протекают в интервале глубин 1.5–2.5 км (Тм₂л₁ = 40–80°C),

где и расположено большинство грязевулканических резервуаров. Грязевулканические флюиды, генерация которых идет в этом диапазоне условий, как правило, отчетливо обогащены изотопнотяжелой CO₂ (δ¹³C CO₂ до +22.8 ‰; δ¹³C в HCO₃⁻ до +38.9 ‰).



Рисунок 5.3.17. Изотопный соостав углерода кальцитов травертинов Керченско-Таманской грязевулканической провинции и потенциальные источники CO₂. Изотопный состав углерода углеродсодержащих соединений различного генезиса по данным [Pentecost, 2005; Andrews, 2006; Campbell, 2006; Milkov, 2011; Claes et al., 2015; Ростовцева, Кулешов, 2016; Lu et al., 2023].

Кальцит травертинов Большого Тархана и Сопки Обручева отличает аномально тяжелый изотопный состав δ^{13} C (+8.1...+17.5 ‰ VPDB), выходящий за пределы интервала значений δ^{13} C, типичного для карбонатов, возникших при участии изотопно-тяжелого глубинного CO₂ (– 1...+10‰ VPDB, среднее значение +4.3‰) [Pentecost, 2005] (рис. 5.3.18). На керченских травертиновых источниках утяжеленым изотопным составом углерода также обладают и иные углеродсодержащие соединения: CO₂ (δ^{13} C = -1.7 до +0.3 ‰ PDB) и CH₄ (δ^{13} C = -39.7...-37.5 ‰ PDB) свободно выделяющихся газов, а также растворенный в водах HCO₃⁻ (δ^{13} C = +12.5...+19.8 ‰ VPDB). В газах травертиновых источников Большого Тархана можно предполагать доминирующий вклад термогенного метана и ощутимый – вторичного биогенного метана и связанного с ним остаточного CO₂. Реконструированные для этого объекта температуры флюидогенерации (T_{Mg/Li} = 82-108°C) хорошо согласуются с такой моделью. Для Сопки Обручева нет данных по изотопии спонтанно-выделяющихся газов, однако более тяжелый изотопный состав углерода CaCO₃ и HCO₃⁻, а также температура флюидогенерации T_{Mg/Li} = 83°C свидетельствуют в пользу несколько большего вклада изотопно-тяжелого остаточного CO₂ в общий бюджет CO₂, задействованного в травертинообразовании. В обоих случаях породы

регионального коллектора – доломитизированные известняки чокрака – способны были при взаимодействии с минерализованными углекислыми водами внести определенную долю изотопно-легкого CO₂ в травертинообразующую систему. В сравнении с типичными морскими известняками слагающие их карбонаты имеют облегченный изотопный состав углерода (δ^{13} C доломита = -17.0...-7.2 ‰ VPDB; δ^{13} C кальцита = -4.4...-2.6 ‰ VPDB), что объясняется участием углекислоты окисленного органического вещества и микробиального метана в их раннем диагенезе [Ростовцева, Кулешов, 2016].





Согласно классификации, предложенной Pentecost [2005], травертины подразделены, согласно величине δ^{13} С на: (1) изотопно-легкие эпигенные метеогенные травертины травертины холодноводных источников и вод поверхностных водоемов; (2) изотопно-тяжелые термогенные травертины термальных источников.

Главными факторами, влияющими на изотопный состав кислорода карбонатов травертинов, является величина δ^{18} О воды, температурные условия осаждения карбонатов и интенсивность процесса испарения воды, максимальная в регионах с аридным климатом. В питании травериновых источников могут участвовать воды различного генезиса: магматогенные, седиментационные (захороненные морские) и поверхностные (метеорные осадки, ледниковые талые воды, упаренные озерные воды). Для большинства травертиновых источников мира главным образом питаются за счет атмосферных осадков [Pentecost, 2005; Andrews, 2006; Лаврушин, 2012]. Величины δ^{18} О карбонатов травертинов, осаждающихся из вод различного генезиса, в подавляющем большинстве случаев укладываются в диапазон от –15 до 0 % VPDB (рис. 5.3.18) [Pentecost, 2005].

Грязевулканические воды Керченско-Таманской провинции в целом отличает тяжелый изотопный состав кислорода (см. Главу 3), обусловленный значительным вкладом изотопнотяжелых дегидратационных вод ($\delta^{18}O = +13...+17$ %, VSMOW), выделяющихся в процессе иллитизации смектитов при литогенезе осадочных пород [Sokol et al., 2019а; Лаврушин и др., 2021]. Воды травертиновых источников Большого Тархана ($\delta^{18}O = +13.0...+14.0$ ‰, VSMOW) и Сопки Обручева (δ^{18} O = +8.5...+11.3 ‰, VSMOW) обладают этими же особенностями и на диаграмме $\delta^{18}O - \delta^2 H$ существенно отклоняются от глобальной линии метеорных вод (рис. 3.1.5) [Лаврушин и др., 2021; Kikvadze et al., 2020; Sokol et al., 2019а]. Доля дегидратационной изотопно-тяжелой воды в составе вод травертинового источника Большой Тархан составляет 50-70 % 3.1.5). Значительное обогащение бором (300-600 ppm) (рис. вод этих травертинообразующих источников согласуется с выводом 0 преимущественно дегидратационной природе изотопно-тяжелой воды. Кальцит травертинов Большого Тархана и Сопки Обручева наследует высокие величины δ^{18} О (+8.1...+12.9 ‰ VPDB).

Таким образом, карбонаты травертинов Большого Тархана и Сопки Обручева, кристаллизуются из минерализованных гидрокарбонатных грязевулканических вод, в составе которых доля дегидратационной изотопно-тяжелой воды достигает 50-70%. Изотопно-тяжёлый СО₂, задействованный в травертинообразовании, образуется при анаэробной микробиальной деградации углеводородов, сопровождающейся вторичной метаногенерацией. При снятии давления в ходе подъема вод по разломам с глубин 1.5-2.5 км и разгрузке источника на поверхности происходит дегазация и осаждение карбонатов:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3 \rightarrow CO_{2 \operatorname{ras}} \uparrow + CaCO_{3 \operatorname{TB}} \downarrow + H_2O$$
(3).

В результате СаСО3 приобретает уникальный тяжелый изотопный состав С и О.

5.3.9. Травертины как маркер грязевулканического процесса

Термин травертин объединяет широкий спектр карбонатных пород, образующихся на земной поверхности из гидрокарбонатных вод [Pentecost, Viles, 1994; Pentecost, 2005; Jones, Renaut, 2010; Capezzuoli et al. 2014; Claes et al., 2015, 2019]. Одной из важнейших особенностей карбонатов является их способность сохранять ряд изотопно-геохимических характеристик, унаследованных от родоначального флюида. Благодаря этому травертины широко используются в палеогидрогеологических и палеоклиматических реконструкциях как надежный источник информации о палеофлюидах [Pedley, 1990; Pentecost, 2005; Andrews, 2006; Faccenna et al., 2008; Feng et al., 2009; De Filippis et al., 2013, Лаврушин, 2012, Кох и др., 2015а; Kokh et al., 2015, 2017, 2018; Deev et al., 2022, 2023]. Травертинообразование характерно для многих современных тектонически активных областей и является показателем активности разломов, обеспечивающих

транзит вод, насыщенных углекислотой. Палеотравертины также используются в качестве маркеров эпизодов тектономагматической активизации региона и палеосейсмических событий. Такого рода реконструкции успешно проводились на многочисленных объектах Альпийско-Гималайского складчатого пояса [Hancock et al., 1999; Uysal et al., 2009; De Filippis et al., 2013, Gradziński et al., 2014; Deev et al., 2022, 2023].

На территории России травертины распространены достаточно широко и были обнаружены на Юго-Восточном и Северо-Восточном Алтае [Kokh et al., 2017b; Кох и др., 2018; Deev et al., 2022, 2023], Кузнецком Алатау, Салаире [Шварцев и др., 2007], в Колывань-Томской складчатой зоне [Соловов и др., 1990; Удодов и др., 1971; Петрова и др., 2002], Восточных Саянах, Байкальской рифтовой зоне [Скляров и др., 2007; Соктоев и др., 2015], Ижорском плато [Никитин и др., 2015], северо-западной части Русской плиты [Шумилова и др., 2018] и на Кавказе [Бычков и др., 2007, Лаврушин, 2012]. База изотопно-геохимических характеристик этих травертинов на сегодняшний день достаточно ограничена, тем не менее при ее анализе очевидно, что на территории России выявлены и охарактеризованы травертины, в чьем образовании задействованы все главные генетические типы (источники) СО₂ (рис. 5.3.16). Травертины северозапада Алтае-Саянской складчатой области, сформировавшиеся в таежной зоне среднегорья (Кузнецкий Алатау, Салаирский кряж, Северо-восточный Алтай) и возвышенных равнин (Колывань-Томская складчатая зона), отличаются низкими значениями $\delta^{13}C$ ($\delta^{13}C = -20.3...-9.0$ ‰ VPDB; δ^{18} O = -19...-14 ‰ VPDB) (рис. 5.3.16). Такие изотопные характеристики указывают на преимущетсвенный вклад изотопно-легкого почвенного СО2 в состав углерода, задействованного в карбонатообразовании [Шварцев и др., 2007]. Это закономерно, поскольку эти лесные районы отличаются развитыми почвами с высоким содержанием гумусового и иного органического вещества. Карбонаты травертинов Ижорского плато и северо-западной части Русской плиты также имеют изотопно-легкий состав углерода ($\delta^{13}C = -8...-10$ % VPDB; $\delta^{18}O =$ -12...-11 ‰ VPDB) (рис. 5.3.16), что интерпретируется как свидетельство участия микробиальных сообществ в процессе травертинообразования [Никитин и др., 2015, Шумилова и др., 2018]. Травертины Юго-Восточного Алтая кристаллизуются из вод, длительное время взаимодействовавших с карбонатными коллекторами (неопротерозой-палеозойские известняки и доломиты) и имеют более тяжелый изотопный состав углерода CaCO₃ (δ^{13} C = -4...+2 ‰ VPDB; δ^{18} O = -16...-13 ‰ VPDB) [Kokh et al., 2017b, 2018; Deev et al., 2022, 2023]. Травертины Кавказа кристаллизуются из растворов, обогащенных углекислотой, генетически связанной с проявлениями новейшего магматизма, а также имеющей метамофогенную природу. Эти процессы сообща обеспечивают высокие значения δ^{13} С карбонатов кавказских травертинов (δ^{13} С =+3...+11 ‰ VPDB; $\delta^{18}O = -11...-3$ ‰ VPDB) [Лаврушин, 2012] (рис. 5.3.16).

На этом фоне травертины, связанные с грязевыми вулканами Керченского полуострова, обладают уникальной комбинацией изотопных характеристик, которая ранее нигде в мире обнаружена не была – аномально-тяжелым изотопным составом как углерода ($\delta^{13}C = 8...17 \%$ VPDB), так и кислорода ($\delta^{18}O = 8...13 \%$ VPDB) (рис. 5.3.16, 5.3.18). Изотопные характеристики отличают кальцит травертинов и от карбонатов иной природы, обнаруженных в пределах грязевулканических построек. Диагенетические Fe-Ca-Mg карбонаты из майкопских глинистых осадков, составляющих основу выбросов грязевых вулканов региона, характеризуются значительно более легким изотопным составом углерода ($\delta^{13}C = 2.1...3.7 \%$ VPDB) в сравнении с карбонатами травертинов. Изотопный состав углерода кальцита брекчированных доломитизированных чокракских известняков, к выходам которых приурочены травертиновые источники в пределах грязевулканических построек, близок к таковому морских карбонатов ($\delta^{13}C = -4.4...-2.6 \%$ VPDB). Вторичный доломит имеет резко-облегченный изотопный состав углерода ($\delta^{13}C = -17.0...-7.2 \%$ VPDB) [Ростовцева, Кулешов, 2016].

Таким образом, аномально-тяжелый изотопный состав кислорода и углерода карбонатов позволяет распознавать травертины, генетически связанные с процессами диагенеза и биодеградации сложного органического вещества биопродуктивных глинистых осадков, продукции изотопно тяжелой воды и CO₂ в зонах АВПД и разгрузки таких специфических флюидов на поверхность через аппараты грязевых вулканов. Находки древних травертинов со сходными характеристиками могут служить маркерами палеоисточников, связанных с исчезнувшими грязевулканическими постройками.

5.4. Минералогическая продуктивность современных эвапоритов грязевулканических систем

Для характеристики специфических минеральных сообществ современных эвапоритов и травертинов, формирующихся на грязевых вулканах (табл. 5.1.1), была выполнена кристаллохимическая типизация слагающих их минералов, оценена минералогическая продуктивность таких сообществ и выполнено сравнение минерализации различных объектов и площадей по характеру распределения видообразующих элементов. Были использованы следующие численные характеристики: минералогическая продуктивность (K), выраженная как K = M_{минералов}/N_{элементов} [Чесноков и др., 2008], и «минеральный кларк химического элемента» – величина, равная доле минералов (в % от общего их числа), в состав которых данный элемент входит как видообразующий [Кривовичев, Чарыкова, 2015, 2016].

Среди изученных объектов максимальным разнообразием отличаются минеральные ассоциации солей, возникающие на грязевых вулканах Керченского полуострова. Для солей, кристаллизующихся ИЗ грязевулканических вод Булганакского очага. показатель минералогической продуктивности максимален К = 1.44. В составе этих высолов видообразующими являются 9 химических элементов: O (12 минералов), Na (10), H (9), Ca (6), C (5), В (4), S (3), Cl и Mg – по 2 минерала (рис. 5.4.1). Отличительной чертой этого объекта является преобладание в минеральном сообществе водосодержащих карбонатов (5 видов) и боратов (4 вида), где главными катионами являются Na и, реже, Ca (рис. 5.4.2). Сульфаты (включая водосодержащие разности) представлены только тремя минеральными видами. Галогениды представлены единственным минералом – галитом, однако в составе высолов он обычно доминирует над прочими соединениями, а его валовое количество достигает 50-70 мас.%.

Минеральная ассоциация солей Булганакского грязевулканического очага, включающая Na и Na-Ca бораты, в целом близка к ассоциациям эвапоритов боратных месторождениях вулканогенно-соленосного типа. Так, в частности, она обнаруживает принципиальное сходство с полиминеральными ассоциациями месторождения озера Серлс (Калифорния), где водосодержащие Na и Na-Ca бораты (бура, тинкалконит, типлеит и улексит) сосуществуют с Na-, Na-Ca и Ca- сульфатами (тенардитом, мирабилитом, глауберитом, гипсом и др.) и галитом [Кривовичев, Чарыкова, 2016]. Грязевулканическая ассоциация солей также имеет преимущественно Na специфику и характеризуется доминированием солей кислородных кислот (карбонатов и боратов с преобладанием водосодержащих соединений). При этом в отличие от оз. Серлс, здесь заметно выше минеральный кларк Са и В, и ниже таковой S. Соли, формирующиеся на объектах Булганакского очага, обладают более простой структурой минерального сообщества и меньшим количеством видообразующих элементов (9 против 15) (рис. 5.4.3 А). Число

видообразующих элементов в формулах минералов из Булганакского очага составляет 2 - 5, тогда как для солей оз. Серлс этот диапазон несколько шире (от 1 до 6). Экстремум в обеих выборках приходится на 4- и 5-элементные минералы, а сам характер распределения числа минералов в зависимости от числа видообразующих элементов для обоих сопоставляемых объектов близок к нормальному (рис. 5.4.3 Б).



Рисунок 5.4.1. Видообразующие элементы и минералогическая продуктивность солей, кристаллизующихся из вод грязевых вулканов Керченско-Таманской, Илийской и Каспийской провинций, а также о. Сахалин. Минералогическая продуктивность рассчитана по формуле K = М_{минералов}/N_{элементов}.



Рисунок 5.4.2. Кристаллохимическая структура минеральных сообществ солей, кристаллизующихся из вод грязевых вулканов Керченско-Таманской, Илийской и Каспийской провинций, а также о. Сахалин. М = количество минеральных видов.



Рисунок 5.4.3. Сравнительная характеристика минеральных сообществ, содержащих экзогенную Na и Na-Ca боратную минерализацию – эвапоритов оз. Серлс (Калифорния) и солей, кристаллизующиеся из вод грязевых вулканов Булганакского очага (Керченский полуостров). Данные по оз. Серлс согласно [Кривовичев, Чарыкова, 2016].

А – Минеральные кларки видообразующих элементов.

Б – Распределение минеральных видов по числу видообразующих элементов.

281

Минеральная ассоциация отложений травертиновых источников Керченского полуострова упрощена по сравнению к таковой высолов Булганакского очага (табл. 5.1.1, рис. 5.4.1, 5.4.2). Здесь абсолютно доминируют карбонаты (67% от общего числа соединений), снижается количество боратов и отсутствуют сульфаты. Доминирующими катионами в этих ассоциациях остаются Na (7 минеральных видов) и Ca (4 вида). При сохранении количества видообразующих элементов (9) минералогическая продуктивность отложений травертиновых источников ниже почти в 1.5 раза (K = 1.00).

На грязевых вулканах поля Алтын-Эмель (Илийская провинция, Казахстан) структура минерального сообщества высолов включает те же классы химических соединений, что и таковая Булганакского очага (рис. 5.4.2). При сохраняющихся значительных долях карбонатов (38% от числа видов) и сульфатов (25%), здесь увеличивается доля хлоридов (25%, 2 вида), а разнообразие боратов снижается до 1 вида (13%). Среди катионов абсолютно доминирует Na (7 из 8 минералов), из числа видообразующих элементов исчезает Са, но появляется К (единичная находка KCl) (рис. 5.4.1). Показатель минералогической продуктивности составляет 1.00.

На обследованных грязевых вулканах Каспийской провинции структура минеральных сообществ солей принципиально иная: здесь доминируют сульфаты Na-, Na-Ca- и Ca (4 вида, 67 % от общего числа соединений) с преобладанием водосодержащих соединений. Классы карбонатов и хлоридов представлены здесь 1 минеральным видом каждый. Количество видообразующих элементов снижается до 7, а минералогическая продуктивность составляет 0.89. На Керченском полуострове минеральная ассоциация с аналогичной кристаллохимической структурой была обнаружена только в современных осадках, возникающих на периферии бывших морских лиманов – ныне пересыхающих соленых озер (рис. 5.4.2).

Наиболее простая структура минерального сообщества характерна для высолов Южно-Сахалинского грязевого вулкана, где было диагностировано всего 4 минеральных вида, а видообразующими являются 7 химических элементов. В соответствии с типом вод, изливаемых этим вулканом, доминирующим катионом остается Na (3 минерала) (рис. 5.4.1), а преобладающим классом соединений становятся карбонаты (рис. 5.4.2). В целом ассоциации солей Южно-Сахалинского грязевого вулкана отличает минимальная минералогическая продуктивность (K = 0.57).

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 полуострова. Их формированию благоприятствуют аномальное обогащение этих вод бором (> 400 ppm) и ландшафтно-климатические особенности территории.

ГЛАВА 6. ПИРОГЕННЫЕ ПОРОДЫ, ВОЗНИКШИЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ РАЗГРУЗКИ И ВОСПЛАМЕНЕНИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СТРУЙ

6.1. Вступление к Главе 6

Грязевый вулканизм является одним из наиболее масштабных геологических процессов, с которым связаны восходящие потоки и выбросы в атмосферу углеводородных газов (преимущественно метана) [Губкин, Федоров, 1938; Ковалевский, 1940; Якубов и др., 1971; 1980; Шнюков и др., 1986; 2005; Рахманов, 1987; Лаврушин и др., 1996; Dimitrov, 2002, 2003; Холодов, 2002; Etiope, Klusman, 2002; Kopf, 2002; Milkov et al., 2003; Planke et al., 2003; Алиев и др., 2009]. Газовые струи различного дебита распространены в пределах грязевулканических провинций повсеместно, при этом масштабы газовой эмиссии могут разнится на порядки даже на одной территории. Большую часть времени истечение газов происходит в режиме спокойной эманации. Стремительный подъем газов к поверхности, как правило, завершается катастрофическими извержениями. На отдельных территориях Апшеронского и Таманского полуостровов, акваторий Каспийского и Азовского морей, Бирмы и острова Тринидад, крупные извержения грязевых вулканов регулярно сопровождаются самовоспламенением метановых фонтанов при их выходе в атмосферу (рис. 6.1.1, 6.1.2). В Таманской провинции за период с 1818 по 2005 гг. двенадцать из 77 зафиксированных извержений (около 15%) сопровождались «огненными явлениями» [Шнюков и др., 2005]. В Азербайджане уже ~30% извержений (108 из 387 за период 1810-2007 гг.) характеризуются как «извержения с пламенем». Средняя высота факела на азербайджанских грязевых вулканах составляет 77 м, и, с вероятностью 95%, находится в диапазоне 60-100 м. Лишь в единичных случаях возникают факелы высотой в сотни метров [Lerche, Bagirov 1999; Алиев и др., 2009] (рис. 6.1.1). Отдельные «огненные извержения» грязевых вулканов были зафиксированы на Керченском полуострове, в Колумбии, Румынии, на Сицилии и Макранском побережье. Стационарные горящие метановые струи малого дебита, так называемые «вечные огни», горящие сотни лет, известны в Дагестане, Азербайджане, Турции, Иране, Ираке (рис. 6.1.2 Д.Е) [Ковалевский, 1940; Рахманов, 1987; Planke et al., 2003]. Фокусы ультравысокотемпературных пирогенных пород, указывающие на существование здесь в прошлом фокусов горения метана, обнаружены в Иране [McLintock, 1932], Ираке [Basi, Jassim, 1974], в Иордании и Израиле [Сокол и др., 2007, 2008, 2012; Шарыгин и др., 2008; Sokol et al., 2010, 2014, 2015, 2019b; Seryotkin et al., 2012; Rashchenko et al., 2019]. С высокой вероятностью они есть также в Сирии и на Синайском полуострове [Gross, 1977].



Рисунок 6.1.1. Стадии огненного извержения 20.09.2012 г. грязевого вулкана Локбатан (Апшеронский полуостров, Азербайджан). Фотоматериалы новостного сайта https://www.today.az/news/society/112652.html).

Извержение началось с выброса обводненной сопочной брекчии и появления белого дыма (А). Затем в кратерной воронке произошел взрыв (Б-Г) и началось распространение пламени снизу вверх, в результате чего возник факел грибообразной формы (Д). Факел высотой 100 м существовал 20 минут, над ним простирался столб черного дыма (Е, Ж). В кратерной воронке присутствует фокус слабопрокаленных пород, следов высокотемпературного преобразования осадков в самой воронке и по ее бортам нет (З).

285



Рисуонк 6.1.2. Облик мелких горящих газовых струй и сформированных в их тепловом поле продуктов обжига осадков.

А, Б – грязевый вулкан Курчанский, 2017 г. (Таманский полуостров).

В – грязевый вулкан Боздаг Гюздек, 2009 г. (Азербайджан). Фото Т. Рашидова.

Г – грязевый вулкан Шихзарли, 2011 г. (Азербайджан) (фото с новостного сайта www.fhn.gov.az).

Д, Е – стационарное проявление горящих газовых струй Аташкях, 2018 г. (Азербайджан).

Обзор литературных данных позволяет сделать вывод, что гигантские факелы (высотой до 400 м) существуют не более получаса, тогда как крупные факелы (50-150 м) способны гореть в атмосфере до нескольких часов (рис. 6.1.3). Длительное горение (от нескольких месяцев до сотен лет) до сих пор было отмечено только для мелких газовых струй, поднимающихся к поверхности через систему сообщающихся трещин [Ковалевский, 1940; Рахманов, 1987; Bagirov et al., 1996; Bagirov, Lerche, 1998; Lerche, Bagirov, 1999; Алиев и др., 2009]. Таким образом, можно сделать вывод, что между размером метанового факела и длительностью его горения существует обратная корреляция (рис. 6.1.3).

В пределах наземных провинций грязевого вулканизма тепловая энергия газовых пожаров преобразует осадочные породы, слагающие сопочную брекчию, в специфические комплексы пирометаморфических пород (рис. 6.1.4). По РТ-параметрам своего образования они отвечают высокотемпературной ларнитовой субфации спуррит-мервинитовой фации. Рядовые температуры формирования таких пирометаморфических комплексов составляют 900-1250°С [Grapes et al., 2013; Кох и др., 2015б,в; Kokh et al., 2017а], достигая в исключительных случаях 1450°С [McLintock, 1932; Gross, 1977; Сокол и др., 2012; Sokol et al., 2010, 2015; Seryotkin et al., 2012; Rashchenko et al., 2019]. В ходе этих процессов пирогенный метаморфизм осуществляется в пограничной области, где реакции твердофазовых превращений реализуются параллельно с процессами локального плавления. В предельных случаях достигается валовое плавление осадочного протолита и возникают паралавы [Шнюков и др., 2009; Sokol et al., 2010, 2015; Seryotkin et al., 2012; Grapes et al., 2013; Кох и др., 2015б, в; Kokh et al., 2017а].

При воспламенении газов в ходе извержения подводных грязевых вулканов также возникают специфические породные образования – продукты обжига распыленного материала сопочной брекчии в факеле. Они представляют собой пустотелые сферы (так называемые «лапилли»), стенки которых сложены алюмосиликатным стеклом. Лапилли, образующие плавающую массу на поверхности Каспийского моря, были обнаружены после 11 таких огненных извержений подводных и островных грязевых вулканов Бакинского архипелага [Ковалевский, 1940; Алиев и др., 2009]. Здесь половина (37 из 73) зафиксированных извержений подводных грязевых вулканов высотою 80-400 м.



Рисуонк 6.1.3. График зависимости между размером метанового факела и длительностью его существования по данным [Ковалевский, 1940; Рахманов, 1987; Алиев и др., 2002; Шнюков и др., 2005; Алиев и др., 2009; Кох и др., 2015б,в; Кокh et al., 2016, 2017а; Коkh, Sokol, 2023]. Длительность существования горящих метановых струй при палеоизвержениях на грязевулканическом поле Алтын-Эмель была реконструирована (см. раздел 6.5).


Рисунок 6.1.4. Термические ореолы и облик пирогенных пород, образование которых генетически связано с огненными извержениями грязевых вулканов (фото 2012 г.).

А – Частично разрушенный поздними извержениями пирогенный ореол на грязевом вулкане Боздаг-Гобу. Ореол имеет линейные очертания и приурочен крупной трещине.

Б –Эродированый термический ореол, возникший в ходе извержения 1977 г. Грязевый вулкан Локбатан.

В, Г – Термические ореолы, маркирующих фокусы возгорания УВ газов вдоль разлома на грязевом вулкане Дашгиль. Сопочная брекчия вокруг ореолов эродирована и эрозионно-стойкие высокотемпературные пирогенные породы образуют в рельефе небольшие холмы. Ореолы сложены плавлеными и прокаленными разностями пирогенных пород – черными паралавами и красными клинкерами.

Д – Шлакоподобная паралава со следами течения на поверхности (грязевый вулкан Дашгиль).

Е – Красный клинкер с прокаленным фрагментом глинистого осадка, сохранившего исходную текстуру. Для сравнения показан светло-серый фрагмент свежей сопочной брекчии (грязевый вулкан Боздаг-Гобу).

При обследовании трех районов развития грязевого вулканизма, различающихся по геодинамической позиции, строению осадочного чехла, динамике разгрузки флюидопотоков и масштабам «огненных извержений» было выявлено, что связанные с ними термические ореолы имеют различную конфигурацию и размеры, а слагающие их пирогенные породы варьируют как по составу, так и по температурам образования. Это указывает на значимые различия в сценариях огненных извержений, в режиме инфильтрации горючих газов и составе пород протолита. Для детального изучения были выбраны четыре пирогенных комплекса, возникших в ходе «огненных извержений» и отвечающих контрастным геологическим ситуациям (рис. 6.1.3). Полученная минералогическая, петрологическая и геохимическая информация позволила количественно охарактеризовать режим пирогенных преобразований и определить граничные условия для построения серии оригинальных моделей термометаморфизма. Эти модели рассматривают в качестве температурного источника газовые факелы и струи различной конфигурации, состава, газодинамического режима и длительности существования.

Обжиг индивидуальных фрагментов пелитовых пород в гигантском газовом факеле.
Режим термоудара (T_{max} = 1400°C). Действующий наземный грязевый вулкан Карабетова Гора, Тамань, извержение 2000 г.

Приповерхностное плавление пелитового субстрата в присутствии флюса (Na карбонаты и сульфаты) в поле термического воздействия системы мелких горящих струй (T_{max} = 1050°C). Плейстоцен-голоценовое (?) наземное грязевулканическое поле Алтын-Эмель, Казахстан.

3. Плавление пелитового субстрата в высокоградиентном тепловом поле, созданном единичной стационарной заглубленной метановой струей (T_{max} = 1200°C). Действующий наземный грязевый вулкан Шихзарли (Азербайджан), извержение 2011 г.

4. Плавление фрагментов обводненного пелитового субстрата в присутствии морской воды в гигантском газовом факеле (T_{max} = 1400°C). Действующий островной грязевый вулкан Гарасу (Бакинский архипелаг), извержение 1977 г.

В качестве модельного случая, не имеющего на сегодняшний день известных природных аналогов (рис. 6.1.3), был выбран долгоживущий (13 месяцев) высокодебитный крупный факел аварийной скважины № 37 месторождения Тенгиз (Казахстан) (1985 г.). Он рассмотрен в качестве мощного стационарного теплового источника, инициировавшего появление поверхности крупного высокотемпературного непосредственно на земли ореола термометаморфизма осадков. На его примере было охарактеризовано крупномасштабное валовое плавление карбонато-силикатных осадков на поверхности в поле стационарного воздействия газового факела (режим длиннопламенного факельного горения, T_{max} = 1200°C, длительность пожара 13 месяцев).

6.2. Крупномасштабное валовое плавление карбонато-силикатных осадков на поверхности в поле стационарного термического воздействия гигантского газового факела (нефтегазовое месторождение Тенгиз)

6.2.1. Сценарий аварийного события (пожара) на скважине №37

В июне 1985г на нефтяном месторождении Тенгиз (Казахстан) во время прохождения ствола скважины № 37, расположенной в западной части месторождения на склоне рифового массива, на глубине 4467 м произошел аварийный выброс в атмосферу мощного нефтегазового фонтана [Ликвидация..., 1988; Потапов, 1994, 1996; Фельдман и др., 1994; Любин, 2012]. Авария произошла 23 июня в результате нарушения технического регламента бурения, когда при потере циркуляции промывочной жидкости было произведено поднятие инструмента до глубины 3500 м. При подъёме зафиксировано движение жидкости по пластам, после чего смесь нефти и газа начала выходить из инструмента наружу в виде струи высотой 14-15 метров.

Во время подготовительных работ по закрытию превентора 25.06.85 г. в 15 часов 30 минут произошло воспламенение нефтегазового фонтана, изначально имевшего форму единой вертикальной струи, о геометрических характеристиках которой информации нет. Давление на устье аварийной скважины превышало 100 атм. Уже через 15-20 минут металлические конструкции буровой вышки деформировались от воздействия высокой температуры и обрушились, перекрыв устье аварийной скважины. Деформация превентора привела к тому, что на месте единого факела возникли три разнонаправленные струи: вертикальный факел (из трубного пространства) высотой 50-60 м и два горизонтальных факела (из затрубного пространства) длиной 12-40 м. На дневную поверхность изливались и горели потоки нефти. Пламенным горением была затронута площадь около 500 м² [Любин, 2012] (рис. 6.2.1 А). Первый этап аварии длился с 25.06.1985 г. по 05.09.1985 г. Уже за первый месяц существования комбинированного факела в зоне его максимального термического воздействия (эпицентром которого была скважина) возникло «озеро» из расплавленных осадочных пород [Потапов, 1994; Потапов, 1996; Фельдман и др., 1994]. Для понижения температуры воздуха у скважины была создана водяная завеса. В результате орошения почвы морской водой образовывались корки соли на поверхности и произошло заболачивание грунта. В период с 5 по 10 сентября 1985 года для расчистки устья скважины был произведен обстрел рухнувшего оборудования. Таким образом удалось ликвидировать механические препятствия на пути фонтанирующей нефтегазового струи, и она приняла форму одиночного вертикального факела. С этого момента пожар вступил во вторую (заключительную) стадию, которая длилась 11 месяцев и охарактеризована наиболее полно. На этом этапе одиночный факел приобрел форму узкого конуса. Он достигал 165-200 м в

высоту и расширялся в верхней части до 50 м (рис. 6.2.1 Б). Цвет пламени изменялся снизу вверх от белого до оранжевого и малинового. Верхушку факела обрамляли клубы иссиня-черного дыма и сажи. Суточный дебит фонтана был оценен в ~10 тыс.т нефти и ~2 млн.м³ газа [Потапов, 1994]. По данным [Ликвидация..., 1988] с этого момента нефть, ранее изливавшаяся на поверхность, стала сгорать в фонтане, что должно было дополнительно повысить температуру факела. По оценкам, сделанными с помощью оптического пирометра, на этом этапе температура пламени факела достигала 2000°С [Фельдман и др., 1994].



Рисунок 6.2.1. Горящий нефтегазовый фонтан на аварийной скважине № 37 месторождения Тенгиз (Казахстан) по данным [Любин, 2012].

А – комбинированный нефтегазовый факел, сформированный при деформации бурового оборудования (25.06 - 05.09.85 г.). Факел состоит из одной вертикальной струи высотой 50-60 м и двух горизонтальных длиной до 12-40 м. Площадь, затронутая факельным горением – 450-500 м².

Б – одиночный вертикальный факел, сформировавшийся после расчистки устья скважины (10.09.85 г. - 27.06.86 г.). Высота факела 165-200 м, ширина пламени в верхней части 50 м.

Любин [2012] указывает, что на этом этапе аварии колонный фланец, из которого и бил фонтан, располагался на высоте 0.5 м. Этот параметр и был выбран затем при моделировании, как определяющий расположение факела относительно поверхности земли. Температура воздуха, измеренная на устье скважины, составляла 175-190°С, грунт был прогрет до 390-410°С. На расстоянии 80 м от устья фонтана температура воздуха составляла 140°С, а грунта – 200°С, на расстоянии 130 м – температура воздуха – 110°С, грунта – 180°С (рис. 6.2.2). Четкие указания на то, в какой именно момент произошло остеклование расплавов, возникших на этапе существования комбинированного факела, в литературе отсутствуют. Однако точно известно,

что к моменту оформления одиночного вертикального факела обрамлявшее скважину «озеро» силикатного расплава было полностью закалено в стекло. Таким образом, максимальная длительность процесса солидификации техногенных расплавов не превышала 5 суток.

Пожар на скважине № 37 был ликвидирован 27 июля 1986 года посредством установки на скважину запорной арматуры и последующей закачки в нее бурового раствора. Длительность работ по ликвидации аварии составила 400 суток. За весь аварийный период в атмосферу было выброшено– 3.4 млн. т нефти, 1.7 млрд. м³ горючих газов, в том числе 516 тыс. т. H₂S, 850 т – меркаптанов, 1.0 млн т. несгоревших углеводородов и 900 тыс. т сажи [Потапов, 1994].



Рисунок 6.2.2. Схема распределения пирогенных продуктов и точек замеров температур грунта и воздуха относительно единичного вертикального факела на аварийной скважине №37. Ситуация отвечает интервалу с 10.09.85г. по 27.09.86г. [Потапов, 1994; Любин, 2012]. 1 – тенгизиты; 2 – мезолиты; 3 – обломки тенгизитов; 4 – мезолитопесчаники; 5 –неизмененные суглинистые пески и глинистые алевролиты.

6.2.2. Строение пирогенного комплекса

За время существования комбинированного нефтегазового фонтана (около двух месяцев) в зоне его воздействия возник зональный термический ореол (рис. 6.2.2). В зоне максимальных температур суглинистые пески и глинистые алевролиты были целиком расплавлены, а на периферии претерпели высокотемпературный обжиг и частичное плавление.

В составе протолита преобладают кварц, кальцит, иллит и плагиоклаз, в подчиненных количествах присутствуют гипс, хлорит и галит [Потапов, 1994]. В зону плавления также попали многочисленные металлические фрагменты бурового оборудования. В итоге на земной поверхности возник крупный очаг («озеро») силикатного расплава овальной формы (52х75 м), вытянутый с запада на восток – вдоль преобладающего направления ветров [Потапов, 1994]. Прямых сведений о его глубине нет. Результаты моделирования позволяют оценить ее в 1.0-1.5 м, чему соответствует объем силикатного расплава 4 тыс. и 6 тыс. м³, соответственно. По меркам природных пирогенных явлений [Сокол и др., 2005; Grapes, 2011] на аварийной скважине № 37 был расплавлен гигантский объем осадков.

Вслед за трансформацией факела из комбинированного в компактный вертикальный расплав (особенно на поверхности «озера») претерпел стремительную закалку в разноцветные монолитные стекла, получившие наименование «*тенгизитово*» (рис. 6.2.2, 6.2.3). «Берега» этого «тенгизитового озера» оконтуривает 15-20-метровая кайма термически преобразованных осадков, претерпевших лишь частичное плавление. Они были названы «*мезолитами*» [Потапов, 1994]. Мезолитовая кайма возвышается над просевшей поверхностью «тенгизитового озера», образуя уступы высотой 0.45 м (с запада) и 1.5 м (с востока). В отличие от монолитных тенгизитов, мезолит представляет собой кавернозную, пористую породу (рис. 6.2.4). Она состоит из стекла с новообразованными кристаллитами и реститового материала, в основном представленного кварцевыми и, значительно реже, полевошпатовыми зернами. Мезолиты и исходные осадки связаны постепенными переходами.

6.2.3. Минералого-геохимическая характеристика пирогенных пород

Химический состав пород. Тенгизиты представляют собой сухие кислые и средние (SiO₂ 59.38-68.88 мас.%) глиноземистые (Al₂O₃ 7.26-9.72 мас.%) стекловатые породы, с содержанием CaO 12.75-17.87 мас.% (табл. 6.2.1, рис. 6.2.5). Высокое содержание SiO₂ и умеренное Al₂O₃ задается песчано-алевролитовой компонентой протолита, а обогащение CaO – биогенным кальцитом. Содержание воды в тенгизитах не превышает 0.3 мас.% при общем количестве летучих компонентов не более 0.37 мас.%. Концентрации прочих петрогенных элементов умеренные (мас.%): MgO (2.04-3.74), Na₂O (2.03-3.04), K₂O (1.26-1.87). Отношение FeO/Fe₂O₃ достигает 0.67. Таким образом, несмотря на различия окрасок, стекловатые тенгезиты имеют достаточно унифицированный состав.

В сравнении с тенгизитами, мезолиты обеднены SiO₂ (53.55-61.67), обогащены Al₂O₃ (10.20-13.00), MgO (3.04-3.17), K₂O (1.79-2.24) и TiO₂ (0.48-0.62) (мас.%), а также имеют более низкое FeO/Fe₂O₃ отношение (0.22-0.32). Суммарное содержания летучих компонентов в

мезолитах выше (0.68-0.75 мас.%), при этом количество H_2O не превышает 0.17 мас.%, содержание $CO_2 < 0.19$ мас.%, а концентрация серы варьирует от 0.09 до 0.14 мас.%. Только один образец мезолита (мез-1б) отличается аномально высоким содержанием $SiO_2 - 80.30$ мас.% и пониженными концентрациями прочих петрогенных элементов, его протолитом очевидно был кварцевый песчаник.



Рисунок 6.2.3. Облик тенгизитов - продуктов валового плавления песчано-глинистого протолита под действием тепла горящего нефтегазового факела аварийной скважины №37, месторождение Тенгиз (Казахстан).

А-Г – Синие и голубые слабопрозрачные монолитные стекла, содержащие большое количество свилей.

Д, Е – Темно-зеленые, бурые и черные стекла, содержащие прожилки и сферолиты, сложенные волосовидными индивидами Ca₃Si₃O₉ и клинопироксеном.



Рисунок 6.2.4. Облик мезолитов - продуктов частичного плавления песчано-глинистого протолита под действием тепла горящего нефтегазового факела аварийной скважины №37, месторождение Тенгиз (Казахстан).

А-В – Бежевая пористая порода (мезолит), покрытая слоем сине-зеленого стекла. Под слоями пирогенных пород – слабопреобразованный осадок.

Г – Светло-бежевый сильнопористый мезолит.

1 = продукты валового плавления осадка - тенгизиты; 2 = продукты частичного плавления осадка - мезолиты; 3 = слабопрокаленный осадок.

296

Порода	Продукты	Продукты частичного плавления осадочного протолита – мезолиты Авторские данные			Продукты полного плавления осадочного протолита – тенгизиты											
порода						Потапов и др. [2001]					Фельдман и др. [1994]					
Образец	мез-1а	мез-1б	мез-2	тнг-7	тнг-1 буро- зеленый	тнг-1 буро- зеленый	тнг-2 черный	тнг-3 синий	тнг-4 голубой	тнг-б серо- голубой	обр.5 голубой	обр.6 серо- голубой	обр.7 синий	обр.8а темно- синий	обр.10 синий	обр.29/6 35 черный
SiO ₂	57.83	80.30	61.47	53.55	63.77	63.30	61.62	61.70	66.75	68.88	59.81	60.19	59.93	60.29	60.86	59.38
TiO ₂	0.48	0.18	0.54	0.62	0.25	0.45	0.48	0.48	0.43	0.40	0.53	0.43	0.47	0.43	0.53	0.53
Al ₂ O ₃	10.20	4.38	11.30	13.00	9.17	9.72	9.45	9.27	7.26	7.64	9.04	8.77	9.17	8.91	9.17	9.17
Fe ₂ O ₃	3.77	0.84	3.95	4.62	-	-	2.55	2.70	2.60	2.56	2.55	2.40	2.63	2.23	2.66	2.73
FeO	1.20	0.92	0.87	1.30	3.57*	4.23*	1.58	1.42	1.74	0.84	0.90	0.86	0.75	0.93	0.72	0.57
MnO	0.08	0.03	0.07	0.11	0.06	0.10	0.07	0.07	0.09	0.05	0.08	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07
MgO	3.6	1.09	3.04	3.71	2.04	2.47	2.93	2.91	2.21	2.37	2.99	3.74	2.99	2.99	3.37	3.37
CaO	17.61	9.35	12.99	17.65	15.17	14.68	16.35	16.38	13.81	12.75	17.53	18.05	17.35	17.70	17.38	17.87
Na ₂ O	2.08	1.16	2.28	2.53	3.04	2.20	2.64	2.72	2.14	2.40	2.03	2.03	2.16	2.16	2.03	2.16
K_2O	1.79	1.27	2.24	1.97	1.60	1.87	1.53	1.60	1.66	1.60	1.32	1.26	1.86	1.38	1.26	1.26
P_2O_5	0.15	0.07	0.14	0.16	0.16	0.16	0.10	0.13	0.15	0.13	1.98	1.80	1.48	1.90	0.88	2.08
SrO	0.11	0.06	0.09	0.12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO_2	< 0.06	0.17	0.19	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H_2O	0.05	0.08	0.17	0.00	0.30	< 0.05	0.06	0.12	0.12	0.12	0.10	0.08	0.14	-	0.02	0.02
ΠΠΠ	0.69	0.21	0.75	0.68	0.35	0.18	0.14	< 0.10	0.37	< 0.10	0.17	0.10	0.30	0.22	0.14	0.01
Сумма	99.65	100.10	100.09	100.16	99.48	99.36	99.50	99.60	99.33	99.74	99.03	99.79	99.31	99.21	99.09	99.33
FeO/Fe ₂ O ₃	0.32	1.10	0.22	0.28	-	-	0.62	0.53	0.67	0.33	-	0.35	0.36	0.29	0.42	0.27

Таблица 6.2.1. Макроэлементный состав (в мас.%) пирогенных продуктов, возникших в ходе нефтегазового пожара на аварийной скважине № 37, месторождение Тенгиз, Казахстан

*суммарное содержание FeO+Fe₂O₃.



Рисунок 6.2.5. 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.

Фазовый состав пород. Тенгизиты представляют собой плотные, монолитные разноцветные стекла с раковистым изломом. Синие и голубые разновидности слабопрозрачны и обычно содержат большое количество свилей (рис. 6.2.3 А-Г). Темно-зеленые, бурые и черные стекла полупрозрачны. Для стекол характерно полное отсутствие пор, лишь в редких случаях обнаруживаются единичные газовые пузыри (40-60 µm). В образцах тенгезитов, взятых с поверхности «озера», стекла частично девитрифицированны. Характерной особенностью является гетерогенное зародышеобразование модификаций Са₃Si₃O₉ и клинопироксена на линейных и точечных дефектах стекла, завершающееся формированием сферолитовых агрегатов (табл. 6.2.2). Возникшие таким образом сферолиты (20-400 µm в диаметре), сложенные волосовидными индивидами, агрегируются в своеобразные «прожилки» длиной до 5 см и мощностью 0.1-5 мм. Реже в массе стекла присутствуют одиночные крупные сферолиты (5 мм) этих же минералов (рис. 6.2.3 Д,Е, 6.2.6 А-Д). В единичных закрытых порах были обнаружены индивиды самородного кремния (5 µm), которые располагались между футлярными кристаллами диопсида и иглами волластонита (рис. 6.2.6 Е).

Мезолиты представляют собой однотипные светло-бежевые породы и характеризуется обилием округлых и овальных закрытых пор 1-10 мм в диаметре. В отличие от тенгизитов количество новообразованных кристаллических фаз в этом случае достигает 32-52 мас.% (табл. 6.2.2). Однако преобладающим по-прежнему остается кислое стекло (~48-68 мас.%). Доля неусвоенных зерен кварца, унаследованных от песчаников, составляет 2-12 мас.%. В мезолитах новообразованные минеральные индивиды значительно крупнее, зачастую огранены и обладают морфологией закалочных фаз (рис. 6.2.7). Клинопироксен доминирует среди них, образуя футлярные кристаллы, игольчатые (5-40 µm) и неправильной формы (30–250 µm) индивиды, а также радиально-лучистые агрегаты. В крупных кристаллах выявлена отчетливая ростовая зональность со сменой цвета от бледно- до бутылочно-зеленого. Волластонит (1T-Ca₃Si₃O₉) формирует лейсты и, реже, досчатые и футлярные кристаллы размером до 70 μm. Присутствие в образцах параволластонита (2M политип) подтверждено мезолитов оптически; псевдоволластонита – методом порошковой дифрактометрии. Плагиоклаз образует в стекле удлиненные лейсты (15-30 µm) и игольчатые микролиты (2-5 µm). В образце (мез-1б) среди новообразованных минералов доминирует тридимит, кристаллизовавшийся непосредственно из расплава. Минерал образует звездчатые агрегаты (150-400 µm), копьевидные кристаллы и неправильной формы выделения (5-120 µm) в массе кислого стекла (рис. 6.2.7 Г-Е). В центре звездчатых агрегатов тридимита сохраняются реликты кварца, окруженные концентрическими трещинами. Их появление связано с объемными эффектами, сопровождающими полиморфные превращения кварца в метастабильный кристобалит, предшествующий появлению тридимита [Граменицкий и др., 2000; Grapes, 2011]. Присутствие кристобалита в данном образце было

установлено методом рентгенофазового анализа. Копьевидные кристаллы тридимита содержат включения стекла и разбиты сетью трещин. На их поверхности происходит гетерогенное зародышеобразование тончайших лейст волластонита. Рудные фазы, в частности самостоятельные минералы железа, в мезолитах и тенгизитах отсутствуют. Стекла мезолитов могут быть как оптически гомогенными, так и содержать продукты частичной девитрификации – микрокристаллиты плагиоклаза и волластонита. В шлифах в поляризованном свете стекла изменяют окраску от прозрачных бесцветных до полупрозрачных коричневатых разностей.

Клинопироксен по составу отвечает глиноземистому диопсиду (1.6-6.5 мас.% Al_2O_3) и достаточно широко варьирует по железистости ($X_{Fe} = 10-36\%$) (табл. 6.2.3, рис. 6.2.8). Согласно кристаллохимическим расчетам, Al распределен между тетраэдрическими (0.05-0.25 Al^{IV}) и октаэдрическими (0.01-0.12 Al^{VI}) позициями. Минерал регулярно содержит примеси (в мас.%): Na₂O (0.33-0.47), TiO₂ (0.22–0.59), P₂O₅ \leq 0.15 и K₂O \leq 0.12. Часто каймы крупных лейст и футлярных кристаллов незначительно обогащены железом, реже отмечается обратная зональность.

Из трех модификаций Ca₃Si₃O₉, идентифицированных в мезолитах, кондиционные PCMA анализы были получены только для волластонита (1*T*). Содержание SiO₂ в этом минерале близко к постоянному (52.16-53.40 мас.%), тогда как количество CaO значительно варьирует (36.59-45.91 мас.%), что, вероятнее всего, указывает на присутствие субмикронных включений фаз с более высоким содержанием Ca (табл. 6.2.4). Регулярно присутствуют следующие элементыпримеси (мас.%): Al₂O₃ (0.09-6.61), MgO (1.12-1.63), FeO (0.29-0.97), MnO до 0.14. Кристаллохимическая формула минерала может быть представлена как Ca_{0.73-0.94}Al_{0.00-0.15}Mg_{0.03-0.05}Fe_{0.00-0.02}Si_{0.99-1.01}O₃. Вхождение примесей Mg, Fe и Mn в волластонит осуществляется при его стремительной кристаллизации из высокотемпературных расплавов сложного состава и широко известно в производстве огнеупоров, где рассматривается как нежелательное явление [Grapes, 2011; Seryotkin et al., 2012].

Среди плагиоклазов преобладают индивиды, отвечающие по составу лабрадору (An₅₀₋₅₈Ab₃₂₋₄₀Or₅₋₁₅). Единичные лейсты имеют состав битовнита (An₈₂Ab₁₄Or₄). Из примесей регулярно отмечаются (в мас.%) 2.47-3.20 FeO, 0.10-0.32 TiO₂, 0.17-0.26 MgO (рис. 6.2.9, табл. 6.2.5).

В мезолитах и тенгизитах диагностированы три полиморфные модификации SiO₂, среди которых преобладает тридимит, кристобалит и неусвоенные зерна кварца встречаются реже (табл. 6.2.2). Тридимит обладает отличными от других модификаций SiO₂ особенностями морфологии и химического состава. Подобно большинству пирогенных тридимитов [Cosca et al., 1989; Сокол и др., 2005; Grapes, 2011], он значимо обогащен (в мас.%): Al₂O₃ до 0.83, CaO до 0.58,

Na₂O до 0.29, K₂O до 0.12 и FeO до 0.12 (табл. 6.2.5). Состав детритового кварца отвечает чистому SiO₂. Кондиционные PCMA анализы кристобалита получить не удалось.

Средние и кислые Al-Ca стекла тенгизитов гомогенны по составу вне зависимости от цветовых и текстурных особенностей индивидуальных образцов (рис. 6.2.5, табл. 6.2.6). Количества петрогенных элементов варьируют в следующих пределах (в мас.%): SiO₂ – 61.61-70.69; Al₂O₃ – 7.42-9.81; FeO – 2.81-3.50; MgO – 2.31-3.15; CaO – 12.14-16.37; Na₂O – 0.72-1.89; K₂O – 1.50-1.59. Стекла тенгизитов сухие – посредством ИК-спектроскопических исследований, осуществленных по методике [Stolper, 1982], в них не удалось обнаружить даже следовых количеств воды.

Составы кислых Al-Ca стекол мезолитов, напротив, широко варьируют от образца к образцу, а в пределах одного образца отличаются высокой гетерогенностью (табл. 6.2.6). В тех образцах мезолитов (мез-1a, мез-2), где кристаллиты представлены диопсидом, волластонитом и плагиоклазом, стекла обогащены Si, Al, K и обеднены Mg, Ca, относительно валового состава пород. Их составы варьируют в пределах (в мас.%): SiO₂ – 68.32-70.10; Al₂O₃ – 10.88-13.48; FeO – 3.58-4.01; MgO – 0.12-0.36; CaO – 4.63-6.31; Na₂O – 1.81-2.69; K₂O – 2.64-3.13. Стекла из образца тридимитового мезолита (мез-1б) обеднены кремнеземом (SiO₂ 62.86-74.98 мас.%) и обогащены Al₂O₃ (7.52-8.77); MgO (1.76-2.42) и CaO (6.44-16.19 в мас.%) относительно валового состава породы (табл. 6.2.1).

Таблица 6.2.2. Минеральные ассоциации пирогенных пород, возникших в ходе	нефтегазового
пожара на аварийной скважине № 37 месторождения Тенгиз (Казахстан)	

		тенги	Ν	мезолиты			
Фаза	ТНГ-2 ТНГ-2 ТНГ-4 ТНГ-7		ТНГ-7	Мез-1а	Мез-1б	Мез-2	
	стекло	стекло с прожилками	стекло	стекло с прожилками			
Стекло	99	83	99	50	51	68	48
Плагиоклаз	-	-	-	13	17	-	15
Клинопироксен	-	11	-	26	21	2	21
Волластонит	-	6	-	9	9	5	4
Псевдоволластонит	-	<1	-	<1	-	-	-
Si ⁰	-	-	-	Ť	-	-	-
Тридимит	-	-	-	-	-	18	-
Кристобалит	-	-	-	-	-	7	-
Кварц*	<1	-	<1	2	2	†	12

† – единичные находки минералов, выполненные посредством СЭМ; * – минералы обломочной фракции; прочерк – фаза отстутвует. Использованы данные рентгенофазового анализа (в мас. %) и СЭМ.

302



Рисунок 6.2.6. Облик стекол и морфология минералов тенгизитов.

А-Д – прожилки, сферолиты и сноповидные агрегаты, состоящие из волосовидных индивидов Ca₃Si₃O₉ и диопсида в массе кислого стекла.

Е – Частица самородного кремния, заключенная между футлярными кристаллами диопсида и иглами волластонита.

Срх = клинопироксен (диопсид); Gl – стекло; (*a*-, *d* – фото в поляризованном свете без анализатора; *e* – фото в обратно-рассеянных электронах).

303



Рисунок 2.6.7. Морфология минералов пирогенных пород (*а-в* – тенгизиты, *г-е* – мезолиты) из термического ореола аварийной скважины №37, месторождение Тенгиз (Казахстан).

А, Б – сферолиты и прожилки в массе кислого стекла, сложенные волосовидными индивидами Ca₃Si₃O₉ и диопсидом.

В – частица самородного кремния, заключенная между футлярными кристаллами диопсида и иглами волластонита.

Г – закалочная морфология новообразованных фаз и неусвоенные кварцевые зерна в мезолите.

Д – звездчатые агрегаты тридимита в массе кислого стекла. Реликты кварца в центре агрегатов тридимита окружены концентрическими трещинами.

Е – копьевидные кристаллы тридимита и лейсты волластонита в кислом стекле.

Срх = клинопироксен (диопсид); Gl = стекло; Pl = плагиоклаз (лабрадор-битовнит); Qz = кварц; Td = тридимит; Wo = волластонит (1*T*). (a, δ – фото в поляризованном свете без анализатора; *в*-*e* – фото в обратно-рассеянных электронах)

Образец	Мез-1а	Мез-1а	Мез-1а	Мез-1а	Тнг-7	Тнг-7
-	центр	край	центр	край	центр	центр
SiO ₂	50.95	49.79	47.02	50.90	48.79	45.62
TiO ₂	0.22	0.52	0.59	0.28	0.51	0.85
Al_2O_3	3.10	6.38	5.93	2.92	4.45	6.15
FeO	4.96	7.34	9.00	5.68	7.31	11.43
MnO	0.06	0.08	0.16	0.10	0.12	0.31
MgO	15.24	11.99	13.19	15.49	13.98	11.57
CaO	24.70	23.77	23.74	24.38	24.13	22.14
Na ₂ O	0.33	0.41	0.47	0.39	0.43	0.89
K ₂ O	0.04	0.12	0.04	0.00	0.07	0.07
P_2O_5	0.03	0.15	0.00	0.01	0.03	0.03
Сумма	99.63	100.54	100.13	100.17	99.81	99.05
2	Расчет фор	мулы на 6 ат	омов кислор	оода, ф.е.		
Si	1.893	1.844	1.778	1.887	1.834	1.764
Ti	0.006	0.014	0.017	0.008	0.014	0.025
Al	0.136	0.279	0.264	0.128	0.197	0.280
Fe	0.154	0.228	0.285	0.176	0.230	0.370
Mn	0.002	0.002	0.005	0.003	0.004	0.010
Mg	0.844	0.662	0.744	0.856	0.783	0.667
Ca	0.983	0.943	0.962	0.968	0.972	0.917
Na	0.024	0.030	0.035	0.028	0.031	0.066
Κ	0.001	0.005	0.001	0.000	0.004	0.003
Р	0.001	0.005	0.000	0.000	0.001	0.001
Сумма	4.044	4.012	4.091	4.054	4.070	4.104
•	Миналы, мо	ол.%				
$Mg_2Si_2O_6$	42.60	36.11	37.37	42.79	39.46	34.14
$Ca_2Si_2O_6$	49.62	51.47	48.33	48.40	48.97	46.95
$Fe_2Si_2O_6$	7.78	12.41	14.30	8.80	11.58	18.91
X _{Fe} , %	15.58	25.79	28.03	17.32	22.97	36.28

Таблица 6.2.3. Представительные анализы (мас.%) пироксена из пирогенных пород, возникших в ходе нефтегазового пожара на аварийной скважине № 37 месторождения Тенгиз (Казахстан)

Данные рентгеноспектрального микроанализа. $X_{Fe} = (Fe+Mn)/(Fe+Mn+Mg)*100\%$.



Рисунок 6.2.8. Составы пироксенов из пирогенных пород в координатах $Mg_2[Si_2O_6] - Ca_2[Si_2O_6] - Fe_2[Si_2O_6]$ (мол. %). Составы пироксенов из керамик по данным [Dondi et al., 1998; Rathossi, Pontikes, 2010а].

305

Образец	Мез-1а	Me3-1a	Мез-1а	Мез-1а	Тнг-7	Тнг-2	Тнг-2
I ·	край	промежуточная зона	центр	центр	центр	центр	центр
SiO ₂	53.40	53.20	53.37	52.24	53.32	52.16	52.21
TiO ₂	0.17	0.17	0.08	0.08	0.19	0.07	0.07
Al_2O_3	4.46	6.61	1.49	0.19	3.69	0.05	0.09
FeO	0.60	0.97	0.50	0.29	0.81	0.77	0.87
MnO	0.10	0.10	0.07	0.14	0.13	0.13	0.13
MgO	1.50	1.22	1.63	1.34	1.12	1.24	1.50
CaO	38.89	36.59	42.70	45.47	37.41	45.36	44.91
Na ₂ O	0.22	0.36	0.10	< 0.06	0.63	< 0.06	< 0.06
K_2O	0.25	0.29	0.24	0.08	1.65	0.03	0.03
P_2O_5	0.08	0.09	0.04	0.03	0.14	0.09	0.11
Сумма	99.65	99.58	100.22	99.86	99.08	99.94	99.94
	Расчет ф	ормулы на 3 атома	кислорода	, ф.e.			
Si	1.001	0.991	1.010	1.004	1.013	1.003	1.003
Ti	0.002	0.002	0.001	0.001	0.003	0.001	0.001
Al	0.099	0.145	0.033	0.004	0.083	0.001	0.002
Fe	0.009	0.015	0.008	0.005	0.013	0.012	0.014
Mn	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002
Mg	0.042	0.034	0.046	0.038	0.032	0.036	0.043
Ca	0.781	0.731	0.866	0.936	0.761	0.935	0.925
Na	0.008	0.013	0.004	0.000	0.023	0.000	0.000
Κ	0.006	0.007	0.006	0.002	0.040	0.001	0.001
Р	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.002
Сумма	1.952	1.941	1.976	1.993	1.971	1.993	1.992

Таблица 6.2.4. Представительные анализы (мас.%) волластонита из пирогенных пород, возникших в ходе нефтегазового пожара на аварийной скважине № 37 месторождения Тенгиз (Казахстан)

Данные рентгеноспектрального микроанализа.



Рисунок 6.2.9. Составы новообразованных плагиоклазов и частично расплавленных детритовых калиевых полевых шпатов из пирогенных пород в координатах NaAlSi₃O₈ – KAlSi₃O₈ – CaAl₂Si₂O₈ (мол. %).

Образец	Тнг-7	Тнг-7	Тнг-7	Мез-1б	Мез-1б
Минерал	Γ	Ілагиоклаз		Трид	цимит
SiO ₂	65.50	54.39	53.00	98.59	97.96
TiO ₂	0.32	0.18	0.10	0.07	0.06
Al ₂ O ₃	18.06	24.32	26.56	0.67	0.83
FeO	3.20	2.71	2.47	0.12	0.07
MnO	< 0.06	< 0.06	< 0.06	< 0.06	< 0.06
MgO	0.26	0.25	0.17	0.09	0.03
CaO	7.93	11.27	11.72	0.58	0.29
Na ₂ O	2.66	4.62	4.70	0.14	0.29
K ₂ O	1.95	1.63	0.88	0.12	0.06
P_2O_5	0.07	0.03	0.04	< 0.02	< 0.02
Сумма	99.99	99.40	99.63	100.37	99.58
Расчет формулы	на 8 атом	юв кислоро	да, ф.е.	на 2 атома ки	ислорода, ф.е.
Si	2.930	2.526	2.449	0.988	0.988
Ti	0.011	0.006	0.004	0.000	0.000
Al	0.952	1.331	1.447	0.008	0.010
Fe	0.120	0.105	0.095	0.001	0.001
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.017	0.017	0.012	0.001	0.000
Ca	0.380	0.561	0.580	0.006	0.003
Na	0.231	0.416	0.421	0.003	0.006
Κ	0.111	0.096	0.052	0.001	0.001
Р	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Сумма	4.753	5.059	5.060	1.008	1.009
	Миналы, м	ол.%			
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	52.6	52.2	55.1	-	-
NaAlSi ₃ O ₈	32.0	38.8	40.0	-	-
KAlSi ₃ O ₈	15.4	9.0	4.9	-	-

Таблица 6.2.5. Представительные анализы (мас.%) плагиоклаза и тридимита из пирогенных пород, возникших в ходе нефтегазового пожара на аварийной скважине № 37 месторождения Тенгиз (Казахстан)

Таблица 6.2.6. Представительные и средние составы (в мас. %) стекол из пирогенных пород, возникших в ходе нефтегазового пожара на аварийной скважине № 37 месторождения Тенгиз (Казахстан)

Образец			Мез	олиты		Тенгизиты						
		Мез-1б			Me3-1a			Тнг-4	Тнг-3	Тнг-2	Тнг-б	
								n=34	n=8	n=12	n=17	
SiO ₂	62.86	67.68	74.98	70.10	68.32	67.10	52.89	67.73	61.61	61.90	70.69	
TiO ₂	0.48	0.40	0.42	0.85	0.77	0.66	0.60	0.42	0.48	0.48	0.39	
Al_2O_3	8.77	7.52	8.14	10.88	12.99	13.48	15.27	7.73	9.02	9.18	7.42	
FeO	2.88	1.96	2.54	3.58	3.81	4.01	2.87	2.87	3.50	3.50	2.81	
MnO	0.06	< 0.06	< 0.06	< 0.06	0.07	< 0.06	0.12	0.07	0.07	0.08	0.06	
MgO	2.42	1.76	2.06	0.12	0.33	0.36	0.83	2.31	3.12	3.15	2.46	
CaO	16.19	14.84	6.44	4.63	5.45	6.31	21.38	13.34	16.28	16.37	12.14	
Na ₂ O	1.53	0.65	1.43	1.81	2.51	2.69	3.49	1.50	1.89	1.65	0.72	
K ₂ O	1.51	2.36	2.33	3.13	2.94	2.64	0.74	1.59	1.54	1.50	1.50	
P_2O_5	0.19	0.12	0.11	0.29	0.12	0.13	0.20	0.10	0.14	0.13	0.10	
Сумма	96.87	97.28	98.45	95.39	97.30	97.37	98.37	97.67	97.66	97.94	98.30	

6.2.4. Эксперименты по прогреву и плавлению

Экспериментальное прокаливание и плавление образцов пирогенных пород проводилось с использованием резистентной нагревательной печи VTP-06. Помещенные в алундовые тигли образцы пород нагревались в атмосферных условиях со скоростью 120° C в час. Последующая выдержка образцов длилась 17 часов при T = 950°C, 12 часов при T = 1030° C и 10 часов при T = 1100° C. Далее печь охлаждалась до 500° C за 4 часа, последующее снижение температуры до 25° C длилось в течение 11 часов. Ни один из тестируемых образцов тенгизитов и мезолитов не продемонстрировал признаков плавления при максимальных температурах прокаливания – 1100° C. Этот факт наряду с обнаружением псевдоволластонита однозначно указывает на закалку расплавов при T $\ge 1100^{\circ}$ C.

6.2.5. Реконструкция режима термометаморфизма осадков

Отчетливая температурная зональность ореола аварийной скважины № 37 возникла вследствие чрезвычайно высоких термических градиентов, созданных горящим нефтегазовым факелом. Несмотря на высокую теплоотдачу с поверхности расплавного «озера» и высокую вязкость сухих алюмосиликатных расплавов, горение распластанного факела сложной конфигурации длительное время препятствовало его затвердеванию. Полное плавление песчаноглинистых осадков происходило при температуре не ниже 1200°С. При этом температура прогрева протолита превышала 1400°С только в локальных участках, о чем будет сказано ниже. Сразу же после принятия факелом компактной вертикальной формы, последовало немедленное стеклование всего объема расплавного «озера». Отсутствие пор в стекловатых тенгизитах указывает на длительную выдержку расплава при высокой температуре, в результате которой произошла его полная дегазация. В технологии стекольного производства такие кондиции достигаются при выдержке расплава при температурах 1400-1500°С [Граменицкий и др., 2000]. На сегодняшний день, согласно литературным данным, тенгизиты являются единственной известной группой кислых пирогенных плавленых пород, лишенных пористости. В дальнейшем эту особенность предлагается использовать как диагностический признак длительной высокотемпературной выдержки пирогенных расплавов.

В отдельных точках – в непосредственной близости от нефтегазового факела – достигались экстремальные величины температуры и восстановительного потенциала. Находки в единичных изолированных пустотах тенгизитов самородного Si позволяют оценить условия, существовавшие на стадии газового барботажа расплава и его последующего остывания. Промышленный процесс карботермического восстановления Si и SiC из SiO₂ ведут при термическом крекинге метана при T_{min}=1400°C [Pokorná et al., 2008; Cetinkaya, Eroglu, 2011] Самородный кремний образуются при конденсации паров по реакции:

$$SiO_{(g)} + C(CO, H_2)_{(g)} \rightarrow SiO_{(g)} \rightarrow Si^0 + SiO_2$$
 или SiO_n (4)

В нашем случае его образование сопровождает появление силикатов – Fe-Mgсодержащего волластонита и диопсида (рис. 6.2.6 Е). Фугитивность кислорода, отвечающая буферу ССО, составляет $\lg fO_2 = -12.35$ при T = 1400°C. Расчет выполнен по данным [Кадик, Луканин, 1986].

Мезолиты, оконтуривающие расплавное «озеро», отличает гетерогенность составов стекол, обилие неусвоенных кварцевых песчинок, структурная неоднородность, широкие вариации размеров и конфигурации пор. Полной унификации структуры пирогенной породы и коалесценции пор в данном случае не произошло. Можно сделать вывод, что на периферии области максимальных температур метаосадочные породы находились в жидкопластичном состоянии, но не испытывали полного плавления. При экспериментальном отжиге ни один из тестируемых образцов тенгизитов и мезолитов при 1100°С и длительности отжига 10 часов не продемонстрировал признаков частичного плавления. Таким образом, температура ликвидуса данной системы превышает 1100°С. В мезолитах был диагностирован псевдоволластонит в ассоциации с волластонитовыми твердыми растворами (Ca,Mg²⁺,Fe²⁺,Mn²⁺)SiO₃, в которых содержание MgSiO₃ достигает 4.4 моль.%, а FeSiO₃ – до 1.5 моль.%. В системе CaO–MgO–SiO₂ температура перехода Mg-Woll \rightarrow Pwo возрастает с 1125°C до 1370°C, а в системе CaO–FeO – SiO₂ do 1285°C (nepexod Fe-Woll \rightarrow Pwo) [Morey, 1963; Deer et al., 1997; Jung et al., 2005; Grapes, 2011; Seryotkin et al., 2012]. Двухфазная область сосуществования волластонитового твердого раствора (<10% (Fe,Mg)SiO₃) и псевдоволластонита в предельном случае (состав волластонита, стремящийся к чистому CaSiO₃) может простираться до T=1125°C. Минимальная температура сосуществования диагностированых в мезолитах волластонитовых твердых растворов с ~6% (Fe,Mg)SiO₃ и псевдоволастонита составляет 1220°С. В субсолидусной области при медленном охлаждении псевдоволластонит целиком расходуется, преобразуясь в волластонитовые твердые растворы или бустамит. Сохранность псевдоволластонита могла обеспечить только стремительная закалка расплава.

По аналогии с производством динаса, присутствие значительных количеств тридимита в мезолитах можно рассматривать как показатель длительного прогрева протолита при температуре не ниже 1000°С [Граменицкий и др., 2000]. Регулярное присутствие кристобалита, метастабильное появление которого в интервале температур от 850-900°С до 1150-1200°С обычно предшествует преобразованию α -кварц \rightarrow тридимит [Schairer, Yagi, 1953; Grapes et al., 2011], подтверждает этот вывод. Кристаллизация кристобалита в поле его устойчивости (T=1470°С при P=1 атм.) в пирогенных системах до сих пор зафиксирована не была [Bentor et al.,

1981; Cosca et al., 1989; Сокол и др., 2005; Grapes, 2011; Grapes et al., 2011]. Морфология породообразующих минералов мезолитов и прожилков в стеклах тенгизитов согласованно указывает на стремительную закалку расплавов.

6.2.6. Теплофизическая модель

Модель нефтегазового факела аварийной скважины № 37 месторождения Тенгиз и возникшего в связи с ним термического ореола реализована в программном комплексе SigmaFlow. Проведены расчетные исследования теплового воздействия на окружающие породы прямоточного факела с различными параметрами (варьировался состав горящей смеси, расположение и конфигурация факела, а также была учтена боковая ветровая нагрузка). Постоянными параметрами были: диаметр скважины, расход газа/газово-нефтяной смеси, точка выхода пламени.

На первом этапе моделирования был рассмотрен простейший случай – вертикальный газовый факел (вариант 1) (рис. 6.2.10). Были использованы следующие граничные условия: горючий газ (CH₄ – 100%) истекает в атмосферу из трубы диаметром 0.4 м; точка выхода пламени (высота трубы над поверхностью земли) – 0.5 м; расход горючего газа – 15 кг/с; температура газа и окружающей среды – 25°С. Температура грунта на глубине 30 м составляет 5°С. При струйном истечении горючего газа к корню факела происходит эжекция окружающего воздуха и его перемешивание с горючим газом. Вследствие высоких скоростей потока факел отрывается от кромки трубы и горит выше среза трубы на 3-4 м. Высокотемпературное ядро факела (T \geq 1400°C) располагается на высоте от 5 до 90 м. На поверхности факел данной конфигурации прогревает округлое пятно пород (диаметром 10 м) до температуры в 500°C (рис. 6.2.10 В, Г). Термическое воздействие распространяется на глубину до 5 м (рис. 6.2.10 Б). Очевидно, что факел с такими характеристиками не обеспечивает параметры термометаморфизма, адекватные реальной ситуации на аварийном участке месторождения Тенгиз.

На втором этапе (вариант 2) (рис. 6.2.11) рассматривалась задача с составом горючей смеси, максимально приближенным к реальному: метан 70 об.%, нефть – 30 об.%; расход газа – 15 кг/с, расход нефти – 10 кг/с. Прочие физические и геометрические параметры факела идентичны варианту 1. Такой факел существовал на аварийной скважине № 37 в период с 10.09.1985 г по 27.09.1986г. Согласно результатам расчета, для этого варианта характерно увеличение высоты факела до 110 м (область температуры выше 1400°С). Однако эти изменения также не оказали существенного влияния на характер термического ореола (рис. 6.2.11 В, Г).

На третьем этапе был рассмотрен единичный нефтегазовый факел с боковой ветровой нагрузкой (вариант 3) (рис. 6.2.12). Граничные условия соответствуют варианту 2. При этом

данная модель учитывает постоянный в данной местности боковой ветер, скорость которого была принята равной 10 м/с.

При таких параметрах факел отклоняется от вертикальной оси на угол 45°. Область прогрева пород увеличивается в диаметре до 20 м, (в отличие от 10 м в предыдущих вариантах), однако максимальная температура прогрева пород на поверхности земли не превышает 450°C (рис. 6.2.12 В).

На четвертом этапе был рассмотрен комбинированный нефтегазовый факел с тремя разнонаправленными струями – одной вертикальной и двумя горизонтальными струями (вариант 4) (рис. 6.2.13). Факел с такими параметрами существовал на аварийной скважине № 37 в начальный период аварийных событий (26.06.1985 г. по 05.09.1985 г.), когда и возникло «озеро» силикатного расплава. Граничные условия данной модели: диаметр отверстия вертикальной трубы – 0.4 м; диаметр горизонтальных труб – 0.2 м; состав горючей смеси – метан 70 об.%, нефть – 30 об.%, расход газа 15 кг/с; расход нефти – 10 кг/с; температура окружающей среды – 25°С; температура пород на глубине 30 м – 5°С; положение основания факелов над поверхностью земли – 0.5 м. Факел такого состава и конфигурации обеспечивает максимальный тепловой поток на поверхность. В участках, расположенных непосредственно под горизонтальными факелами (25м x 7м), поверхность земли прогревается до температуры 800-1070°С (рис. 6.2.13 В).

модель комбинированного Таким образом. нефтегазового факела с тремя разнонаправленными струями (вариант 4) (рис. 6.2.13) наиболее адекватно описывает реальную ситуацию на аварийной скважине № 37 месторождения Тенгиз в период с 26.06.1985 г по 05.09.1985 г. Согласно расчетам, факел с такими характеристиками был способен создать локальный ореол частичного плавления осадков и тем самым обеспечить образование мезолитов (Т до 1100°С). Моделирование показало, что нефтегазовый факел, с точкой выхода пламени расположенной над землей, способен обеспечить значимый теплоперенос на поверхность земли только при наличии значительной горизонтальной компоненты (табл. 6.2.7). Однако, площади прогрева и в этом случае локальны (в рассматриваемом варианте ≤ 25 м в диаметре) и сосредоточены непосредственно под факелом. Добавление в горючую смесь наряду с метаном капельной нефти изменяет конфигурацию изоповерхностей температуры внутри факела, но не влияет на температуру прогрева пород под факелом (рис. 6.2.10, 6.2.11). Температуры, необходимые для валового плавления метаосадков (T ≥ 1220°C) данный факел также не обеспечивал. Можно предполагать, что в реальной аварийной ситуации на месторождении Тенгиз дополнительной разогрев пород обеспечило горение разлитых по поверхности земли потоков нефти.



Рисунок 6.2.10. Математическая модель единичного прямолинейного газового факела (вариант 1). Аварийная скважина № 37, нефтегазовое месторождение Тенгиз.

А – постановка задачи.

Б – поле температуры в центральном вертикальном сечении факела (°С).

В – изоповерхности температуры факела, 600°С (зеленый цвет), 1000°С(желтый цвет) и 1400°С (красный цвет) соответственно.

 Γ – поле температуры на поверхности земли (°C).



Рисунок 6.2.11. Математическая модель единичного прямолинейного нефтегазового факела (вариант 2). Аварийная скважина № 37, нефтегазовое месторождение Тенгиз. А – постановка задачи.

Б – поле температуры в центральном вертикальном сечении факела (°С).

В – изоповерхности температуры факела, 600°С (зеленый цвет), 1000°С(желтый цвет) и 1400°С (красный цвет) соответственно и температура на поверхности земли (°С).

Г – поле температуры на поверхности земли (°С).



Рисунок 6.2.12. Математическая модель нефтегазового факела с боковой ветровой нагрузкой (вариант 3). Аварийная скважина № 37, нефтегазовое месторождение Тенгиз.

А – постановка задачи.

Б – поле температуры в центральном вертикальном сечении факела (°С).

В – изоповерхности температуры факела, 600°С (зеленый цвет), 1000°С(желтый цвет) и 1400°С (красный цвет) соответственно и температура на поверхности земли (°С).

 Γ – поле температуры на поверхности земли (°C).



Рисунок 6.2.13. Математическая модель комбинированного нефтегазового факела с тремя разнонаправленными струями (вариант 4). Аварийная скважина № 37, нефтегазовое месторождение Тенгиз.

А – постановка задачи.

Б – поле температуры в центральном вертикальном сечении факела (°С).

В – изоповерхности температуры факела, 600°С (зеленый цвет), 1000°С(желтый цвет) и 1400°С (красный цвет) соответственно и температура на поверхности земли (°С).

 Γ – поле температуры на поверхности земли (°C).

315

Таблица 6.2.7. Основные параметры математических моделей газовых и нефтегазовых факелов, построенных для природных и техногенных объектов в программном комплексе SigmaFlow [Кох и др., 20156,в; Kokh et al., 2016, 2017a; Kokh, Sokol, 2023]

Объект	Модель	Топливо (об.%)	Размер факела (высота, м)	Максимальная плотность радиацион- ного потока, кВт/м ²	Ттах в ядре факела, °С	Максимальная температура прогрева пород, °C	Диаметр термического ореола, м	Объем сгоревшего метана (холодный СН4, н.у.)	Объем сгоревшего метана (горячий СН ₄)
Аварийная скв. №37, месторождение Тенгиз (Казахстан)	Вертикальный прямоточный факел (вариант 1)	CH ₄ - 100	150	31.5 (на поверхность)	1662	505	10 (на поверхности)	_	_
Аварийная скв. №37, месторождение Тенгиз (Казахстан)	Вертикальный прямоточный факел (вариант 2)	СН ₄ – 70, нефть – 30	150	23.7 (на поверхность)	1669	470	10 (на поверхности)	_	_
Аварийная скв. №37, месторождение Тенгиз (Казахстан)	Единичный факел с боковой ветровой нагрузкой (вариант 3)	СН ₄ – 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)	СН ₄ – 70, нефть – 30	70	202.0 (на поверхность)	1838	1067	25 х 7 (на поверхности)	_	_
Грязевый вулкан Карабетова Гора (Тамань)	Вертикальный прямоточный факел	CH ₄ - 100	300	16.7 (на поверхность)	1544	280	отсутствует (на поверхности)	346500 м ³ (225 т.)	~ 2000000 м ³ (Т газа 1544°С в центре факела)
Грязевый вулкан Шихзарли (Каспийская провинция)	Вертикальный прямоточный факел	CH ₄ - 100	60	17.3 (на поверхность)	1600	343 (на поверхности)	3 (на поверхности)	14000 м ³ (9 т)	96000 м ³ (Т газа 1600°С в центре факела)
Грязевый вулкан Шихзарли (Каспийская провинция)	Заглубленный в подводящий канал вертикальный прямоточный факел	CH ₄ – 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 ³ (45 кг)	308 м ³ (Т газа 1705°С в центре факела)
Грязевулканическое поле Алтын-Эмель (Илийская провинция)	Заглубленная система мелких горящих струй – «пламя с рассекателем»	$CH_{4} - 100$	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)	_	_

6.3. Обжиг индивидуальных фрагментов пелитовых пород в гигантском газовом факеле (грязевый вулкан Карабетова Гора)

6.3.1. Сценарий огненного извержения грязевого вулкана Карабетова Гора, 6 мая 2000 года

Извержение грязевого вулкана Карабетова Гора 6 мая 2000 года носило катастрофический характер и сопровождалось появлением на главном эруптивном центре огненного факела высотой 300-400 м (рис. 1.1.13, 6.3.1 А). По свидетельствам очевидцев извержению предшествовал взрыв, за которым последовал сильный хлопок в атмосфере, и произошло воспламенение газового столба. Горящая часть факела имела шаровидную форму и яркое белое свечение, отвечающее температуре пламени не менее 1400° C. Время существования метанового факела достоверно не известно. Вероятнее всего, оно не превышало 15 минут – средней длительности горения факелов сходных параметров (рис. 6.1.3). Отдельные глыбы оплавленной и обожженной сопочной брекчии объемом до 2 м³ были отброшены на расстояние до 30 м от отверстия (рис. 6.3.1 А-В, 6.3.2). Глинистая масса имела тугопластичную консистенцию, о чем свидетельствуют многочисленные зеркала скольжения, сохранившиеся благодаря их обжигу в факеле (рис. 6.3.2 Г). Они возникали при прохождении сопочных брекчий через узкое жерло.

После взрыва на периферии ранее существовавшего кратера образовалась новая воронка диаметром 15-20 м и глубиной 4 м. Через 4 часа жерло полностью заполнилось глинистой массой, а кратерные валы были рассечены серией радиальных и концентрических трещин. В активную фазу извержения сформировался покров глинистой сопочной брекчии диаметром 30 м, разбитый сетью новообразованных трещин, из которых повсеместно выходил газ. В течении первых шести дней после извержения он непрерывно горел (рис. 6.3.1 Г, Д). В ходе открытого горения мелких газовых струй сопочная брекчия испытала лишь незначительные термические изменения – была местами обожжена, слабо спечена и, гораздо реже, ошлакована (рис. 6.3.1 Г, Д; 6.3.3). По оценкам Шнюкова и др. [2009], в ходе извержения было выброшено около 60 тонн глинистой массы и 21-36 млн. м³ газа. Количество воды в продуктах выброса было незначительным. При полевом обследовании 2008 года грязевый вулкан Карабетова Гора пребывал в стадии спокойной грифонно-сальзовой активности (рис. 1.1.12).





Рисунок 6.3.1. Схематичное изображение огненного извержения грязевого вулкана Карабетова Гора 6 мая 2000 г.

А – Схема расположения, конфигурация и размеры горящего газового факела и пирогенных продуктов, образовавшихся во время его существования. Данные использованы при постановке задачи для моделирования.

Б, В – Оплавленные в горящем газовом факеле глыбы сопочной брекчии.

Г, Д – Схема расположения (Г) и облик (Д) слабо спеченных пород, возникших в зонах трещинного горения мелких газовых струй после исчезновения основного факела. Фото 2008 года.



Рисунок 6.3.2. Фрагменты глинистого протолита, испытавшие термическое преобразование в горящем факеле грязевого вулкана Карабетова Гора (извержение 6 мая 2000 года). Фото 2008 года.

А, Б, В – Оплавленные глыбы пелитового осадка, обжиг которых происходил непосредственно в газовом факеле. Глыбы имеют красно-коричневую блестящую остеклованную поверхность с натечными формами (А, В).

Г – Зеркало скольжения на фрагменте тугопластичного пелитового осадка, сохранившееся благодаря обжигу в газовом факеле.

Д, Е – Зональное строение оплавленной в факеле глыбы пелитовых осадков. Наблюдается резкое снижение степени термического воздействия от периферии глыбы к ее центру.

Зона 1 – остеклованый тонкий поверхностный слой; зона 2 – ошлакованный пористый материал черного цвета; зона 3 – прогретая до состояния «красного спека» сопочная брекчия, сохранившая текстурные неоднородности протолита; зона 4 – уплотненная вследствие частичной дегидратации глинистого материала сопочная брекчия без выраженных следов тремического преобразования.



Рисунок 6.3.3. Продукты обжига пелитовых осадков, возникшие при факельном и трещинном горении газов в ходе извержения грязевого вулкана Карабетова Гора 6 мая 2000 года.

А – Покров глинистых грязевулканических выбросов диаметром 30 м, сформировавшийся в ходе извержения грязевого вулкана Карабетова Гора 6 мая 2000 года.

Б, В– Отдельные глыбы сопочной брекчии, выброшенные при извержении и оплавленные в горящем факеле. Мелкие фрагменты пирогенных пород образовались при разрушении крупных блоков во время удара о землю.

Г, Д, Е – Слабо спеченные (Г,Д) и ошлакованные (Е) породы, возникшие зонах трещинного горения мелких газовых струй.

Полевые фотографии 2008 года.

320

6.3.2. Особенности распределения пирогенных пород

На грязевом вулкане Карабетова Гора огненный факела высотой 300-400 м не оставил высокотемпературного термического ореола вокруг кратерной воронки. При этом на периферии новообразованного кратера в радиусе 30 м от жерла были разбросаны отдельные блоки и разрозненные фрагменты обожженной до кирпичного состояния и ошлакованной сопочной брекчии, обжиг которой происходил непосредственно в газовом факеле (рис. 6.3.1 А-В; 6.3.2). Размер глыб варьировал от 10 до 30 см, однако большинство образцов представляли собой фрагменты более крупных блоков, расколовшиеся при ударе о землю. Внешняя зона (мощностью до 2 см) таких глыб была интенсивно ошлакована и изредка обладала блестящей остеклованной поверхностью. Породы этой зоны имеют красноватый, черный или бурый цвет и обильные округлые или овальные закрытые поры (диаметром до 0.5-1 см). Только здесь были обнаружены натечные формы или «сосульки», характерные для пирогенных плавленых пород.

Слабопрокаленные и обожженные породы рыжеватого цвета, возникшие вокруг фокусов открытого горения мелких газовых струй, локализованы по стенкам трещин и на отдельных участках поверхности покрова сопочной брекчии (рис. 6.3.1 Г, Д; 1.1.12). При полевом обследовании зоны извержения в 2008 году большая часть таких очагов уже была разрушена, тогда как глыбы оплавленной сопочной брекчии отличала высокая степень сохранности.

6.3.3. Минералого-геохимическая характеристика пирогенных пород

Химический состав пород. Новообразованные пирогенные породы по химическому составу близки к глинистому протолиту, составляющему основу выбросов грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции (табл. 6.3.1). Обожженная сопочная брекчия характеризуется высокими содержаниями (в мас.%): SiO₂ (62.6-63.5), Al₂O₃ (18.2-19.2) и K₂O (2.5-2.8), вследствие преобладания мусковит-иллитового материала в протолите. Содержание натрия в прокаленных породах понижается в 2-3 раза относительно его концентрации в протолите, однако остается достаточно высоким (1.0-1.5 мас.% Na₂O), что обусловлено краткостью высокотемпературного воздействия (рис. 6.2.5). Концентрации (FeO + Fe₂O₃) колеблются от 7 до 9 мас.%. Плавленые породы черного цвета характеризуются отношением FeO/Fe₂O₃ = 3.3-4.6; в породах бурого цвета эта величина составляет всего 0.16-0.42. Значительные вариации FeO/Fe₂O₃ указывают на нестабильность редокс условий, существовавших при обжиге пород. Породы также содержат постоянные количества (в мас.%): MgO (2.3-2.5), CaO (1.2-2.1), TiO₂ (~1) и MnO (~0.1).

Фазовый состав пород. В протолите пирогенных пород – глинистой сопочной брекчии – преобладают (в мас.%): иллит-смектит (~37), кварц (~16), хлорит (~15) и слюды (~15). В

небольших количествах присутствуют (в мас.%) плагиоклаз (~6), пирит (~4), гипс (~4) и кальцит (~3) (табл. 6.3.2). Фрагменты глинистых осадков, испытавшие термическое преобразование в горящем факеле, характеризуются зональным строением. Высокотемпературные преобразования, где достигалось валовое или очаговое плавление сопочной брекчии, происходили непосредственно на поверхности оплавленных глыб в зоне мощностью не более 1.5 см. Образовавшиеся здесь паралавы сложены основным и кислым К-Аl стеклами (70-80 мас.%) с многочисленными овальными закрытыми порами (табл. 6.3.3, рис. 6.3.4, 6.3.5, 6.3.6, 6.3.7). В стекло погружены реликты недоплавленных зерен детритового кварца размером 20-50 µm (6-16 мас.%) и ультрамикрозернистые (меньше 5 µm) кристаллиты новообразованных фаз (менее 20 мас. %), размер которых только в локальных участках достигает 30 µm (Рис. 6.3.4, 6.3.5 В-Е, 6.3.6 В, Г, Е, 6.3.7 Д). Среди них доминируют Ті-магнетит и основной плагиоклаз; в меньших количествах обнаруживаются кордиерит, клинопироксен И тридимит. Кристобалит диагностирован в большинстве валовых проб образцов плавленых пород посредством рентгенофазового анализа (до 2 мас. %). Муллит присутствует в одном образце. Характерно гетерогенное распределение новообразованных минералов (табл. 6.3.3, 6.3.4).

Тридимит образует пластинчатые кристаллы до 30 µm в длину, а также включения в кордиерите (рис. 6.3.6 Б, В). Кордиерит развит локально и приурочен к стенкам газовых пузырей, где образует скопления призматических кристаллов и изометричных зерен (до 30 µm) (рис. 6.3.5 Г, Е, 6.3.6 Б, В). Клинопироксен образует плоскогранные кристаллы (размером 5-20 µm) (рис. 6.3.6 Г, Д), ксеноморфные зерна, скелетные и футлярные индивиды (рис. 6.3.7 В-Д). Основной плагиоклаз образует лейсты и ксеноморфные индивиды, погруженные в стекло; участки скопления плагиоклазов приурочены непосредственно к оплавленной поверхности глыб (рис. 6.3.6 Д, Е). Новообразованные рудные минералы паралав представляют собой оксиды Fe^{2+} и Fe^{3+} – титаномагнетит и твердые растворы серии магнетит-магнезиоферрит, а также ильменит (рис. 6.3.6 В, Г, Е, 6.3.7 А-Д). Тонкая эмульсия этих рудных фаз сосредоточена во внешней термически наиболее преобразованной зоне и распространена на глубину до 1.5 см от поверхности. Скопления скелетных и/или дендритных индивидов рудных минералов локализуются на периферии пор (рис. 6.3.7 А-В) и в тонких перемычках между ними, что в целом характерно для пирогенных плавленых пород, железорудного агломерата и металлургических шлаков [Калугин и др., 1991; Сокол и др., 2005].

Под тонкой оболочкой паралав локализован слабоспеченный упрочненный материал внутренних зон оплавленных глыб главным образом рентгеноаморфный. Он пропитан тонкодисперсным гематитом и сохраняет текстурный рисунок исходной сопочной брекчии. Здесь сохраняются обильные (до 20 об.%) недоплавленные кварцевые зерна (рис. 6.3.7 Е), и, реже, округлые выделения аутигенного пирита и детритовый кислый плагиоклаз. Поры имеют

сложную конфигурацию и распределены неравномерно. Высокотемпературные модификации SiO₂ не обнаружены.

Стекла, заполняющие интерстиции между индивидами новообразованных фаз, сухие и имеют средний либо кислый состав. Они отличаются неоднородным распределением петрогенных элементов даже в пределах областей размером менее 1 мм² (в мас.%): SiO₂ (61.5-75.7), Al₂O₃ (14.1-23.2), FeO (2.3-6.1), K₂O (2.6-4.9), Na₂O (0.5-2.5) и MgO (0.3-1.6) (табл. 6.3.5, рис. 6.2.5). Содержания MnO и P₂O₅ ниже 0.1 и 0.3 мас.%, соответственно. Широкая вариативность составов стекол отражает микрогетерогенности в составе протолита – попавших в зону плавления скоплений кварцевых или полевошпатовых зерен; слюд и гидрослюд; карбонатов; оксидов и сульфидов железа. Каймы высококремниевых стекол (80.3-86.3 мас.% SiO₂) окружают реликты зерен недоплавленного кварца (табл. 6.3.5, рис. 6.2.5).

Клинопироксен широко варьирует по железистости (X_{Fe} = 42-60%) и по составу отвечает глиноземистому пижониту (табл. 6.3.6, рис. 6.2.8). Для минерала характерны заметные примеси Al₂O₃ (1.2-8.2 мас.%) и MnO (до 7.4 мас.%). Согласно кристаллохимическим расчетам, Al изоморфно входит в тетраэдрические (до 0.09 Al^{IV}) и октаэдрические (до 0.28 Al^{VI}) позиции. Кристаллы клинопироксена обладают выраженной химической зональностью – от центра к краю содержание FeO возрастает от 10.6 до 24.8 мас.% на фоне падения концентрации CaO с 17.7 до 5.7 мас.% при практически неизменном содержании MgO (11.1-12.3 мас.%) (табл. 6.3.6).

По составу новообразованный плагиоклаз варьирует от лабрадора (An₄₅₋₆₁Ab₃₇₋₄₄Or₂₋₁₁) до битовнита (An₇₃₋₉₀Ab₁₀₋₂₇Or_{0.5-1}) (табл. 6.3.7, рис. 6.2.9). Количество К₂O меняется от 0.08 до 1.59 мас.%. В битовните концентрация FeO достигает 1.31-1.40 мас.%, в лабрадоре его содержание несколько ниже – 0.45-0.89 мас.%.

Кордиерит обладает промежуточной железистостью ($X_{Fe} = 26-46\%$) (табл. 6.3.8) и характеризуется постоянным дефицитом Al (3.45-3.90 ф.е.) на фоне избытка Si (5.05-5.42 ф.е.). Канальные позиции заселены в малой степени, причем калий (0.02-0.06 ф.е.) преобладает над Na (до 0.02 ф.е.), что типично для пирогенных кордиеритов [Сокол и др., 2005; Grapes et al., 2011]. Сумма в РСМА анализах (100.28 мас.% в среднем) свидетельствует об отсутствии в составе минерала флюидных компонентов (H₂O, CO₂).

Тридимит постоянно содержит значимые количества примесей, суммарно до 3.5-5.6 мас.% (табл. 6.3.9). Из них главными являются алюминий (1.7-3.4 Al₂O₃) и железо (0.2-1.3 мас.% FeO). В меньших количествах регулярно присутствуют (в мас.%): K₂O (до 0.7), Na₂O (0.3-0.5), MgO (до 0.4) и TiO₂ (до 0.4).

Железистые шпинелиды по составу относятся к промежуточным соединениям ряда магнетит-ульвошпинель с заметными количествами глинозема (4.2-13.3 мас.% Al₂O₃) и могут быть классифицированы как глиноземистые титаномагнетиты (табл. 6.3.10, рис. 6.3.8). Минерал

содержит 0.4-0.6 мас. % MnO и 0.7-1.2 мас.% CaO. Для ильменита характерно регулярное присутствие (в мас. %): MgO до 3.2, Al₂O₃ до 2.4, MnO до 0.9, и SiO₂ до 0.4 (табл. 6.3.10, рис. 6.3.8).

Таблица 6.3.1. Макроэлементный состав (в мас.%) глинистого осадка (протолита) и продуктов их обжига в горящем факеле (плавленые породы). Грязевый вулкан Карабетова гора, извержение 6 мая 2000 года

Тип породы	Осадки	Пирогенные породы								
Образец	08-12-13	KG-3	KG-4	08-12-1	08-12-5	08-12-10	08-12-12			
Цвет породы		черный	черный	черный	бурый	бурый	черно-бурый			
SiO ₂	60.29	62.89	63.45	62.62	62.73	62.70	63.08			
TiO ₂	0.78	0.95	0.98	0.97	0.96	0.98	0.97			
Al_2O_3	12.70	18.15	18.45	18.80	18.15	18.80	19.20			
Fe ₂ O ₃	2.13	1.93	1.99	1.44	6.58	7.73	3.63			
FeO	4.08	6.55	6.60	6.68	2.75	1.24	4.83			
MnO	0.09	0.11	0.11	0.10	0.11	0.10	0.09			
MgO	1.80	2.42	2.35	2.49	2.38	2.33	2.29			
CaO	1.86	1.50	1.30	2.10	1.20	1.30	1.20			
Na ₂ O	2.98	1.52	1.41	0.94	0.99	1.28	1.35			
K ₂ O	1.79	2.84	2.79	2.72	2.81	2.78	2.75			
P_2O_5	0.16	0.19	0.14	0.17	0.14	0.13	0.14			
H_2O^-	1.00	0.09	0.11	0.12	0.21	0.13	0.09			
ΠΠΠ	5.24	0.28	0.20	0.64	0.89	0.52	0.43			
CO_2	4.65	0.11	0.11	0.22	0.11	0.11	0.11			
S _{общ.}	< 0.05	0.10	0.06	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05			
Сумма	99.55	99.63	100.05	100.01	100.01	100.13	100.16			
FeO/Fe ₂ O ₃	1.92	3.39	3.31	4.63	0.42	0.16	1.33			
Объект	Гр. вулк. Шихзарли	Гр. вулк. Карабетова Гора	Гр. ву	лк. Алтын-	Эмель	Мест. Тенгиз*				
---------------	-----------------------	---------------------------------	-----------------	--	-----------------	------------------	--	--		
Образец	Ш3-2	08-12-13	A-10-14- (1)	A-10-14- (2)	A-10-14- (3)					
Тип породы	глинист	ые осадки	аркозов	аркозовые пески с соляной пропиткой						
иллит-	29	37	-	-	-	•				
смектит										
слюда	14	15	1	1	-	-				
хлорит	7	15	3	3	2					
кварц	25	16	11	25	6	•				
плагиоклаз	10	6	12	19	9	•				
кпш	4	-	-	7	-	-				
кальцит	3	3	3	7	3	٠				
доломит	4	-	-	1	-	-				
гипс	-	4	-	-	-					
пирит	4	4	-	-	-	-				
галит	-	-	2	2	3					
трона	-	-	18	10	21	-				
буркеит	-	-	45	20	50	-				
тенардит	-	-	5	5	6	-				

Таблица 6.3.2. Минеральные ассоциации осадочных пород из выбросов грязевых вулканов Керченско-Таманской, Каспийской и Илийской провинций (данные рентгенофазового анализа, в мас. %). Осадки являются протолитом пирогенных пород, возникших при огненных извержениях

*литературные данные [Потапов и др., 1994]. ● – основная фаза; □ – второстепенная фаза; прочерк – фаза отстутствует.

Образец	KG-3	KG-4	08-12-1	08-12-5	08-12-5	08-12-10	08-12-12
Порода	П	П	П	П	КЛ	П	П
Стекло	74	70	73	71	74	80	76
Плагиоклаз	5	5	4	4	2	1	2
Кордиерит	3	1	2	-	-	-	Ť
Клинопироксен	3	-	-	-	-	-	-
Кристобалит	<1	-	1	1	-	<1	2
Тридимит	Ť	-	+	-	-	-	Ť
Муллит	-	-	-	-	-	Ť	-
Ті-магнетит	9	11	9	7	3	2	9
Ильменит	Ť	-	-	-	-	-	-
Гематит	-	-	-	2	5	8	2
Пирит*	÷	-	-	-	-	-	-
Кварц*	6	13	11	16	16	10	9

Таблица 6.3.3. Минеральные ассоциации оплавленных и прокаленных пород, возникших при термическом преобразовании глинистых осадков в горящем факеле (грязевый вулкан Карабетова Гора, извержение 6 мая 2000 г.)

п – паралава; кл – клинкер; † – единичные находки минералов, диагностированных посредством СЭМ; * – минералы обломочной фракции; прочерк – фаза отстутствует. Использованы данные рентгенофазового анализа (в мас. %) и СЭМ.

Таблица 6.3.4. Минеральные ассоциации, диагностированные в валовой пробе плавленой породы (образец KG-3) и в пределах локальных участках образца (рис. 6.3.4) (грязевый вулкан Карабетова Гора, извержение 6 мая 2000 г.)

Фаза	Валовая	Локальная область				
	проба	1	2	3	4	
Стекло	74					
Плагиоклаз	5			-	-	
Кордиерит	3	-	-			
Клинопироксен	3					
Кристобалит	<1	-	-	-	-	
Тридимит	†		-			
Ті-магнетит	9					
Ильменит	†	-	-		-	
Кварц*	6					

† – единичные находки минералов, выполненные посредством СЭМ; □ – данные РСМА; * – минералы обломочной фракции; прочерк – фаза отстутствует. Фазы диагностированы посредством рентгенофазового (в мас. %), СЭМ и РСМА анализов.

Таблица 6.3.5. Представительные анализы (в мас. %) стекол из метапелитовых плавленых пород, возникших при огненном извержении грязевого вулкана Карабетова Гора, 6 мая 2000 года

	Интерстиции между новообразованными кристаллическими фазами										нед зе	Контакт с недоплавленными зернами кварца	
Участок	1	1	1	3	3	3	3	3	3	3	1	3	3
SiO ₂	68.85	61.54	62.67	72.98	72.41	73.72	72.09	75.66	61.85	64.36	80.31	84.45	86.27
TiO ₂	0.87	0.32	0.54	0.04	0.43	0.43	0.51	0.82	0.25	0.20	0.51	0.79	0.38
Al_2O_3	15.57	23.18	21.00	15.71	15.77	14.88	16.37	14.13	22.80	21.41	10.45	7.90	8.72
FeO	5.03	5.25	6.10	2.85	2.88	2.60	3.27	2.26	4.21	3.92	3.63	1.39	2.22
MnO	0.07	0.09	0.11	0.07	0.07	0.07	0.09	< 0.06	0.12	0.09	< 0.06	< 0.06	< 0.06
MgO	0.85	0.27	0.55	1.07	1.56	1.36	1.00	0.84	1.42	0.28	0.19	0.71	0.28
CaO	1.44	5.30	4.06	0.51	0.42	0.45	0.63	0.52	6.23	7.17	1.96	0.22	1.88
Na ₂ O	2.46	0.61	0.79	1.42	1.21	1.21	1.22	1.08	0.61	0.51	0.34	1.07	0.30
K ₂ O	3.66	3.14	3.47	4.69	4.55	4.85	4.50	4.65	2.55	2.65	0.18	2.93	0.09
P_2O_5	0.10	0.26	0.34	0.04	< 0.02	0.07	0.03	0.03	0.08	0.04	0.51	0.07	0.06
Сумма	98.90	99.96	99.62	99.38	99.31	99.63	99.70	100.00	100.11	100.64	98.09	99.51	100.19

Расположение областей 1 и 3 показано на рис. 6.3.4.

Таблица 6.3.6. Представительные анализы (мас.%) пироксена из метапелитовых плавленых пород возникших при огненном извержении грязевого вулкана Карабетова Гора, 6 мая 2000 года

анализ	3-56	3-57	3-58	3-59	3-60	3-74	3-67	3-68	3-69
							центр	край	край
SiO ₂	51.31	50.70	50.16	51.34	51.76	51.00	51.70	51.28	50.84
TiO ₂	0.31	0.32	0.30	0.28	0.20	0.40	0.38	0.33	0.38
Al_2O_3	4.00	3.89	6.37	8.24	1.85	1.93	2.38	2.08	1.23
FeO	18.15	18.86	18.70	16.94	19.68	22.28	10.60	24.27	24.78
MnO	7.40	6.83	6.52	5.85	5.92	0.33	5.33	5.05	5.03
MgO	14.78	16.13	12.39	11.86	17.53	17.56	11.90	11.07	12.27
CaO	4.52	3.58	5.62	5.37	3.55	7.02	17.67	6.23	5.70
Na ₂ O	0.16	0.08	0.18	0.50	0.09	< 0.06	0.16	0.18	< 0.06
K_2O	0.04	< 0.03	< 0.03	0.09	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03
P_2O_5	< 0.02	< 0.02	0.03	< 0.02	< 0.02	0.03	< 0.02	< 0.02	< 0.02
Сумма	100.66	100.40	100.29	100.46	100.60	100.59	100.13	100.50	100.23
	Расчет ф	ормулы на	а 6 атомов	кислорода	ı, ф.e.				
Si	1.940	1.922	1.906	1.916	1.958	1.928	1.958	1.989	1.983
Ti	0.009	0.009	0.009	0.008	0.006	0.011	0.011	0.010	0.011
Al	0.178	0.174	0.285	0.363	0.082	0.086	0.106	0.095	0.057
Fe	0.574	0.598	0.594	0.529	0.623	0.704	0.336	0.787	0.808
Mn	0.237	0.219	0.210	0.185	0.190	0.011	0.171	0.166	0.166
Mg	0.833	0.911	0.702	0.660	0.988	0.990	0.672	0.640	0.713
Ca	0.183	0.145	0.229	0.215	0.144	0.284	0.717	0.259	0.238
Na	0.011	0.006	0.013	0.036	0.006	0.000	0.012	0.013	0.000
K	0.002	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Р	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Сумма	3.968	3.985	3.948	3.915	3.997	4.015	3.983	3.959	3.977
	Миналы	, мол.%							
$Mg_2Si_2O_6$	52.38	55.08	46.03	47.02	56.32	50.03	38.96	37.96	40.54
$Ca_2Si_2O_6$	11.52	8.78	15.01	15.29	8.20	14.37	41.58	15.35	13.53
$Fe_2Si_2O_6$	36.10	36.14	38.96	37.69	35.48	35.60	19.47	46.68	45.93
X _{Fe} , %	49.34	47.28	53.39	51.96	45.12	41.94	42.99	59.82	57.73

Данные рентгеноспектрального микроанализа. $X_{Fe} = (Fe+Mn)/(Fe+Mn+Mg)*100\%$.

Таблица 6.3.7. Представительные анализы (мас.%) плагиоклаза из плавленых пород – продуктов обжига пелитовых осадков в горящем факеле при извержении грязевого вулкана Карабетова Гора, 6 мая 2000 года

		_	_						
анализ	1	2	3	4	5	6			
SiO_2	61.97	53.94	54.18	51.50	55.29	50.81			
TiO ₂	0.26	0.11	0.14	0.09	0.20	0.04			
Al_2O_3	23.43	28.96	28.96	30.33	26.86	30.31			
FeO	0.89	0.45	0.47	1.40	1.21	1.31			
MnO	0.21	0.18	0.16	0.14	0.08	< 0.06			
CaO	7.36	11.73	11.79	15.04	13.22	14.84			
Na ₂ O	4.01	4.05	3.98	0.92	2.65	2.56			
K ₂ O	1.59	0.33	0.34	0.08	0.17	0.15			
P_2O_5	0.05	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.05	< 0.02			
Сумма	99.77	99.74	100.01	99.50	99.71	100.07			
	Расчет формулы на 8 атомов кислорода, ф.е.								
Si	2.761	2.445	2.449	2.353	2.508	2.324			
Ti	0.009	0.004	0.005	0.003	0.007	0.001			
Al	1.230	1.547	1.543	1.633	1.436	1.634			
Fe	0.033	0.017	0.018	0.054	0.046	0.050			
Mn	0.008	0.007	0.006	0.005	0.003	0.000			
Ca	0.351	0.570	0.571	0.736	0.643	0.727			
Na	0.347	0.356	0.349	0.081	0.233	0.227			
Κ	0.090	0.019	0.020	0.004	0.010	0.009			
Р	0.002	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000			
Сумма	4.831	4.965	4.959	4.870	4.886	4.972			
-	Миналы	, мол.%							
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	44.55	60.29	60.79	89.56	72.58	75.56			
NaAlSi ₃ O ₈	43.99	37.69	37.12	9.91	26.29	23.55			
KAlSi ₃ O ₈	11.47	2.02	2.09	0.53	1.14	0.89			

Данные рентгеноспектрального микроанализа. Содержание MgO <0.05 мас.%.

Анализ	3-39	3-43	3-54	3-55	Среднее n=14	S	Мин	Макс
SiO ₂	49.77	50.40	48.98	49.94	50.81	1.26	48.98	50.40
TiO ₂	0.16	0.18	0.18	0.17	0.19	0.06	0.11	0.33
Al_2O_3	32.79	32.48	32.53	32.59	31.67	0.97	29.35	32.79
FeO	7.16	6.73	9.44	10.28	7.63	1.05	6.47	10.28
MnO	0.12	0.12	0.15	0.17	0.13	0.02	0.11	0.17
MgO	10.13	10.07	8.34	6.96	9.33	0.91	6.96	10.41
CaO	0.06	0.05	0.07	0.09	0.09	0.04	0.05	0.19
Na ₂ O	0.07	0.06	0.06	0.12	0.07	0.03	< 0.06	0.12
K ₂ O	0.20	0.26	0.20	0.24	0.27	0.08	0.16	0.49
P_2O_5	0.04	0.05	0.18	0.13	0.08	0.05	< 0.02	0.18
Сумма	100.51	100.41	100.13	100.68	100.28	0.43	99.27	100.91
	Расчет	формулы	на 18 атс	мов кисло	рода, ф.е.			
Si	4.996	5.051	4.986	5.064	5.115	0.107	4.986	5.420
Ti	0.012	0.013	0.014	0.013	0.014	0.005	0.008	0.025
Al	3.880	3.837	3.903	3.895	3.758	0.125	3.447	3.903
Fe	0.601	0.564	0.803	0.872	0.643	0.091	0.544	0.872
Mn	0.010	0.011	0.013	0.014	0.011	0.002	0.009	0.014
Mg	1.516	1.505	1.265	1.052	1.400	0.135	1.052	1.560
Ca	0.007	0.006	0.008	0.010	0.010	0.005	0.005	0.020
Na	0.013	0.009	0.011	0.023	0.014	0.005	0.000	0.023
Κ	0.026	0.034	0.026	0.031	0.034	0.011	0.021	0.063
Р	0.004	0.004	0.016	0.011	0.007	0.004	0.000	0.016
Сумма	11.066	11.033	11.045	10.986	11.006	0.054	10.840	11.066
	Миналн	ы, мол.%						
$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	71.27	72.35	60.76	54.28	68.05	54.28	73.77	5.12
Fe ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	28.25	27.14	38.60	44.98	31.39	25.70	44.98	5.06
$Mn_2Al_4Si_5O_{18}$	0.47	0.51	0.63	0.74	0.56	0.45	0.74	0.09
X _{Fe} , %	28.73	27.65	39.24	45.72	31.95	5.12	26.23	45.72

Таблица 6.3.8. Представительные анализы (мас.%) кордиерита из плавленых пород – продуктов обжига пелитовых осадков в горящем факеле при извержении грязевого вулкана Карабетова Гора, 6 мая 2000 года

Данные рентгеноспектрального микроанализа. n – число анализов; S – стандартное отклонение; мин – минимальное содержание; макс – максимальное содержание.

 $X_{Fe} = (Fe+Mn)/(Fe+Mn+Mg)*100\%$.

Таблица 6.3.9. Представительные анализы (мас.%) тридимита из плавленых пород – продуктов обжига пелитовых осадков в горящем факеле при извержении грязевого вулкана Карабетова Гора, 6 мая 2000 года

анализ	3-2	3-3	3-6	3-35	3-47	3-73
SiO ₂	94.20	95.55	95.94	96.46	94.35	94.25
TiO ₂	0.24	0.45	0.12	0.30	0.41	0.22
Al_2O_3	2.66	1.79	2.32	1.91	2.32	3.43
FeO	1.25	0.31	0.82	0.39	1.33	0.24
MgO	0.11	0.05	0.40	0.25	0.27	0.05
CaO	0.32	0.60	0.09	0.12	0.18	1.21
Na ₂ O	0.28	0.30	0.30	0.31	0.37	0.51
K_2O	0.66	0.29	0.10	0.16	0.05	< 0.03
P_2O_5	0.08	0.05	0.10	0.03	< 0.02	< 0.02
Сумма	99.80	99.38	100.19	99.93	99.28	99.90
	Расчет ф	ормулы і	на 2 атома	кислоро,	да, ф.е.	
Si	0.962	0.973	0.969	0.974	0.965	0.957
Ti	0.002	0.003	0.001	0.002	0.003	0.002
Al	0.032	0.021	0.028	0.023	0.028	0.041
Fe	0.011	0.003	0.007	0.003	0.011	0.002
Mg	0.002	0.001	0.006	0.004	0.004	0.001
Ca	0.003	0.007	0.001	0.001	0.002	0.013
Na	0.006	0.006	0.006	0.006	0.007	0.010
Κ	0.009	0.004	0.001	0.002	0.001	0.000
Р	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Сумма	1.026	1.017	1.019	1.016	1.022	1.026

Данные рентгеноспектрального микроанализа. Содержание MnO <0.06 мас.%.

Минерал	Глинозем	истый титан	юмагнетит	Ильменит
Анализ	3-50	3-77	3-79	3-27
SiO ₂	0.50	0.45	0.42	0.45
TiO_2	12.12	11.00	12.69	48.56
Al_2O_3	13.29	5.50	4.18	2.43
FeO*	41.77	38.62	40.47	43.55
Fe ₂ O ₃ *	28.22	41.54	38.03	—
MnO	0.57	0.38	0.38	0.87
MgO	0.66	2.00	1.01	3.15
CaO	1.19	0.67	0.95	0.09
Сумма	98.31	100.16	98.14	99.10
	Расчет ф	ормулы на 3 ка	тиона, ф.е.	
Si	0.018	0.016	0.016	_
Ti	0.325	0.300	0.357	—
Al	0.558	0.235	0.184	—
Fe ³⁺	0.757	1.133	1.070	—
Fe ²⁺	1.245	1.170	1.266	—
Mn	0.017	0.012	0.012	—
Mg	0.035	0.108	0.056	—
Ca	0.045	0.026	0.038	—
	Миналы, мо	ол.%		
Fe ₂ SiO ₄	1.78	1.63	1.57	—
Fe ₂ TiO ₄	32.47	29.98	35.68	_
FeFe ₂ O ₄	37.84	55.64	53.52	—
FeAl ₂ O ₄	19.58	0.00	0.22	—
$MnAl_2O_4$	5.33	3.25	4.24	—
MgAl ₂ O ₄	2.99	9.33	4.76	—
MgCr ₂ O ₄	0.00	0.00	0.00	_

Таблица 6.3.10. Представительные анализы (мас.%) железистых шпинелидов и ильменита из плавленых пород – продуктов обжига пелитовых осадков в горящем факеле при извержении грязевого вулкана Карабетова Гора, 6 мая 2000 года

Данные рентгеноспектрального микроанализа. * -содержания FeO и Fe₂O₃ рассчитаны по стехиометрии



Рисунок 6.3.4. Конфигурация и характер распределения пор в сечении образца оплавленных пелитовых осадков (KG-3). Грязевый вулкан Карабетова Гора

1-3 – области развития крупных новообразованных кристаллитов в плавленой ошлакованной породе;

4 – область развития крупных новообразованных кристаллитов в прокаленное породах, претерпевшей преимущественно твердофазовые термические преобразования.

PI+GI Срх 40 µm PI+GI Срх Crc **Fi-Mag** 40 µm 40 µm Cpx+Gl Crd Crd

Рисунок 6.3.5. Морфология минералов и облик стекла из оплавленных в факеле фрагментов пелитовых осадков. Грязевый вулкан Карабетова Гора.

40 µm

А – Высокопористая оплавленная порода.

40 µm

Б – Области сосредоточения зеленых желто-зеленых кристаллов клинопироксена в темно-буром и бесцветном стекле с обильными кристаллитами плагиоклаза.

В – Стяжение из относительно крупных кристаллов титаномагнетита и желто-зеленых кристаллов клинопироксена, погруженных в матрицу из стекла с кристаллитами плагиоклаза.

Г, Д, Е – Локальные микрообъемы породы, содержащие скопления бледно-серо-фиолетовых индивидов кордиерита и участки бурого стекла с кристаллитами клинпироксена. Кордиерит образует изометричные индивиды и короткопризматические кристаллы псевдогексагонального габитуса.

Проходящий поляризованный свет, николи параллельны. Crd = кордиерит, Cpx = клинопироксен, Gl = стекло, Pl = плагиоклаз, Qz = кварц, Ti-Mag = титаномагнетит.



Рисунок 6.3.6. Текстурные особенности плавленых пород, возникших при закалке алюмосиликатного расплава на поверхности оплавленных пелитовых глыб, и морфология слагающих их новообразованных минералов. Грязевый вулкан Карабетова Гора.

А – Закрытая пористость ошлакованных пород из внешней зоны оплавленной глыбы.

Б, В – Агрегат новообразованного кордиерита, тридимита и рудных фаз, ассоциирующих с неассимилированными зернами детритового кварца. Появление кордиерита маркирует локальные участки раскристаллизации высокоглиноземистый расплава, обогащенного железом и магнием.

Г, Д, Е – Участки раскристаллизации высокоглиноземистого расплава, сложенные клинопироксен–плагиоклазовым агрегатом. Новообразованные индивиды обладают морфологией закалочных фаз – скелеты и футляры клинопироксена и Ті-магнетита, футляры и дендриты плагиоклаза. Крупные кристаллы клинопироксена демонстрируют зональность. В стекле сохраняются неусвоенные кварцевые зерна.

А, Г, Д, Е – (область 1 на рис. 6.3.4); Б, В – (область 3 на рис. 6.3.4). Изображение в обратнорассеянных электронах. Crd = кордиерит, Cpx = клинопироксен, Gl = стекло, Ilm = ильменит, Pl = плагиоклаз, Qz = кварц, Ti-Mag = титаномагнетит, Trd = тридимит.



Рисунок 6.3.7. Морфология рудных фаз, обильных в локальных участках раскристаллизации обогащенного железом высокоглиноземистого расплава на поверхности оплавленных глыб. Грязевый вулкан Карабетова Гора.

А, Б, В – Скопления индивидов новообразованного титаномагнетита, клинопироксена и плагиоклаза, слагающие каймы вокруг газовых пузырей.

Г, Д – Крупное стяжение скелетных скелетных индивидов магнетита и магнезиоферрита, обрамленное пластинчатыми кристаллитами клинопироксена. Новообразованные фазы погружены в кислое стекло.

Е: Обильные индивиды аутигенного пирита и обломочного кварца в прокаленных породах, претерпевших преимущественно твердофазовые термические преобразования. Новообразованные рудные фазы не обнаружены.

А-Д – область 2 на рис. 6.3.4; Е – область 4 на рис. 6.3.4. Изображение в обратнорассеянных электронах. Срх = клинопироксен, Gl = стекло, Pl = плагиоклаз, Qz = кварц, Ti-Mag = титаномагнетит.



Рисунок 6.3.8. Составы новообразованных ильменитов (круги) и титаномагнетитов (квадраты) из пирогенных пород в координатах Fe₂O₃-TiO₂-FeO (мас. %). Пирогенные породы возникли в ходе огненных извержений грязевых вулканов Керченско-Таманской и Каспийской провинций. Данные рентгеноспектрального микроанализа.

6.3.4. Термический режим обжига пелитовых осадков в газовом факеле

Изучение оплавленной сопочной брекчии из продуктов извержения грязевого вулкана Карабетова Гора впервые позволило установить, как петрогенетические особенности отличают породы, претерпевшие обжиг в газовом факеле. Валовое плавление обезвоженного пелитового протолита имело место только на поверхности глыб (в зоне мощностью не более 3-5 мм) и иногда сопровождалось появлением структур течения. Очаги плавления метаглинистого материала прослеживаются на глубину до 1.5 см. В таких участках был диагностирован кристобалит. Распространение этого минерала позволяет оценить глубину шокового прогрева глинистой глыбы. Уместно отметить, что в метапелитовых пирогенных породах, возникших в ходе угольных пожаров при T < 1250°C, кристобалит рассматривается как метастабильная фаза [Cosca et al, 1989; Сокол и др., 2005]. Однако, в продуктах факельного обжига пелитовых осадков (при T > 1400°C) мы имеем веские основания говорить о его образовании в поле собственной стабильности.

Следы ультравысокотемпературного воздействия исчезают уже на глубине 2 см от поверхности глыб, где термически преобразованная порода не несет признаков плавления, сохраняет текстурный рисунок исходной сопочной брекчии, будучи преимущественно аморфизованной. Сохранность обломков кварца и полевых шпатов указывает на то, что температура ее прогрева не превышала 870°С. В этой зоне главными высокотемпературными процессами были твердофазовое спекание и перекристаллизация материала аморфизованных слоистых силикатов. Таким образом, на глубине до 2 СМ от поверхности ультравысокотемпературный импульс создает в породе-мишени высокий термический градиент (не менее 250°С/см), который, вероятнее всего, изменялся нелинейно. Появление железистых шпинелидов в ассоциации с железистыми пироксеном и кордиеритом в оплавленной внешней зоне и сохранность аутигенного пирита на глубине 2.5 см также выявляет и резкие градиенты редок-условий.

Отличительной особенностью термически преобразованных продуктов извержения грязевого вулкана Карабетова Гора является их высокая гетерогенность. Даже в участках полного плавления она проявляется в пределах микрообластей размером 0.3x0.3 мм. Основными ее показателями являются различия фазового состава смежных областей и широкий разброс составов новообразованных силикатов и стекол. Наряду с микрогетерогенностью стекол на это также указывают и типичная закалочная морфология новообразованных фаз (кристаллитов), новообразованных погруженных В стекло, а также мозаичное распределение высокотемпературных фаз. Высокая вязкость сухих силикатных выплавок ($\log_{10} = 2.3 - 2.0$ [η Pa·s]; T=1400°C) препятствовала кристаллизации минеральных фаз. Как следствие, общее количество

высокотемпературных минералов в паралавах Карабетовой Горы невелико (10-21 % в сумме) в сравнении со стеклом (70-80 %) и сопоставимо с количеством неусвоенных детритовых зерен кварца (6-16 %). Можно заключить, что в режиме обжига в горящем факеле каждый микрообъем породы плавился индивидуально при резком перегреве относительно равновесных условий плавления. Порода, обожженная в факеле, по сути, является «слепком» или псевдоморфозой, запечатлевшей микрофлуктуации состава протолита. Унификация составов пирогенных расплавов не достигалась в силу совместного действия двух факторов – высокой вязкости сухих силикатных выплавок и краткости термического воздействия.

Точно оценить длительность контакта породы с горящим метановым факелом не представляется возможным. Однако можно обосновать выбор граничных условий для таких оценок. Глыба находилась в газовом факеле от момента взрыва и воспламенения метановой струи до момента своего падения на землю, вероятно, первые секунд (но не более нескольких десятков секунд). Охлаждение внешней корки должно было происходить в режиме закалки на воздухе, что соответствует режиму термоудара [Chawla, 2003; Hetnarski, 2014]. Тогда как охлаждение внутренних частей глыбы под внешним теплоизолирующим слоем могло длиться несколько часов. В технологических схемах такой режим предполагает прогрев материалов со скоростью до 103° K/сек. Отсутствие следов хрупких деформаций в изученных нами образцах, их валовое плавление в приповерхностном слое и очаговое – на глубине до 1.5 см указывают на то, что реальная скорость подъема температуры при обжиге глыбы в газовом факеле была еще выше. Появление в плавленых породах кристобалита указывает на прогрев пород протолита до температур, превышающих технологические параметры термоудара (T_{max} = 1100-1200°C).

Ярко-выраженная фазовая и текстурная гетерогенность паралав Карабетовой Горы указывает на неравновесность системы. Поэтому при реконструкции режима их прогрева и закалки следует с осторожностью использовать прямые аналогии с экспериментально изученными петрологическими или технологическими (главным образом, керамическими) системами. Более корректным в данном случае представляются оценки, основанные на характеристиках горящего топлива. Яркое белое свечение пламени, сопровождавшее извержение Карабетовой Горы в 2006 году, появляется при температуре не ниже 1400°С. Выполненное нами математическое моделирование (см. п. 6.2.5) дает оценку температуры в ядре факела – 1450-1540°С. Максимальная температура горения метана в воздухе (1500-1800°С) [Knorre et al., 1968] может быть использована как верхний предел температуры.

6.3.5. Теплофизическая модель

Для моделирования гигантского короткоживущего факела (300–400 м высотой), возникшего в ходе извержения 6 мая 2000 г. грязевого вулкана Карабетова Гора, были использованы следующие граничные условия: горючий газ (CH₄ – 100%) истекает в атмосферу из подводящего канала диаметром 4 м. Точка выхода пламени располагается на поверхности земли. Температура газа и окружающей среды составляет 25°C; температура грунта на глубине 30 м равна 5°C. Зона высокотемпературного прогрева пород (T > 500°C) вокруг подводящего канала отсутствует.

При выполнении расчетов варьировался расход и состав горючего газа. Было установлено, что присутствие в газовой смеси CO_2 в количестве до 10 об. % не оказывает значимого влияния на результаты моделирования. Вариант расчета с расходом метана 250 кг/с максимально приближен к реальным параметрам факела. При скорости выхода смеси, превышающей скорость распространения пламени, происходит отрыв фронта пламени от среза сопла и его подвешивание на некоторой высоте. В рассмотренном случае при дебите струи 250 кг/с факел отрывается от дневной поверхности на высоту до 10 м. Область высоких температур факела (~1400°C) располагается на высоте 75-250 м. Вследствие этого основной тепловой поток на поверхность земли обеспечивается за счет радиационного механизма теплопередачи и существенно снижается. Согласно расчетам, максимальная плотность радиационного потока на поверхность достигала 16,7 кВт/м², а максимум температуры на поверхности земли непосредственно под факелом не превышал 280°C. Это объясняет отсутствие термогенного ореола вокруг подводящего канала грязевого вулкана Карабетова Гора (рис. 6.3.9, табл. 6.2.7).

Отсутствие свидетельств очевидцев не позволило оценить реальное время существования горящего факела в ходе извержения 6 мая 2000 г. Поэтому в расчетах было использована средняя длительность существования метанового факела соответствующих геометрических параметров, которая составляет около 15 минут (рис. 6.1.3). Рассчитанный объем газа, сгоревшего в этом факеле, составил 346500 м³ (225 тонн) холодного газа (нормальные условия) или ~ 2000000 м³ (при Т газа в центральной части факела 1550°С).



Рисунок 6.3.9. Математическая модель прямолинейного вертикального гигантского (300-400 м) метанового факела (извержение грязевого вулкана Карабетова Гора, Тамань, 6 мая 2000 года). А – изоповерхности температуры факела.

- Б поле температуры в центральном вертикальном сечении факела (°С).
- В поле температуры на поверхности земли (°С).
- Г поле температуры в разрезе грунта глубиной 30 м (°С).

340

6.4. Плавление пелитового субстрата в высокоградиентном тепловом поле, созданном единичным стационарным заглубленным метановым факелом (грязевый вулкан Шихзарли)

6.4.1. Сценарий извержения грязевого вулкана Шихзарли 13 марта 2011 года

В ходе извержения грязевого вулкана Шихзарли 13 марта 2011 года произошел мощный газовый выброс и последующее появлении трех очагов возгорания газа на основном эруптивном центре (рис. 6.4.1). На двух из них горели мелкие струи, затушенные последующими излияниями сопочной брекчии. На третьем очаге возник факел высотой 60 м, горевший на протяжении 30 минут (этап I) (рис. 6.4.2 A). Далее последовало падение дебита газовой струи, высота факела снизилась до 1.5 м и произошло частичное затягивание его в подводящий канал. Горение такого факела продолжалось 5 часов (этап II) (рис. 6.4.1 В, 6.4.2 Б). Объем сопочной брекчии, выброшенной в ходе данного извержения, оценивается в 14 тыс. м³, средняя мощность новообразованного покрова сопочной брекчии по периферии составила 0.8 м, площадь покрова – 1.7 га. В центральной части грязевулканической постройки образовались концентрические трещины шириной 40-50 см и глубиной 20 см. Во время проведения полевых работ (октябрь 2012 г.) на вулкане продолжалась слабая грифонно-сальзовая активность (рис. 6.4.1 Е-Ж).

6.4.2. Строение пирогенного комплекса

В ходе огненного извержения 13 марта 2011 года на грязевом вулкане Шихзарли в покрове сопочной брекчии возник высокоградиентный термический ореол (рис. 6.4.1 Г, 6.4.2, 6.4.3). На первом этапе извержения непосредственно под факелом (высотой 60 м, горевший на протяжении 30 минут) на поверхности сопочной брекчии вокруг подводящего канала образовался термический ореол округлой формы диаметром около 3 метров (рис. 6.4.3 А, 6.4.4 А). Ореол сложен светло-красными слабо-прокаленными породами, температура образования которых, согласно проведенным экспериментам, не превышала 350°С (см. раздел 6.4.5).

Подземная высокотемпературная часть термического ореола, сложенная плавлеными и прокаленными разностями пород, сформировалась на втором этапе извержения, когда дебит газовой струи упал и пламя было затянуто под землю в подводящий канал (рис. 6.4.3, 6.4.4 Б, В). Высокотемпературные породы обрамляют подводящий канал, имеют мощность 30 см и прослежены на глубину до 1,5 м. В пределах термического ореола зафиксирован непрерывный ряд пород, отвечающих различным степеням пирогенной трансформации осадков, начиная от неизмененной сопочной брекчии до продуктов ее валового плавления.

Б В A Г Термический ореол Д 6 10 M E Ж

Рисунок 6.4.1. Огненное извержение грязевого вулкана Шихзарли (13 марта 2011 года).

А, Б, В – Фотографии завершающей стадии огненного извержения грязевого вулкана Шихзарли 13 марта 2011 года (по данным новостных сайтов http://anspress.com/index.php?a=2&lng=ru&nid=90895 и www.fhn.gov.az).

Г – Поверхность сопочного покрова, сформировавшегося в ходе извержения 13 марта 2011 года. На поверхности покрова – активные грифоны и термический ореол, возникший в результате теплового воздействия горящего газового 60-метрового факела.

Д – Схема расположения фокусов горения (оранжевые точки) и новообразованной системы глубоких (более 1 м) трещин (пунктирные линии).

Е, Ж – Небольшие активные газирующие грифоны, изливающие воду и обводненную глинистую массу.

Валовое плавление обезвоженного пелитового протолита с образованием пористых шлакоподобных паралав черного цвета происходило только непосредственно на внутренней поверхности подводящего канала – в зоне мощностью не более 3 см. Температуры прогрева пород в этой зоне были не менее 1200°С (см. раздел 6.4.5). Далее, по мере удаления от подводящего канала, черные шлаковидные паралавы сменяются темно-красными и коричнево-красными прочными клинкерами, температура образования которых достигала 900-1050°С. Мощность зоны клинкеров не более 20 см. На расстоянии 5 см от подводящего канала текстурный рисунок первичной сопочной брекчии сохраняется даже в наиболее преобразованном образце. Это указывает на преимущественно твердофазовый характер термических изменений породы вне зоны ее прямого контакта с тепловым источником. Клинкеры сменяются слабопрокаленной сопочной брекчией с постепенным ее переходом к неизмененному глинистому осадку (рис. 6.4.3). Таким образом, градиент температуры, созданный горевшей под землей метановой струей, был чрезвычайно высок и варьировал от 100°С/см в зоне плавления до 30°С/см в зоне обжига глинистого осадка.



Рисунок 6.4.2. Схематичное изображение этапов огненного извержения грязевого вулкана Шихзарли 13 марта 2011 года.



Рисунок 6.4.3. Термический ореол, возникший при извержении грязевого вулкана Шихзарли 13 марта 2011 года.

А – Термический ореол на поверхности сопочной брекчии, возникший в результате теплового воздействия горящего газового 60-метрового факела. Эта часть ореола сложена светло-красными слабо-прокаленными породами.

Б – Клинкеры и паралавы, слагающие подземную часть ореола. Паралавы возникали только в непосредственном контакте с факелом на внутренней поверхности подводящего канала.

В, Г – Строение, распределение пирогенных пород и экспериментально определенные температуры их образования для поверхностной (Д) и подземной (Е) частей ореола.

Серым цветом обозначены неизмененные глины, оттенками оранжевого – клинкеры и прокаленные разности пород (увеличение интенсивности цвета соответствует увеличению степени термического воздействия, черным – паралавы).



Рисунок 6.4.4. Термический ореол, вскрытый раскопом. Грязевый вулкан Шихзарли. А: Наземная часть термического ореола, сложена светло-красными слабо-прокаленными породами. Глубокие трещины рассекают покров сопочной брекчии вблизи ореола. Б, В: Вскрытый раскопом подводящий канал, стенки которого сложены черными паралавами.

6.4.3. Минералого-геохимическая характеристика пирогенных пород

Сопочная брекчия и продукты ее обжига (слабо спеченные породы, клинкеры и паралавы) имеют сходный состав (мас.%): $54.03-60.49 \text{ SiO}_2$, $15.95-18.30 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $3.30-3.71 \text{ K}_2\text{O}$, 2.75-3.47 CaO, 3.00-3.43 MgO, $<0.81 \text{ TiO}_2$, $<0.20 \text{ P}_2\text{O}_5$ и <0.09 MnO (табл. 6.4.1, рис. 6.2.5). Концентрации натрия в сопочной брекчии и прокаленных и плавленых породах близки и составляют 1.43-1.66 мас.% Na₂O. Достаточно высокие для пирогенных пород содержания натрия объясняются краткостью высокотемпературного воздействия. Отношение FeO/Fe₂O₃ растет от 0.13 в слабопрокаленных породах до 0.89 в клинкере и достигает максимума (4.18) в паралавах. Широкий диапазон величин FeO/Fe₂O₃ отражает на значительные вариации редокс условий при обжиге пород по мере удаления от факела. Количество летучих компонентов (ППП, CO₂, H₂O, F, S) уменьшается закономерно со степенью прогрева пород. Так, количество ППП в сопочной брекчии составляет 5.53, в слабопрокаленной брекчии – 3.24, в клинкере – 0.99, а в паралаве – 0.77.

Концентрации большинства микроэлементов в протолите и в продуктах его обжига близки (в ppm): 296-373 Ва; 148-174 Zr; 155-167 Sr; 80-145 V, Cr, Ni, Zn, Rb; до 63 Cu; ~ 30 Y, ~ 15 Th; 0.5-1.5 Ge, U, Cs, Cd, Sn, Sb; Ga, Nb (табл. 6.4.1), Сопочная брекчия содержит значимые концентрации таких типичных для грязевулканических осадков элементов, как As (7.2 ppm), Br (6 ppm), I (1.3 ppm) и Se (1.7 ppm). В продуктах обжига сопочной брекчии концентрации этих элементов падают с увеличением степени термических преобразований осадка, достигая минимума (ниже предела обнаружения) в плавленых породах (паралавах). PAAS-

нормализованные спектры всех образцов подобны (рис. 6.4.5). Концентрации элементов переменной валентности (Cr, V, Ni, Cu и Zn), а также Rb, Ba, Th, U, Nb, Sr, P, Zr, Ti и Y во всех изученных типах пород с грязевого вулкана Шихзарли сопоставимы с таковыми в Постархейском сланце (PAAS) [Taylor, McLennan, 1985]. В целом, можно отметить близкое сходство макро- и микроэлементного состава глинистых выбросов и продуктах их обжига на вулкане Шихзарли с таковыми на таких крупных грязевых вулканах региона как Дашгиль, Локбатан и Боздаг-Гобу (табл. 6.4.1). Причиной такого однообразия является то, что выбросы подавляющего большинства грязевых вулканов региона состоят из монотонных глубоководных глинистых осадков Олигоцен-Нижне-миоценовой толщи [Ророv et al., 2004].

В пелитовом материале выбросов – протолите пирогенных пород вулкана Шихзарли диагностированы (в мас.%): иллит-смектит (~29), слюды (~14), хлорит (~7), кварц (~25), плагиоклаз (~10), калиевые полевые шпаты (~4), пирит (~4), доломит (~4) и кальцит (~3) (табл. 6.3.2). В слабопрокаленных породах, слагающих низкотемпературную наземную часть термического ореола, доминируют дегидратрованные и частично аморфизованые слоистые силикаты, сохраняется кальцит, при этом в результате окислительного разложения сидерита и пирита появляется гематит (табл. 6.4.2).

Клинкеры представляют собой массивные, иногда остеклованные, породы красного и красно-коричневого цвета, практически лишенные пор (рис. 6.4.6 В). Они содержат обильные частично расплавленные зерна детритовых плагиоклазов и кварца (50 µm –0.5 мм), окруженные кислым стеклом. Стекло насыщенно лейстами новообразованного клинопироксена и основного плагиоклаза. Присутствие кристобалита подтверждено рентгенофазовым анализом (табл. 6.4.2).

Паралавы представляю собой черно-коричневую/черную стекловатую породу. насыщенную округлыми, овальными и вытянутыми изолированными порами (размер от первых микрометров до миллиметров), занимающих до 10% общего объема (рис. 6.4.6 А-Б). В паралавах сохраняются недоплавленные зерна обломочного кварца и калиевого полевого шпата размером до 50 µm (табл. 6.4.2). Кристаллы новообразованных минералов (энстатит, клинопироксен ряда диопсид-геденбергит и основной плагиоклаз) заключены в кислом стекле, имеют размер 10-40 µm и обладают морфологией закалочных фаз (рис. 6.4.7). Клинопироксен ряда диопсидгеденбергит образует кристаллы с несовершенной огранкой (10-40 µm) и футлярные индивиды (2-5 µm). Его цвет в шлифах варьирует от серо-зеленого до бутылочно-зеленого. Это единственный новообразованный минерал, в крупных (40 µm) индивидах которого выявлена оптическая и химическая зональность (рис. 6.4.7 Е). Энстатит и основной плагиоклаз образуют мелкие тонкие лейсты размером до 5 μm, которые обычно инкрустируют стенки пор (рис. 6.4.7 В-Д). Новообразованные плагиоклазы также образуют так называемую "fingerprint texture" [Grapes, 2011] – ажурную оторочку вокруг недоплавленных детритовых зерен калиевых полевых

шпатов (рис. 6.4.7 A, Б). Тридимит и кристобалит были идентифицированы посредством рентгенофазового анализа. Ильменит является основной акцессорной фазой и образует эмульсию из мельчайших глобул (<2 µm) и неограненные индивиды (1-7 µm) (рис. 6.4.7 А,Г). Магнетит и фосфаты Са образуют единичные зерна. Представительные составы породообразующих минералов и стекол приведены в табл. 6.4.3.

Составы клинопироксенов соответствуют глиноземистым промежуточным членам ряда диопсид-геденбергит ($X_{Fe} = 31-78\%$) (рис. 6.2.8). Зональность проявлена только в крупных кристаллах геденбергита: магнезиальные ядра ($X_{Fe} = 53-56\%$) окружены железистыми каймами ($X_{Fe} = 75-78\%$). Мелкие кристаллы клинопироксена отвечают диопсиду ($X_{Fe} = 31-40\%$). Основные примеси (в мас. %): 1.58–4.0 Al₂O₃, 0.49–1.20 MnO, 0.39–0.94 TiO₂, и до 0.18 K₂O.

Ортопироксен по составу относится к глиноземистому энстатиту ($X_{Fe} = 38-43\%$) (рис. 6.2.8). Минерал содержит 24.5-26.2 мас.% FeO и 17.0-19.0 мас.% MgO; концентрация Al₂O₃ достигает 6.2–7.6 мас.%. Основные примеси (в мас. %): до 1.0 CaO, 0.5–0.6 TiO₂, 0.4–0.5 MnO.

Составы плагиоклаза (An₆₁₋₉₆Ab₄₋₃₁Or_{0.7-8}) варьируют от лабрадора до анортита (рис. 6.2.9). Подобно большинству пирогенных плагиоклазов [Cosca et al., 1989; Grapes, 2011], они обогащены Fe (0.75-2.14 мас.% FeO) и содержат Mg (до 0.81 мас.% MgO).

Среди реликтов недоплавленных детритовых калиевых полевых шпатов преобладает К-Na разности (An₃₋₇Ab₁₃₋₁₈Or₈₄₋₈₆). Из значимых примесей они содержат только железо (0.15-0.34 мас.% FeO).

Ильменит содержит 44.63–53.51 мас. % TiO₂ и 40.15–44.72 мас.% FeO (рис. 6.3.8). Из примесей регулярно обнаруживаются MgO (2.02–5.20 мас.%), Al₂O₃ (0.38–2.59 мас.%), SiO₂ (0.34–4.92 мас.%) и Nb₂O₅ (0.51–0.62 мас.%).

Фосфаты Са содержат 37.06-43.82 мас.% СаО и 38.86-43.17 мас.% P_2O_5 . Фаза регулярно содержит (в мас. %): 0.91–1.15 Ce₂O₃, \leq 0.76 Nd₂O₃, \leq 0.41 ThO₂. В некоторых зернах были зафиксированы повышенные содержания Ce (8.5 мас.% Ce₂O₃), La (5.63 мас.% La₂O₃), Nd (2.12 мас.% Nd₂O₃).

Стекло по составу является кислым (66.43–70.66 мас.% SiO₂), умеренно глиноземистым (13.87–16.19 мас.% Al₂O₃), преимущественно калиевым (5.69–6.83 мас.% K₂O и 1.42–1.98 мас.% Na₂O) (рис. 6.2.5). Содержание прочих примесей (в мас.%): FeO (0.96-3.60) TiO₂ (0.48–0.86), CaO (1.09–2.80) и MgO (0.32–1.44). В тонких каймах стекла (до 5 μ m шириной) вокруг неусвоенных зерен кварца содержание SiO₂ достигает 90.10 мас.%. Суммы анализов стекол составляют 98.5-100%.

Таблица 6.4.1. Макро- и микроэлементный состав типичной сопочной брекчии и разнообразных продуктов ее обжига с грязевых вулканов Шихзарли, Дашгиль, Локбатан и Боздаг-Гобу (Азербайджан)

Объект		Шихзарли		Даг	ШГИЛЬ	Локбатан	Боздаг-Гобу		
Порода	Осадок	Спеченный осадок	Клинкер	Паралава	Осадок	Паралава	Паралава	Паралава	Клинкер
Образец	Shz-2	Shz-1	Shz-4	Shz-3	D-1	Dg-1	Lb-1	Bg-1	Bg-2
SiO ₂ , мас.%	54.03	58.16	59.80	60.49	51.40	61.33	60.54	58.94	59.38
TiO ₂	0.72	0.77	0.81	0.79	0.67	0.80	0.80	0.77	0.80
Al_2O_3	15.95	18.05	18.30	18.15	14.01	17.10	18.00	17.1	17.65
Fe_2O_3	3.15	6.23	4.09	1.42	5.78^{*}	1.64	1.47	1.04	6.90
FeO	3.29	0.76	3.65	5.93	н.а.	5.87	6.79	8.57	0.58
MnO	0.08	0.07	0.08	0.09	0.10	0.11	0.07	0.13	0.12
MgO	3.00	3.02	3.43	3.33	3.05	2.59	2.92	3.37	3.51
CaO	3.10	2.75	3.05	3.47	7.27	3.93	3.30	3.91	3.82
Na ₂ O	1.43	1.44	1.66	1.53	2.57	1.85	1.52	1.55	1.55
K_2O	3.30	3.59	3.71	3.64	2.43	3.07	3.47	3.49	3.70
P_2O_5	0.15	0.17	0.16	0.20	0.15	0.19	0.25	0.16	0.15
H_2O^-	1.74	1.03	0.45	0.41	н.а.	0.33	0.34	0.26	0.40
ΠΠΠ	5.53	3.24	0.99	0.77	11.86	0.58	0.51	0.78	1.72
CO_2	3.65	0.43	0.08	0.13	н.а.	0.18	0.18	нпо	нпо
F	0.07	0.07	НПО	нпо	н.а.	нпо	нпо	нпо	нпо
S общая	0.71	0.21	0.09	нпо	0.95	0.12	НПО	нпо	0.12
Сумма	99.36	99.83	100.35	100.35	100.33	99.69	100.16	100.07	100.4
FeO/Fe ₂ O ₃	1.04	0.12	0.89	4.18	_	3.58	4.62	8.24	0.08
V, ppm	88	104	107	99	н.а.	79	98	100	110
Cr	78	80	140	119	н.а.	114	134	138	157
Ni	80	84	114	71	80	108	106	135	97
Cu	50	54	63	40	50	66	60	54	51
Zn	130	124	122	94	106	94	112	110	132
Ga	16.9	18.7	19.1	14.6	13.5	15.9	17.5	15.5	17.4
Ge	1.7	1.2	нпо	1.3	1.8	1.02	нпо	4.35	1.09
Se	1.7	0.8	0.7	нпо	н.а.	нпо	нпо	нпо	нпо
Br	6.0	нпо	нпо	нпо	141	нпо	нпо	нпо	нпо
Rh	127	140	145	135	85	115	135	137	143
Sr.	155	159	167	166	337	234	197	183	191
V	26.0	26.9	28.2	28.8	21.1	254	29	26.1	25.7
1 7::	148	168	170	174	120	173	175	162	164
	140	108	170	174	120	175	175	102	104
ND	12.0	12.8	0.1	13.4	10.1	12	12.7	15	15.0
Mo	7.0	3.8	8.1	6.1	2.6	5.76	8.95	/.1	6.26
As	1.2	3.4	HIIO	HIIO	8.4	нпо	нпо	нпо	/.8
Pb	29.3	31.2	9.7	5.1	13.5	4.8	19.6	9.9	24.2
Th	11.4	13.7	11.3	14.1	6.9	13.2	12.2	11.9	12.4
U	1.3	2.2	2.8	2.5	нпо	2.3	2.2	0.7	1.0
Ag	нпо	нпо	нпо	нпо	н.а.	0.35	НПО	0.52	0.2
Cd	0.67	нпо	нпо	нпо	н.а.	0.27	0.2	0.45	нпо
Sn	2.51	2.07	0.47	1.14	н.а.	1.57	нпо	1.66	1.23
Sb	0.54	0.30	0.43	нпо	н.а.	0.62	нпо	0.71	0.35
Ι	1.29	0.82	0.33	нпо	н.а.	0.91	нпо	нпо	нпо
Cs	1.17	1.24	1.01	1.13	н.а.	0.88	1.16	1.15	1.09
Ba	296	373	334	334	н.а.	318	435	288	346

* все железо проанализировано как Fe₂O₃; нпо = ниже предела обнаружения; н.а. = не анализировалось.



Рисунок 6.4.5. РААЅ-нормализованные [Taylor, McLennan, 1985] мультиэлементные спектры неизмененного пелитового материала выбросов (1 – образец # Shz-2), обожженного осадка (2 – образец # Shz-1), клинкера (3 – образец # Shz-4) и паралавы (4 – образец # Shz-3). Грязевый вулкан Шихзарли, извержение 13 марта 2011 года.

Таблица 6.4.2. Минеральные ассоциации оплавленных и прокаленных пород, слагающих термический ореол на грязевом вулкане Шихзарли (извержение 13 марта 2011г.)

Образец	Shz-1	Shz-4	Shz-3
Порода	спеченный осадок	клинкер	паралава
Стекло	26	68	63
Плагиоклаз	8	11	18
Клинопироксен	-	4	8
Ортопироксен	-		3
Кристобалит	-	<1	<1
Тридимит	-	-	<1
Ті-магнетит	-	-	Ť
Ильменит	-	-	Ť
Гематит	2	4	-
Фосфаты REE	-	-	Ť
Калиевый полевой шпат*	2	3	Ť
Кальцит*	Ť	-	-
Слюды	35	-	-
Кварц*	26	13	8

† – единичные находки минералов, выполненные посредством СЭМ; * – минералы обломочной фракции; прочерк – фаза отстутствует. Использованы данные рентгенофазового анализа (в мас. %) и СЭМ.





Рисунок 6.4.6. Облик клинкеров и паралав, возникших по пелитовому протолиту. Грязевый вулкан Шихзарли.

А – Фрагмент паралавы, слагающей внутреннюю часть подводящего канала. 1 = зона непосредственного контакта со струей горящего газа; 2 = оплавленный фрагмент глинистого осадка, сохранивший исходные контуры; 3 = глинистый матрикс брекчии, испытавший частичное плавление.

Б – Обильные поры овальной и вытянутой формы в паралавах.

В – Клинкер с обильными реликтами зерен детритового кварца и плагиоклаза.

Gl = стекло, Pl = плагиоклаз, Qz = кварц





Рисунок 6.4.7. Облик паралав и морфология породообразующих минералов. Грязевый вулкан Шихзарли.

А, Б – Новообразованные плагиоклазы, образующие "fingerprint texture" вокруг недоплавленных детритовых зерен калиевых полевых шпатов. Сегрегации ильменита и лейсты клинопироксена в стекле.

В – Внутренняя поверхность вскрытой поры в стекловатом матриксе, инкрустированная лейстами новообразованного плагиоклаза и футлярными кристаллами диопсида.

Г – Частично расплавленное зерно детритового кварца, эмульсия ильменита и лейсты новообразованного плагиоклаза.

Д – Лейсты энстатита в кислом стекле.

Е – Зональные индивиды новообразованного клинопироксена ряда диопсид-геденбергит с магнезиальными ядрами (X_{Mg} = 45-48) и железистыми каймами (X_{Mg} = 23-26).

Afs = калиевый полевой шпат, Cpx = клинопироксен, En = энстатит, Gl = стекло, Ilm = ильменит, Pl = плагиоклаз, Qz = кварц.

Фаза	Анортит	Битовнит	Геден	бергит	Энстатит	Сте	кло	Ильменит
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	45.11	52.10	49.28	46.22	50.92	68.01	89.51	1.12
TiO ₂	< 0.03	0.35	0.67	1.05	0.63	0.68	0.42	51.16
Al_2O_3	33.56	25.64	1.58	3.55	6.63	15.74	5.12	0.50
FeO	0.66	1.41	16.37	21.28	23.46	3.60	1.30	40.15
MnO	< 0.06	0.07	0.85	1.20	0.44	< 0.06	< 0.06	0.75
MgO	0.09	0.81	7.56	3.57	17.36	1.44	0.65	5.20
CaO	18.44	13.36	23.16	22.82	0.95	2.80	0.31	0.10
Na ₂ O	0.77	2.12	< 0.06	0.08	< 0.06	1.51	0.39	< 0.06
K ₂ O	0.18	1.25	< 0.03	0.18	< 0.03	4.52	2.34	0.16
P_2O_5	45.11	52.10	0.06	0.05	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
Nd_2O_3	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	0.25
Сумма	99.23	97.39	99.52	100.00	100.39	98.46	100.04	99.39
Расчет форм	иулы на кол	ичество атом	ов кислор	оода				
ф.е.	8O	80	60	60	60			
Si	2.111	2.456	1.933	1.859	1.893	-	_	_
Ti	0.001	0.013	0.020	0.032	0.018	_	_	_
Al	1.851	1.425	0.073	0.168	0.291	_	_	_
Fe	0.026	0.056	0.537	0.716	0.729	_	_	_
Mn	0.002	0.003	0.028	0.041	0.014	_	_	_
Mg	0.006	0.057	0.442	0.214	0.962	-	_	_
Ca	0.925	0.675	0.974	0.983	0.038	-	_	_
Na	0.070	0.194	0.000	0.006	0.000	_	_	_
K	0.011	0.075	0.000	0.009	0.000	_	_	_
Р	0.000	0.000	0.002	0.002	0.000	_	_	_
Сумма	5.003	4.953	4.008	4.031	3.944	_	_	_
	Миналы, 1	мол.%						
$CaAl_2Si_2O_8$	91.97	71.50	—	—	—	_	—	—
NaAlSi ₃ O ₈	6.95	20.52	—	—	—	_	—	—
KAlSi ₃ O ₈	1.08	7.98	_	_	_	_	_	_
				11.10				
$Mg_2Si_2O_6$	—	—	22.63	11.19	55.63	—	—	—
$Ca_2S1_2O_6$	—	—	49.87	51.40	2.19	—	—	—
Fe ₂ Si ₂ O ₆	—	_	27.50	37.41	42.18	—	_	_
X _{Fe} , %	_	-	56.12	77.95	43.58	_	_	_

Таблица 6.4.3. Представительные составы минералов и стекол, слагающих паралавы из термического ореола, возникшего на грязевом вулкане Шихзарли в ходе огненного извержения 13 марта 2011г. (мас.%)

н.а. = не анализировалось; 1 = частично расплавленное детритовое зерно; 2, 3 = лейста в стекле; 4 = центр зонального кристалла; 5 = кайма зонального кристалла; 6 = лейста в стекле; 7 = стекло между лейстами энстатита и плагиоклаза; 8 = стекло вокруг частично расплавленного зерна кварца; 9 = ксеноморфное зерно в стекле.

Данные рентгеноспектрального микроанализа. $X_{Fe} = (Fe+Mn)/(Fe+Mn+Mg)*100\%$.

6.4.4. Состав продуктов горения газового факела, законсервированных в виде включений в пирогенных породах

Паралавы из термического ореола грязевого вулкана Шихзарли характеризуются высокой закрытой пористостью. Из пор свежих стекловатых пород, слагающих тонкую внутреннюю зону методом ударного разрушения был подводящего канала, извлечен изолированный (законсервированный) в них газ. Его захват происходил на стадии закалки расплавов и потому характеризует состав горячих продуктов горения углеводородной струи. В общей сложности в составе газовой фазы методом ГХ-МС анализа было идентифицировано 101 химическое соединение (главным образом разнообразные углеводороды). В законсервированном газе абсолютно преобладает CO₂ (79.73 %), присутствует атмосферный N₂ (8.38 %), а также Ar (0.5 %), и H₂O (0.38 %) (табл. 6.4.4). Среди серосодержащих соединений (0.55 % в сумме) доминирует SO₂ (0.53 %). Главные продукты неполного окисления метана (СО и ацетилен) в захваченном закаленным расплавом газе обнаружены не были. В законсервированном газе также присутствуют недоокисленные тяжелые (С6-С18) парафины (1.61%), олефины (1.32%) с преобладанием тяжелых соединений (С8 и С18) и циклические углеводороды (арены) (с преобладанием $C_6 - C_8$, 0.96 %).

6.4.5. Эксперименты по прогреву и плавлению

Образцы глинистого осадка, клинкеров и паралав, слагающих термический ореол на грязевом вулкане Шихзарли, были экспериментально прогреты в резистентной нагревательной печи VTP-06. Породы, помещенные в алундовые тигли, нагревались в атмосферных условиях со скоростью 100°C/час и выдерживались 7 часов при T(°C) = 250, 340, 465, 560, 640, 760, 860, 950, 1000, 1025, и 1058. Далее печь охлаждалась со скоростью 10°C/мин. При прогреве сопочной брекчии до T <300°C происходит ее уплотнение за счет частичной дегидратации. При температуре 330-350°C брекчия испытывает слабое спекание и приобретает красноватый оттенок. Происходит дегидратация и частичная аморфизация каолинита и хлорита, окислительное разложение сидерита и пирита с образованием гематита. В интервале T=350-800°C происходит через стадии аморфизации и появления первых пленочных расплавов. При T=800-1058°C брекчия превращается в прочный темно-красный клинкер. Это стадия частичного плавления и появления новообразованных плагиоклазов и пироксенов. На рубеже 1150°C метаосадок испытывает валовое плавление. При охлаждении этих расплавов образуются паралавы.

	Грязевулканический газ [Bonini et al., 2013]		Продукты горения, законсервированные в закрытых порах паралав			
Соединение						
			Shz-3-1		La-1	
	соединение	Об.%	соединение	Отн.%	соединение	Отн.%
Диоксид углерода	CO_2	0.85-1.56	CO_2	79.73	CO_2	77.04
Азот	N_2	0.88 - 1.45	N_2	8.38	N_2	4.11
Диоксид серы	SO_2	-	SO_2	0.53	SO_2	1.12
Аргон	Ar	0.03	Ar	0.53	Ar	0.03
Вода	H ₂ O	-	H_2O	0.34	H_2O	2.86
Кислород	O_2	0.09	O_2	-	O_2	-
Метан	CH ₄	96.9–98.2	CH_4	-	CH_4	следы
Алифатические УВ						
Парафины	C_2 - C_4	0.323	C ₆ -C ₁₈	1.61	$C_{6}-C_{18}$	1.63
Олефины		-	C7-C18	1.32	C4-C18	2.61
1				Σ =2.93		Σ =4.24
Циклические УВ				-		-
Арены			$C_{6}-C_{11}$	0.96	$C_{6}-C_{15}$	1.16
Полициклические						0.24
ароматические УВ			-	-	C_{10} - C_{14}	0.34
				∑ =0.96		∑ =1.50
Кислородсодержащие УВ						
Спирты			C_6	0.09	C6-C7	0.18
Альдегиды			C ₃ -C ₁₅	1.99	$C_1 - C_{16}$	1.10
Кетоны			$C_{3}-C_{14}$	1.93	C ₃ -C ₁₅	1.07
Карбоновые кислоты			C ₃ -C ₁₄	1.70	C_2-C_{14}	4.28
Эфиры			C ₄ -C ₁₈	0.63	C5-C18	1.14
				∑ =6.34		∑ =7.76
Гетероциклические				_		_
соединения			~ ~		~ ~	
Фураны			$C_{5}-C_{13}$	0.17	$C_{5}-C_{10}$	0.21

Таблица 6.4.4. Индивидуальные соединения в составе горячих продуктов горения, законсервированных в закрытых порах паралав грязевых вулканов Шихзарли (образец Shz-3-1) и о. Гарасу (образец La-1) (Азербайджан), по данным ГХ-МС анализа

Состав газа, эманируемого грязевым вулканом Шихзарли по [Bonini et al., 2013]. Следы – содержание компонента < 0.01 отн.%

6.4.6. Реконструкция режима термометаморфизма осадков

Информация о фазовом составе пирогенных пород, а также результаты экспериментов по ступенчатому прогреву и плавлению сопочной брекчии легли в основу реконструкции температурного режима преобразования осадков в зоне теплового воздействия горящих факелов. В слабопрокаленных породах (T=330-350°C) слоистые силикаты дегидратрованы и частично аморфизованы. Прочные темно-красные клинкеры (T=800-1058°C) содержат кислое стекло с лейстами диопсида, битовнита, кристобалита и оплавленными зернами детритовых плагиоклазов и кварца. Паралавы (T≥1150°C) отличает обилие кислого стекла, в которое погружены новообразованные энстатит, диопсид, основной плагиоклаз, тридимит и кристобалит. Текстурные особенности паралав и габитус новообразованных минералов указывают на их быструю нуклеацию и высокую скорость роста в режиме быстрого прогрева и последующего стремительного падения температуры и закалки расплава. Обилие неусвоенных зерен детритового кварца, гетерогенность стекла и необычно высокое для пирогенных пород содержания Na₂O (до 1.7 мас.%) указывают на кратковременность природного термического события [Граменицкий и др., 2000; Jebsen-Marwedel, Brückner, 2010; Grapes, 2011]. Соотношение Fe^{2+}/Fe^{3+} в пирогенных породах позволило оценить вариации редокс режима термометаморфизма. На поверхности сопочного покрова обжиг брекчии (T=330-350°C) происходил при избытке окислителя (FeO/Fe₂O₃=0.13). Выплавление паралав (T≥1150°C) в прямом контакте с метановым факелом происходило в восстановительной обстановке (FeO/Fe₂O₃=4.18). Концентрации большинства макро- и микроэлементов в протолите и в продуктах его обжига близки, а мультиэлементные спектры подобны, что свидетельствует об изохимичности метаморфических преобразований, вызванных шоковым воздействием метанового факела.

Отсутствие СО и ацетилена в захваченном закаленным расплавом газе свидетельствует в пользу практически полного окисления/сгорания метана в факеле грязевого вулкана Шихзарли. Независимым свидетельством, подкрепляющим этого вывод, является отсутствие восстановленных твердых фаз - сажи, самородных веществ, сульфидов и карбидов в порах паралав. Тяжелые углеводороды, законсервированные в порах паралав, представляют собой продукты частичного (неполного) окисления тяжелых алканов (тяжелее, чем C₃) [Smith, March, 2007], присутствующих в незначительном количестве в газах грязевых вулканов Азербайджана [Алиев и др., 2009; Bonini et al., 2013].

На основании этих фактов можно утверждать, что на втором этапе извержения состав горючей смеси (метан + воздух) факела грязевого вулкана Шихзарли либо был близок к оптимальному для окисления метана, либо характеризовался избытком окислителя. Подток

воздуха к горящему факелу происходил через сеть трещин, разбивающих покров сопочной брекчии. Движении газовых потоков по узким каналам с неровными стенками, создавало турбулентность газовой струи, предотвращало образование застойных зон и обеспечивало быстрое смешение газов и образование горючей смеси, поддерживающей высокотемпературный стационарный очаг подземного горения [Knorre et al., 1968; Lewis, von Elbe, 1987].

6.4.7. Теплофизическая модель

С применением программного комплекса SigmaFlow были созданы теплофизическая и газодинамическая модели двух типичных газовых факелов, сопровождающих извержения грязевых вулканов - короткоживущего крупного надземного факела и заглубленной стационарной газовой струи (табл. 6.2.7).

Модель 1. Короткоживущий крупный надземный факел. Для моделирования был выбран факел, существовавший на первом этапе извержения грязевого вулкана Шихзарли. Его высота достигала 60 м, время горения – 30 минут. Использованы следующие граничные условия: горючий газ (CH₄ – 100%) истекает в атмосферу из подводящего канала диаметром 0.5 м; точка выхода пламени – непосредственно на поверхности земли, температура газа и окружающей среды – 25°C. Температура грунта на глубине 30 м составляет 5°C. Диаметр термического ореола – 3 м. Проведенные эксперименты по прокаливанию осадков показали, что температура прогрева пород на поверхности в пределах термического ореола достигала 330-350°C (рис. 6.4.8).

При выполнении расчетов варьировался расход горючего газа. Вариант расчета с расходом метана 5 кг/с максимально приближен к заданным параметрам. При скорости выхода смеси, превышающей скорость распространения пламени, происходит отрыв фронта пламени от среза сопла и его подвешивание на некоторой высоте. В рассмотренном случае при дебите струи 5 кг/с факел отрывается от дневной поверхности на высоту до 2-3 м. Область высоких температур факела (~1400°С) располагается на высоте 5-50 м. Вследствие этого основной тепловой поток на поверхность земли обеспечивается за счет радиационного механизма теплопередачи и существенно снижается. Согласно расчетам, максимальная плотность радиационного потока на поверхность достигала 17.3 кВт/м², а максимум температуры на поверхности земли непосредственно под факелом не превышал 343° C. На поверхности факел данной конфигурации прогревает округлое пятно пород (диаметром 3 м) до температуры в 343° C. Изменение состава горючей смеси на (CH4 90% + CO₂ 10%) не оказывает значимого влияния на результаты моделирования.





- А изоповерхности температуры факела.
- Б поле температуры в центральном вертикальном сечении факела (°С).
- В поле температуры на поверхности земли (°С).
- Г поле температуры в разрезе грунта глубиной 10 м (°С).

Расчетный объем сгоревшего метана за время существования факела с заданными параметрами составил 14 тыс. м³ (9 тонн) холодного газа (нормальные условия) или ~ 96 000 м³ горячего газа (при Т газа в центральной части факела 1600°С).

Таким образом, тепловой поток на дневную поверхность в зоне вертикальной проекции факела, существовавшего на первом этапе извержения грязевого вулкана Шихзарли, недостаточен для высокотемпературного преобразования осадков. Подземная высокотемпературная часть термического ореола вокруг подводящего канала, сложенная плавлеными и прокаленными разностями пород не могла возникнуть на данном этапе извержения. Ее образование произошло позднее, при падении дебита газовой струи и затягивании факела в подводящий канал, что привело к прямому термическому контакту между пламенем и породами стенок подводящего канала.

Модель 2. Заглубленная стационарная газовая струя. Для моделирования был выбран заглубленный факел, который существовал на втором этапе извержения грязевого вулкана Шихзарли. Вследствие падения дебита газовой струи произошло снижение высоты факела с 60 до 1.5-2 метров и его частичное затягивание в подводящий канал (рис. 6.4.9).

Для получения горючей смеси непосредственно в подводящем канале, газ (CH₄ – 100%) и воздух подаются по коаксиальному каналу (диаметр внутренней и внешней частей 0.14 м и 0.2 м, соответственно), который на глубине 1 м переходит в круглый канал (трубу) диаметром 0.2 м. Расход горючего газа равен 9 кг/ч; расход воздуха – 36 кг/ч; температура газа и окружающей среды – 25°C. Температура грунта на глубине 30 м составляет 5°C. На глубине 1 м происходит перемешивание воздуха с горючим газом и образование горючей смеси. Согласно расчетам, за 5 часов существования факела с заданными параметрами сгорело 45 кг (72.6 м³) холодного газа или 308 м³ горячего газа (при температуре газа в центральной части факела равной 1600°C).

Согласно построенной модели, y заглубленного факела фиксируются лва высокотемпературных ядра. Одно из них (область температур выше 1400°С) располагается на глубине 0.5-0.7 м ниже поверхности земли; второе (>1700°C) – на высоте 1.5-1.7 м над поверхностью земли. На поверхности факел данной конфигурации прогревает округлое пятно пород (диаметром 0.5 м) до температуры около 300°С (рис. 6.4.9 В, Г). Породы вокруг подводящего канала прогреваются за счет и конвективного и радиационного теплообмена. На глубине ~ 1 м происходит прогрев слоя пород толщиной 5 см до температуры ~ 1100°C, что достаточно для локального плавления дегидратированного глинистого осадка и образования ограниченных объемов паралав (≤50 см³). Эти результаты хорошо согласуются с наблюдениями *in situ* на термическом ореоле грязевого вулкана Шихзарли.

Таким образом, согласно результатам моделирования, прямоточный газовый факел (высота 60 м; Т в ядре 1600-1400°С), существовавший на первом этапе извержения вулкана Шихзарли обеспечил посредством радиационного теплопереноса прогрев осадков в зоне своей вертикальной проекции до температуры < 350°С. Это исключает появление на поверхности покрова сопочной брекчии высокотемпературных пирогенных пород. Высокотемпературный термический ореол, оконтуривающий подводящий канал, сформировался на втором этапе извержения грязевого вулкана Шихзарли в высокоградиентном тепловом поле, созданном заглубленным метановым факелом. Ореол включает непрерывный ряд пород, отвечающих

различным степеням термических изменений сопочной брекчии вплоть ее частичного (T = 850-1000°C) и валового (T = 1200°C) плавления в зоне прямого воздействия факела. Градиент температуры варьировал от 100°C/см в зоне плавления до 30°C/см в зоне обжига глинистого осадка.



Рисунок 6.4.9. Математическая модель прямолинейного вертикального заглубленного метанового факела (извержение 13 марта 2011 года грязевого вулкана Шихзарли, Азербайджан). А – изоповерхности температуры факела.

- Б поле температуры в центральном вертикальном сечении факела (°С).
- В поле температуры на поверхности земли (°С).
- Г поле температуры на глубине 0.5 м от поверхности земли (°С).
- Д поле температуры в разрезе грунта глубиной 1 м (°С).

6.5. Плавление пелитового субстрата в присутствии флюса (карбонатов и сульфатов Na) в поле термического воздействия системы мелких горящих струй (грязевулканическое поле Алтын-Эмель)

6.5.1. Строение пирогенных комплексов и реконструкция сценариев огненных палеоизвержений грязевых вулканов Илийской впадины (поле Алтын-Эмель)

Свидетельством регулярных «огненных» палеоизвержений на грязевых вулканах Илийской провинции являются многочисленные проявления пирогенных пород (паралав), обнаруженные на 26 из 60 грязевулканических построек (рис. 1.3.2). Паралавы образуют локальные фокусы округлых очертаний и сосредоточены на поверхности плосковершинных конусообразных пологих грязевулканических построек (рис. 1.3.3, 6.5.1). Диаметр основания таких построек достигает 15-20 м, диаметр верхней площадки изменяется от 3 м до 8 м, а высота не превышает 1 м. В коренном залегании паралавы сохранились только на самых молодых грязевулканических постройках. Они образуют кольцо по периметру "кратера", возникшее при плавлении верхних 20-30 см осадка. Чаще всего пирогенные фокусы в значительной степени эродированы и представляют собой развалы глыб паралав на поверхности построек. Размер отдельных глыб достигает 25 см в поперечнике, а их поверхность демонстрирует различные стадии эолового выветривания. Также были обнаружены многочисленные компактные развалы аналогичных шлакоподобных пород, не выраженные в рельефе, а также высыпки шлаков на частично заросших и/ или переметенных песками такырах. Они фиксируют места расположения более древних и ныне полностью эродированных построек (рис. 6.5.2).

В ненарушенных пирогенных фокусах прослеживаются переходы от рыхлых осадков грязевулканической постройки к уплотненным (слабо спеченным) осадкам и далее к подплавленным и целиком расплавленным породам (рис. 6.5.3, табл. 6.5.1). Во всех случаях глубина распространения явлений плавления ограничивается зоной солевой пропитки рыхлых песчано-глинистых осадков (20-30 см) (рис. 5.2.1). Тела плавленых пород Алтын Эмеля не прослеживаются вглубь постройки, т.е. являются бескорневыми, что типично для паралав, обязанных своим появлением горению газовых струй [McLintock, 1932; Сокол и др., 2008; Sokol at el., 2010; Seryotkin et al., 2012; Кох и др., 2015в; Kokh et al., 2017а].

Морфология паралав (всегда образующих отдельные глыбы), отсутствие сплошных тел (потоков, покровов) указывает на то, что в ходе огненных извержений метан горел у поверхности и над поверхностью в системе узких трещин, разбивавших свод построек на своеобразные ячейки. Эпизоды горения метановых струй были кратковременными и могли повторятся на одной и той же постройке многократно. На это указывают находки в пределах одной постройки
как свежих плавленых пород, так и фрагментов закаленных потоков со следами длительного эолового выветривания. Сохранность округлых очертаний пирогенных фокусов и фактическое отсутствие за пределами фокусов отдельно лежащих крупных глыб свидетельствует о преимущественно спокойном сценарии извержений без сильных взрывных событий.



Рисунок. 6.5.1. Облик шлаковых конусов, сложенных высоконатровыми паралавами в пределах грязевулканического поля Алтын-Эмель (фото 2010 г.)

А – Разновозрастные шлаковые конусы на такыре «Носатик». В период активности это поле представляло собой мелкое, но обширное сальзовое озеро, среди которого в недалеком прошлом, как минимум, дважды происходили извержения, сопровождавшиеся воспламенением газа. Это привело, в итоге, к образованию двух разновозрастных шлаковых конусов. На заднем плане горы Актау, сложенные неогеновыми осадками.

Б – Панорама высохшего сальзового озера (такыр «Носатик») с разновозрастными шлаковыми конусами. Белые осадки сальзы представлены тонкозернистым песчано-глинистым материалом. Область разброса крупных кусков паралав не превышает 15 м. На заднем плане зарастающий песчаный бархан и горы Актау, сложенные неогеновыми осадками.

Г, Д – Шлаковые конусы сильной (Г) и средней степени выветривания (Д).



Рисунок 6.5.2. Шлаковый конус средней степени выветривания (А) и схематичное изображение стадий выветривания шлакового конуса (от сохранного (Б) до полностью разрушенного (Д)) на примере объектов грязевулканического поля Алтын-Эмель.

1 – сопочная брекчия, слагающая купол постройки; 2 – более древние покровы сопочной брекчии; 3 – осадки нижележащего разреза; 4 – сплошные покровы паралав; 5 –отдельные глыбы и фрагменты паралав.



Рисунок 6.5.3. Шлаководобные и стекловатые паралавы грязевулканического поля Алтын Эмель.

А – Типичные шлакоподобные паралавы черного цвета с многочисленными крупными газовыми пустотами неправильной формы, часть из которых заполнена сажистым материалом.

Б – Стекловатые светлые и фисташково-зеленые паралавы, образующие потеки, «сосульки» и стеклянные «пузыри» на внешней границе области плавления осадков. Ненарушенное залегание паралав.

В – Редкий для данного объекта морфологический тип паралавы – гофрированная натечная форма.

Г – Единичный фрагмент шлакоподобной паралавы на поверхности полностью высохшей сальзы. Эродированный шлаковый конус. Размер ящерицы – 10 см.

Образец	Описание
12-G	Среднепористая шлакоподобная паралава черного цвета.
12-G-3	Высокопроистая гетерогенная паралава с обильным не измененным стеклом. Паралава имеет светло-зеленую внешнюю поверхность (1-2 см), под которой цвет изменяется на темно-зеленый. Образец отобран на периферии шлакового конуса.
28-G-1	Высокопористая гетерогенная паралава с обильным не измененным стеклом. Паралава имеет светло-зеленую внешнюю поверхность (1-2 см), под которой цвет изменяется на черный. В порах и полостях содержится сажистый материал.
28-G-5	Шлакоподобная черная паралава с обильными мелкими порами.
A-1 A-2 A-5-1	Малопористые массивные паралавы со структурами течения на поверхности. Поверхность выветрелая. Образцы отобраны в центре шлакового конуса.
A-6	Шлакоподобная черная паралава с мелкими порами, заполненными сажистым материалом. На поверхности паралавы следы ветровой эрозии.
25-H-1	Остеклованная черная паралава со следами течения расплава. Паралава насыщена обильными порами среднего размера.
A-9-2	Усредненная проба илистого материала из выбросов грязевых вулканов.
A-10-2	Илистый осадок, отобранный непосредственно на контакте с паралавой А-10-1.
A-15-1	Белый тонко-отмученный илистый осадок, слагающий такыр.
A-16	Тонко-зернистый неогеновый песчаник (горы Актау).

Таблица 6.5.1. Описание типичных образцов паралав, слагающих пирогенные фокусы, и тонко отмученных илистых осадков из выбросов грязевых вулканов поля Алтын-Эмель

6.5.2. Минералого-геохимическая характеристика пирогенных пород

Химический состав. Большинство паралав площади Алтын-Эмель имеют сходный состав (в мас.%): SiO₂ (55.5-60.2), TiO₂ (0.26-0.39), Al₂O₃ (6.58-8.70), MgO (4.15-5.34), CaO (10.91-14.20), P₂O₅ (0.45-1.45) (табл. 6.5.2, рис. 6.2.5). Для них характерно высокое FeO/Fe₂O₃ отношение (2.29-13.00) и аномально высокая щелочность ((Na₂O + K₂O) = 8-13.5 мас.% и (Na + K)/Al = 1.34-2.72). Молярное отношение Na₂O/K₂O = 1.8-7.16, при этом содержание K₂O умеренное и составляет (2.38-3.84 мас.%), а концентрация Na₂O варьирует в пределах от 4.45 до 11.09 мас.%. Обогащение натрием является главной особенностью химического состава паралав площади Алтын-Эмель. Это выделяет их на фоне всех прочих известных на сегодня пирометаморфических пород, для которых свойственно резкое обеднение этим элементом (Na₂O <0.5 мас.%), вследствие его опережающего в сравнении с прочими петрогенными элементами улетучивания при обжиге осадков (рис. 6.5.4) [Сокол и др., 2005; Grapes, 2011]. Породы сухие (H₂O ~ 0.1 мас.%), содержания F < 0.03 мас.%, CO₂ (0.12–0.85 мас.%), S (0.08–0.24 мас.%). Общее содержание хлора составляет 699-3385 ррт, при этом доля его водорастворимых форм не превышает 24%.

Количества Ва и Sr достигают 420–900 ppm и 470–495 ppm, соответственно (табл. 6.5.3). Содержания Zn варьируют от 53 до 3950 ppm. Содержания As, Br, Ga, Ge, Nb, Mo, Pb, Th, U < 10 ppm; Ce, Cr, Ni, Rb, Y, V < 50 ppm; Cu < 100 ppm; Zr – 110-150 ppm. Также в паралавах зафиксированы значительные количества бора (99-201 ppm). Спектры распределения REE + Y (нормированные на хондрит Cl) в паралавах площади Алтын-Эмель и грязевом осадке, непосредственно подстилающем ненарушенные паралавы идентичны (рис. 6.5.5).

Фазовый состав. Визуально паралавы Алтын-Эмеля сходны со шлаками. Для них обычны структуры течения маловязких силикатных расплавов – «сосульки», наплывы, реже гофрированные микропотоки (рис. 6.5.3). Большая часть паралав имеет черный или темнозеленый цвет, при этом внешние зоны натеков и сосулек имеют фисташковую окраску. Паралавы насыщены кавернами и пузырями, объем которых сопоставим с объемом плавленых пород, что указывает на значительную газонасыщенность расплава. Глыбы массивных паралав единичны.

Несмотря на различия облика, фазовый состав паралав однообразен (табл. 6.5.4). Их характерная особенность – обилие прозрачного и полупрозрачного стекла (75-90 мас.%), чей цвет варьирует от бутылочно-зеленого до коричнево-зеленого. В стекле сохраняются следы вязкого течения расплава, подчеркнутые тонкой эмульсией пирротиновых глобул, диаметр которых варьирует от долей микрона и первых µm (рис. 6.5.6). Породообразующие минералы – диопсид и волластонит – обладают морфологией закалочных фаз (рис. 6.5.6, 6.5.7). В распределении различных закалочных форм проявляется зональность. На глубине 1 мм от поверхности породы волластонит образует тончайшие линейные скелеты, при этом на глубине 2 мм преобладают

разветвленные скелетные формы – шестилучевые звездочки у волластонита и четырехлучевые у диопсида. Еще глубже (на глубине 3-5 мм) доминируют более грубые закалочные формы волластонита и диопсида, появляются футлярные кристаллы. Несмотря на благоприятный химический состав, в паралавах отсутствуют комбеит (Na₂Ca₂Si₃O₉) и диветрит (Na₂Ca₃Si₆O₁₆). Неусвоенные песчинки детритового кварца (количество которых не превышает 4 мас.%), как правило, окружены каймой из новообразованного тридимита (рис. 6.5.7 Д, Е). По трещинам в кварцевых зернах развивается кристобалит. Новообразованный хлорапатит был найден в виде единичных зерен (5-10 µm). Сильвин образует редкие мелкие скелетные кристаллы, погруженные в матрикс стекла. Неусвоенные детритовые зерна рутила, сфена, кальцита и калиевых полевых шпатов изредка сохраняются в паралавах.

Зарытые поры паралав содержат специфический набор минеральных фаз. В них нередко встречаются как отдельные гексагональные пластинчатые кристаллы пирротина, так и их срастания с округлыми обособлениями самородного железа (размером до 6 μ m) и агрегатами фосфидов железа (рис. 6.5.8 А-Г). Некоторые крупные поры содержат сажистый материал, представляющий собой продукт неполного окисления метана. Изотопный состав С_{орг.} по 5 измерениям составил – 20.24‰ ± 0.20 (PDB). Сажа обогащена микрокристаллитами диопсида и волластонита, а также регулярно содержит стеклянные микросферы, самородное железо и единичные кристаллиты хлорапатита (рис. 6.5.8 Д, Е). Также в сажистом материале был диагностирован самородный кремний, на крупной (100 μ m) частице которого, как на подложке, шла кристаллизация из газовой фазы силикатных минералов.

Клинопироксен по составу отвечает диопсиду (табл. 6.5.5, рис. 6.2.8). Его железистость, как правило, варьирует в узких рамках ($X_{Fe} = 1-5\%$), в редких случаях достигая 7-11%. Из примесей характерны (в мас.%): $Al_2O_3 - 0.1-2.9$; Ti $O_2 - 0.1-0.6$; Na₂O – 0.1-1.7. Каймы кристаллов незначительно обогащены железом.

Волластонит (1*T*-Ca₃Si₃O₉) неизменно обогащен примесями (мас.%): MgO – 0.37-1.45; FeO – 0.17-0.80; MnO – до 0.21; Al₂O₃ – до 1.68; TiO₂ – 0.07-0.25; Na₂O – 0.11-1.20; K₂O – 0.07-0.57; P₂O₅ – до 0.48 (табл. 6.5.6). Регулярное вхождение примесей типично для волластонитов, кристаллизующихся из расплавов при быстром переохлаждении [Scott et al., 1986; Seryotkin et al., 2012].

Тридимит содержит примеси Al_2O_3 (до 0.67 мас.%), FeO (до 0.25 мас.%), Na₂O (до 0.63 мас.%) и K₂O (до 0.49 мас.%). Состав кварца и кристобалита отвечает чистому SiO₂.

Хлорапатит отличает постоянство состава (в мас.%): CaO – 48.54-49.83; P_2O_5 – 36.00-37.05; SiO₂ – 4.80-5.50; Cl – 3.27-3.34; Na₂O – 0.83-0.86; K₂O – 0.35-0.55; SO₃ – 0.3; F, Mg и Mn не обнаружены. Минерал характеризуется дефицитом суммы (1.4-4.6 мас.%), а содержание хлора существенно ниже теоретического, которое для Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂ составляет 6.81 мас.% Cl.

В самородном железе постоянно фиксируются примеси Р (1.18-2.40 мас.%) и S (0.23-0.76 мас.%), которые, вероятно, связаны с присутствием мельчайших включений фосфидов и сульфидов.

Для стекол паралав характерно присутствие локальных микрообластей, резко отличающихся по составу от окружающего их гомогенного стекла. Составы гомогенных стекол варьируют в широких пределах (мас.%): SiO₂ (52.8–67.9), CaO (3.4–13.0), Al₂O₃ (6.4–15.0), Na₂O (5.0–16.5), в меньшей степени FeO (1.4–3.2), MgO (1.7–4.0), K₂O (3.7–6.5), и P₂O₅ (0.5–2.0) (табл. 6.5.7, рис. 6.2.5). Как правило, содержание Na₂O в гомогенных областях достигает 5.1–6.7 мас.%, что отвечает интервалу содержания Na₂O по породе (4.5–11.1 мас.%). При этом локальные микроучастки могут содержать до 11.2–16.5 мас.% Na₂O. В гомогенном светлом стекле были зафиксированы микрообласти Na–Al-стекла нефелинового состава (по СЭМ-ЭДС спектрам (мас.%) SiO₂ ~ 42, Al₂O₃ ~ 34, Na₂O ~ 16, K₂O ~ 4.5, Fe₂O₃ ~ 1.5, CaO ~ 0.5, Cl ~ 0.3, сумма 98.8). В областях, обогащенных K₂O (7.7 мас.%) и Cl (5.2 мас.%), диагностированы скелетные кристаллы сильвина. При этом в областях, обогащенных Na₂O и Cl, галит найден не был. Суммы анализов стекол, близкие к 100%, указывают на отсутствие в них воды и (CO₃)^{2–}. Методом ИК-спектроскопии подтверждено отсутствие в стеклах молекулярной H₂O и OH⁻ групп. По данным FTIR-спектроскопии установлено присутствие SO₃ (0.07–0.64 мас.%).

В стеклах были зафиксированы признаки ликвации жидкостей несколько типов (рис. 6.5.9). Глобулы, обогащенные Р и Са и обедненные Si и Al, выявляют присутствие силикатной и фосфатно-силикатной жидкостей. В результате ликвации двух силикатных жидкостей образовались скопления глобул девитрифицированного светлого стекла с микролитами волластонита, заключенного в темном частично девитрифицированном стекле. Светлое стекло обогащено Ca, Mg, P и обеднено Si, Al, Na, K по сравнению с вмещающим его темным стеклом.

Порода					П	аралавы						Осадо	очные пор	оды протс	олита
Образец	L-1-2	12-G	12-G-3	28-G-1	28-G-5	A-10-1	A-1	A-2	A-5-1	A-6	25-H-1	A-9-2	A-10-2	A-15-1	A-16
SiO ₂	59.97	55.51	59.72	59.72	64.13	60.17	58.90	57.03	57.10	57.76	56.00	57.76	44.02	47.49	79.75
TiO ₂	0.32	0.35	0.36	0.26	0.32	0.34	0.34	0.34	0.33	0.39	0.37	0.51	0.44	0.39	0.18
Al_2O_3	8.12	7.72	8.70	6.58	7.60	8.26	7.45	7.91	7.91	8.42	8.33	11.13	10.69	11.60	10.36
Fe_2O_3	0.78	0.44	0.69	0.26	0.49	2.26*	0.26	0.25	0.20	0.25	0.60	1.98	2.28	3.26	1.10
FeO	1.79	2.01	2.61	1.89	2.76	_	2.34	2.65	2.60	2.82	2.27	1.80	1.57	1.67	0.45
MnO	0.08	0.09	0.09	0.12	0.13	0.07	0.08	0.09	0.09	0.08	0.10	0.07	0.07	0.09	0.02
MgO	4.48	4.87	4.74	5.04	4.15	3.68	4.98	5.34	5.26	4.81	5.24	2.31	3.17	3.77	0.51
CaO	11.51	13.78	12.74	13.04	10.91	11.08	11.94	13.61	13.62	13.92	14.20	9.30	15.52	11.84	0.81
Na ₂ O	7.37	11.09	5.31	7.29	4.45	7.50	9.56	7.80	7.75	6.75	7.08	3.07	2.52	2.62	1.92
K ₂ O	3.26	2.38	2.63	3.84	3.71	3.24	2.61	3.06	3.15	2.78	3.22	2.39	2.53	2.99	3.35
P_2O_5	0.45	0.94	0.66	1.45	0.54	0.67	0.72	0.93	0.93	0.88	0.92	0.15	0.13	0.10	0.04
CO_2	0.85	0.12	0.90	0.15	0.21	_	0.23	0.37	0.19	0.24	0.73	6.40	12.10	8.73	< 0.06
F	_	< 0.03	< 0.03	< 0.03	_	_	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0.03	0.04	0.11	< 0.03
S _{общ}	_	0.24	0.08	0.13	0.10	0.42	0.16	0.21	0.17	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.15	< 0.05	< 0.05
H_2O^+	1.46	0.10	0.81	0.16	0.38	2.18	0.09	0.23	0.29	0.77	0.52	3.01	4.42	4.45	1.08
H_2O^-	< 0.10	0.10	0.14	0.08	< 0.10	_	0.07	0.11	0.15	0.10	0.17	0.19	0.52	0.73	0.08
Сумма	100.44	99.74	100.18	100.01	99.78	99.87	99.73	99.93	99.74	99.97	99.75	100.07	100.17	99.84	99.65
$T_{wet \ liq}$ (°C)	1117	1195	1186	1220	1190	1147	1210	1213	1211	1194	1206	_	_	—	_
$T_{dry liq} (^{\circ}C)$	1213	1196	1210	1225	1202	1200	1213	1218	1219	1215	1210	_	-	-	-

Таблица 6.5.2. Макроэлементный состав (в мас.%) паралав в сравнении с материалом неогеновых песчаников, составляющих основу выбросов грязевых вулканов поля Алтын-Эмель



Рисунок 6.5.4. Гистограмма, харакетризующая содержание Na₂O и K₂O (в мас.%) в паралавах грязевулканического поля Алтын-Эмель в сравнении со всеми прочими паралавами. Для построения использованы данные [Grapes, 2011].



Рисунок 6.5.5. Спектры распределения REE + Y (нормированные на хондрит Cl [McDonough, Sun, 1995]) в паралавах (12-G-3; 28-G-l; A-10-1) и грязевом осадке (A-10-2) площади грязевулканической площади Алтын-Эмель в сравнении с австралийским постархейским сланцем (PAAS) [Taylor, McLennan, 1985]. Паралава А-10-1 и грязевый осадок А-10-2 взяты из зоны их непосредственного контакта.

Порода					Па	ралавы						Осадок
Образец	L-1- 2	12-G	12-G-3	28-G-1	28-G-5	A-10-1	A-1	A-2	A-5-1	A-6	25-H-1	A-10-2
As	_	2	5	2	_	2	1	3	2	2	3	_
В	_	169	107	178	99	_	143	201	180	_	_	_
Ba	_	_	469	495	_	459	_		_	_	_	531
Br	_	3	2	1	_	6	2	3	5	4	2	_
Ce	_	_	41	32	_	38	_	_	_	_	_	47
Cloбщ	_	3109	699	2055	1613	_	1842	2340	3385	_	_	_
$Cl_{\text{выш}}$	_	760	150	80	220	_	300	240	370	_	_	_
Cr	21	21	40	15	_	15	31	25	45	28	38	_
Cu	31	6	10	13	16	45	10	16	9	42	99	_
Cs	—	—	1.78	0.56	—	0.91	—	—	—	_	—	5.6
Dy	—	—	2.9	2.4	—	2.7	—	—	—	_	—	3.1
Er	-	—	1.71	1.40	—	1.56	—	—	—	—	—	1.75
Eu	_	_	0.64	0.44	_	0.58	_	_	_	—	—	0.81
Ga	_	9	11	8	_	10	10	9	9	10	18	_
Gd	-	—	3.1	2.4	_	2.9	—	—	—	—	—	3.6
Ge	_	1	3	2	_	2	1	1	2	1	_	_
Но	_	_	0.59	0.48	_	0.54	_	_	_	_	_	0.61
La	—	—	21	16.6	—	19.9	—	—	—	_	—	25
Li	_	21	21	20	_	_	20	23	23	_	_	_
Lu	-	—	0.22	0.19	_	0.22	—	—	—	—	—	0.24
Mo	_	7	4	5	b.d.	6	5	5	5	4	6	—
Nb	_	8	8	6	_	6	7	7	8	8	9	—
Nd	_	_	17.4	13.5	_	16.2	_	_	_	_	_	0.24
Ni	26	12	16	17	16	27	14	20	15	26	30	_
Pb	_	2	6	1	_	3	3	4	3	2	2	_
Pr	_	_	5.1	4.0	_	4.8	_	_	_	_	_	5.9
Rb	24	23	41	30	_	39	31	32	29	31	37	_
Sm	_	_	3.1	2.6	_	2.8	_	_	_	_	_	3.8
Sr	968	583	472	535	422	797	436	602	591	779	897	_
Tb	_	_	0.52	0.41	_	0.47	_	_	_	_	_	0.53
Th	_	7	7	6	_	7	6	9	7	8	9	_
Tm	_	_	0.25	0.20	_	0.23	_	_	_	_	_	0.25
U	_	3	1	3	_	1	3	1	2	1	1	_
Y	_	14	17	13	_	15	16	17	16	17	18	_
Yb	_	_	1.51	1.25	_	1.52	_	_	_	_	_	1.60
V	48	43	49	36	43	37	41	46	43	34	35	_
Zn	_	63	365	111	_	139	89	159	120	471	3949	_
Zr	_	141	127	109	_	132	148	133	134	151	152	_

Таблица 6.5.3. Микроэлементный состав (в ppm) паралав в сравнении с материалом неогеновых песчаников, составляющих основу выбросов горязевых вулканов поля Алтын Эмель

Образец	12-G	12-G-3	28-G-1	28-G-5	A-10-1	A-1	A-2	A-5-1	A-6	25-H-1	L-1-2
Стекло	87	81	90	†	78	82	75	78	87	75	†
Клинопироксен	6	14	7	†	15	14	17	16	10	17	†
Волластонит	5	†	2	†	5	3	3	5	2	5	†
Тридимит	1	<1	_	†	<1	_	_	_	_	_	†
Кристобалит	<1	<1	_	†	<1	_	_	_	_	_	_
Пирротин	t	†	+	†	Ť	†	t	†	t	ţ	†
Fe ⁰	_	_	_	_	†	_	_	_	_	_	†
Si ⁰	_	_	_	_	†	_	_	_	_	_	_
Хлорапатит	—	_	_	Ť	_	_	_	—	_	_	Ť
Сильвин	_	_	_	†	Ť	_	_	_	_	_	_
Сфен*	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	†
Рутил*	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	†
Кальцит*	1	1	<1		1		1		1	1	†
Калиевый											
полевой	—	_	_	_	_	_	2	—	_	_	Ť
шпат*											
Кварц*	<1	4	1	_	1	1	2	1	1	<1	†

Таблица 6.5.4. Минеральные ассоциации шлакоподобных паралав (грязевулканическое поле Алтын-Эмель)

† – единичные находки минералов, выполненные посредством СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа; * – минералы обломочной фракции. Использованы данные рентгенофазового анализа (в мас. %), СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа.





Рисунок 6.5.6. Морфология минералов высоконатровых паралав (грязевые вулканы Алтын-Эмель).

А, Б – Скелетные кристаллы диопсида, тонкие лейсты волластонита и черная пирротиновая эмульсия в зеленом высоконатровом стекле. Отчетливо видно обтекание кристаллов диопсида стеклом.

В – Футлярные кристаллы диопсида и тонкая пирротиновая эмульсия в К-Na-стекле.

Г – Звездчатые агрегаты диопсида в зеленом стекле, насыщенном тончайшими волластонитовыми иглами.

Д, Е – Специфические закалочные формы - «перья» волластнита и «копья» диопсида, погруженные в высоконатровое силикатное стекло.

Проходящий поляризованный свет, А-Г — николи параллельны, Д-Е – николи скрещены. Срх = клинопироксен, Gl = стекло, Ро = пирротин, Wo = волластонит.



Рисунок 6.5.7. Морфология закалочных фаз высоконатровых паралав (грязевые вулканы Алтын-Эмель).

А – Перьеподобные агрегаты волластонита, погруженные в стекло.

Б – Четырехлучевые скелетные индивиды диопсида в ассоциации с игольчатыми и шестилучевыми кристаллами волластонита; матрикс - К-Na-стекло с пирротиновой эмульсией.

В, Г – Шестилучевые звезды волластонита и тонкие перистые агрегаты диопсида в матриксе К-Na силикатного стекла с пирротиновой эмульсией.

Д, Е – Участок высоконатрового силикатного стекла с неассимилированными кварцевыми зернами, отороченными каймой новообразованного пластинчатого тридимита. В стекло погружены скелетные (Д) и футлярные (Е) кристаллы закалочного диопсида.

Изображение в обратно-рассеянных электронах. Срх = клинопироксен, Gl = стекло, Po = пирротин, Qz = кварц, Trd = тридимит, Wo = волластонит.



Рисунок 6.5.8. Морфология минералов из газовых полостей и пор паралав (грязевые вулканы Алтын-Эмель).

А-Г – Гексагональные таблички пирротина и самородное железо, выросшие на подложке из футлярных кристаллов диопсида, пластинчатых индивидах тридимита и сноповидный волластонита в порах паралав.

Д, Е – Сажистый материал, содержащий микрокристаллы диопсида и волластонита, стеклянные микросферы и самородное железо. Кристаллизация силикатных минералов происходила на подложке их самородного кремния.

Изображение в обратно-рассеянных электронах. Срх = клинопироксен, Gl = стекло, Po = пирротин, Trd = тридимит, Wo = волластонит.

Образец	28-	G-3	28-0	G-5	28-	-G-7	A-	10-1	L-1	-2
SiO ₂	54.51	53.98	54.84	55.25	55.03	55.07	56.59	55.78	55.21	55.45
TiO_2	0.37	0.27	0.22	0.35	0.48	0.20	0.35	0.24	0.39	0.43
Al_2O_3	0.93	0.71	1.18	2.81	0.63	0.53	2.93	0.36	0.31	0.36
FeO	1.62	1.04	0.62	2.79	1.33	0.97	1.43	0.86	3.45	0.95
MnO	0.08	< 0.06	0.09	0.20	< 0.06	< 0.06	0.07	0.07	0.14	0.14
MgO	16.73	17.71	17.59	14.50	17.41	17.84	14.60	18.14	16.32	17.11
CaO	24.64	24.88	25.02	20.41	24.76	24.97	20.36	24.72	23.07	24.79
Na ₂ O	0.60	0.46	0.28	0.92	0.52	0.51	1.74	0.48	1.34	0.40
K ₂ O	< 0.03	< 0.03	0.04	0.73	< 0.03	< 0.03	1.11	0.04	0.08	0.12
P_2O_5	< 0.02	< 0.02	< 0.02	1.14	< 0.02	< 0.02	0.43	< 0.02	0.07	0.07
Сумма	99.49	99.05	99.90	99.09	100.17	100.08	99.60	100.67	100.38	99.82
	Расчет	формулы	на 6 атомов	в кислоро	да, ф.е.					
Si	1.987	1.975	1.982	2.000	1.989	1.990	2.033	2.000	2.006	2.007
Ti	0.010	0.008	0.006	0.010	0.013	0.005	0.010	0.006	0.011	0.012
Al	0.040	0.030	0.050	0.120	0.027	0.022	0.124	0.015	0.013	0.015
Fe	0.049	0.032	0.019	0.084	0.040	0.029	0.043	0.026	0.105	0.029
Mn	0.003	0.000	0.003	0.006	0.000	0.000	0.002	0.002	0.004	0.004
Mg	0.909	0.966	0.948	0.782	0.938	0.961	0.782	0.970	0.884	0.923
Ca	0.963	0.975	0.969	0.792	0.959	0.967	0.784	0.950	0.898	0.962
Na	0.043	0.033	0.020	0.064	0.037	0.036	0.121	0.033	0.095	0.028
Κ	0.000	0.000	0.002	0.034	0.000	0.000	0.051	0.001	0.004	0.005
Р	0.000	0.000	0.000	0.035	0.000	0.000	0.013	0.000	0.002	0.002
Сумма	4.004	4.019	3.998	3.927	4.003	4.011	3.962	4.003	4.022	3.987
	Минал	ы, мол.%								
$Mg_2Si_2O_6$	47.33	48.95	48.96	47.18	48.42	49.10	48.61	49.85	46.85	48.25
$Ca_2Si_2O_6$	50.10	49.43	50.06	47.73	49.50	49.40	48.72	48.83	47.60	50.25
$Fe_2Si_2O_6$	2.57	1.61	0.97	5.09	2.08	1.50	2.67	1.32	5.55	1.51
X _{Fe} , %	5.41	3.19	2.24	10.36	4.11	2.97	5.40	2.76	10.99	3.46

Таблица 6.5.5. Представительные анализы (мас.%) диопсида из шлакоподобных паралав грязевулканического поля Алтын-Эмель

Данные рентгеноспектрального микроанализа. $X_{Fe} = (Fe+Mn)/(Fe+Mn+Mg)*100\%$.

Образец	28-	G-3	28-	G-7		A-1	0-1		L-1-2a	темн.		L-1-2a	светл.
SiO ₂	50.15	50.41	52.13	51.26	•	50.74	51.69	•	51.40	51.48	-	53.01	51.98
TiO ₂	0.14	0.11	0.14	0.07		0.10	0.07		0.25	0.11		0.13	0.05
Al_2O_3	1.28	0.05	1.68	0.04		0.12	0.04		0.86	0.05		1.06	0.16
FeO	0.43	0.28	0.52	0.17		0.33	0.22		0.42	0.35		0.43	0.80
MnO	0.07	0.07	0.09	< 0.06		0.07	< 0.06		0.05	0.13		0.11	0.21
MgO	0.61	1.04	1.45	1.11		0.37	1.39		1.15	1.21		0.56	0.43
CaO	43.95	46.03	41.89	46.52		46.40	46.04		44.08	45.69		42.51	45.21
Na ₂ O	1.20	0.26	1.08	0.11		0.34	0.12		0.83	0.15		0.52	0.22
K ₂ O	0.54	0.07	0.46	0.05		0.13	0.08		0.36	0.13		0.57	0.16
P_2O_5	0.48	0.11	0.23	< 0.02		0.28	< 0.02		< 0.02	< 0.02		0.11	0.09
Сумма	99.10	98.60	99.90	99.54		99.13	99.82		99.63	99.47		99.11	99.32
	Расчет	г формул	ы на 3 ат	гома кис	сло	орода, ф	.e.						
Si	0.974	0.987	0.994	0.991		0.987	0.996		0.990	0.996		1.018	1.007
Ti	0.002	0.002	0.002	0.001		0.002	0.001		0.004	0.002		0.002	0.001
Al	0.029	0.001	0.038	0.001		0.003	0.001		0.019	0.001		0.024	0.004
Fe	0.007	0.005	0.008	0.003		0.005	0.004		0.007	0.006		0.007	0.013
Mn	0.001	0.001	0.001	0.000		0.001	0.000		0.001	0.002		0.002	0.003
Mg	0.018	0.030	0.041	0.032		0.011	0.040		0.033	0.035		0.016	0.013
Ca	0.915	0.965	0.855	0.964		0.967	0.950		0.910	0.947		0.875	0.939
Na	0.045	0.010	0.040	0.004		0.013	0.004		0.031	0.005		0.019	0.008
Κ	0.013	0.002	0.011	0.001		0.003	0.002		0.009	0.003		0.014	0.004
Р	0.008	0.002	0.004	0.000		0.005	0.000		0.000	0.000		0.002	0.001
Сумма	2.012	2.005	1.994	1.997		1.997	1.998		2.004	1.997		1.979	1.993

Таблица 6.5.6. Представительные анализы (мас.%) волластонита из шлакоподобных паралав грязевулканического поля Алтын-Эмель

Данные рентгеноспектрального микроанализа.

Образец	28-G-7	28-G-3	A-10-1	28-G-5	28-G-5	28-G-5	28-G-5	28-G-5	L-1-2a	L-1-2a
					фосфо-			100000		
					ристое	светлое†	темное	1030°C*		1030°C*
Номер	16	11	14	19	2	8	6	11	23	16
SiO ₂	56.89	56.17	60.02	65.04	29.00	56.72	65.36	68.84	62.51	63.81
TiO ₂	0.39	0.46	0.34	0.26	0.37	0.42	0.41	0.27	0.41	0.40
Al ₂ O ₃	10.38	9.36	8.36	6.91	2.16	5.18	7.57	11.89	9.29	9.92
FeO**	2.43	2.79	2.49	2.17	1.25	2.29	2.23	1.53	2.34	2.04
MnO	0.10	0.13	0.07	0.12	0.09	0.30	< 0.15	0.10	0.08	0.08
MgO	2.37	2.33	2.41	3.17	1.17	5.09	3.42	1.16	2.06	1.97
CaO	6.41	7.05	4.13	10.08	36.08	19.27	8.12	3.18	4.59	5.25
Na ₂ O	13.76	14.98	15.05	6.02	1.15	2.07	3.09	6.58	12.54	11.26
K ₂ O	4.82	4.14	5.16	3.95	1.37	2.26	3.60	5.43	4.19	3.72
P_2O_5	0.96	1.33	0.83	1.45	22.83	3.14	1.22	0.48	0.92	0.55
SO ₃	0.48	0.69	0.43	0.15	0.23	< 0.30	< 0.30	0.12	0.41	0.32
Cl	0.72	0.43	0.56	0.16	0.50	0.15	0.07	0.19	0.73	0.36
Сумма	99.71	99.86	99.85	99.48	96.20	96.89	95.09	99.77	7	99.68
Нормативный	состав (С	CIPW)								
SiO ₂	0.54	1.36	9.99	21.47	13.93	13.31	24.30	18.30	13.41	12.84
Альбит	26.55	25.09	14.27	13.55	2.24	13.72	18.89	30.93	24.46	30.31
Кпш	28.48	24.47	30.49	23.34	8.10	13.36	21.27	32.09	24.76	21.98
Диопсид	19.85	20.70	12.29	23.72	9.45	34.42	24.95	10.75	13.7	16.32
Волластони										
Т	0.50	0.43	3.92	4.66	7.02	13.21	0.56	0.64	1.98	1.01
Эгирин	0.41	0.46	0.41	0.35	-	-	0.35	0.26	0.38	0.32
Na ₂ SiO ₃	17.6	21.01	23.63	7.83	-	-	0.90	4.86	15.75	13.31
Ильменит	0.74	0.87	0.65	0.49	0.70	0.80	0.78	0.51	0.78	0.76
Магнетит					0.10	0.19				
Апатит	2.22	3.08	1.92	3.36	52.9	7.28	2.83	0.42	2.13	1.27
Галит	1.35	0.81	1.05	0.30	0.94	0.28	0.13	0.36	1.37	0.67
Na ₂ SO ₄	0.85	1.22	0.76	0.27	0.41	0.53	0.53	0.21	0.75	0.57

Таблица 6.5.7. Средние составы стекол (мас.%) из шлакоподобных паралав грязевулканического поля Алтын-Эмель

1.22 0.70 0.27 0.41 0.55 0.55 0.21 0.75 0.57 † смесь стекла и волластонита; * средний состав стекла после экспериментального прокаливания паралавы до T = 1030°C; ** Все железо определено как FeO; n – количество анализов.



Рисунок 6.5.9. Структуры ликвации в высоконатровых паралавах грязевулканической площади Алтын-Эмель.

A-B – Скопления глобул девитрифицированнного светлого стекла с микролитами волластонита, в матриксе из темного частично девитрифицированного стекла.

Г – Светлые глобулы с большим количеством микролитов волластонита. В окружающем их темном стекле индивиды волластонита гораздо крупнее.

Д, Е – 1 – Глобула, обогащенная Р и Са и обедненная Si и Al в Na-K силикатном стекле; 3 – пирротиновая «капля», окружающая тонкий агрегат самородного железа и фосфидов железа (2). Изображение в обратно-рассеянных электронах. Срх = клинопироксен, Gl = стекло, Po = пирротин, Wo = волластонит.

6.5.3. Эксперименты по прогреву и плавлению

Образцы паралав были экспериментально прогреты в резистентной нагревательной печи VTP-06. Нагрев образцов пород проходил со скоростью 120°C в час, последующая выдержка образцов при температуре 950°C длилась 7.5 и 17 часов и при T= 1030°C составила 12 и 19 часов. Скорость дальнейшей закалки составила 50°C/c. При экспериментальном отжиге все тестируемые фрагменты паралав продемонстрировали частично плавление уже при 950°C. При 1030°C высокую степень плавления, сопровождавшегося уничтожением мелких и оплывание стенок крупных пор, а также осветлением стекла продемонстрировали образцы с содержанием Na₂O \geq 7мас.% (обр. 10- A-1; 10- A-2; 12-G, A-10-10-1). Образцы паралав с содержанием Na₂O ниже 7 мас.% (28-G-1; 28-G-3; 28-G-5; L-1-2а) на этом температурном рубеже демонстрируют очаговое плавление и общую глазуровку различной интенсивности. В образцах паралав, выдержанных при T = 1030°C в течение 19 часов, сохранялось в 2-3 раза меньше неусвоенных кварцевых зерен, чем в исходных паралавах. Стекла в таких образцах содержали кристаллиты диопсида (X_{Fe} = 7%) и волластонита (табл. 6.5.8).

Минерал	воллас	тонит	диог	ісид		
SiO ₂	51.86	53.66	54.60	56.25		
TiO ₂	0.06	0.06	0.62	0.29		
Al ₂ O ₃	0.26	1.06	0.72	1.33		
FeO*	0.62	0.79	2.22	2.20		
MnO	0.20	0.19	0.13	0.16		
MgO	0.32	0.37	16.34	15.64		
CaO	45.22	41.28	23.32	22.53		
Na ₂ O	0.14	0.53	0.82	0.96		
K ₂ O	0.23	0.67	0.18	0.46		
P ₂ O ₅	0.57	0.73	0.95	0.87		
Сумма	99.48	99.34	99.90	100.69		
Расчет формулы, ф.е.	3 атома ки	ислорода	6 атомов в	6 атомов кислорода		
Si	1.001	1.023	1.978	2.009		
Ti	0.001	0.001	0.017	0.008		
Al	0.006	0.024	0.031	0.056		
Fe ²⁺	0.01	0.013	0.067	0.066		
Mn	0.003	0.003	0.004	0.005		
Mg	0.009	0.01	0.882	0.832		
Ca	0.935	0.843	0.905	0.862		
Na	0.005	0.019	0.058	0.067		
K	0.006	0.016	0.009	0.021		
Р	0.009	0.012	0.029	0.026		
Сумма	1.985	1.964	3.980	3.952		

Таблица 6.5.8. Составы (мас.%) волластонита и диопсида из паралавы грязевулканического поля Алтын-Эмель (образец 28-G-5), экспериментально прокаленной до T = 1030°C

6.5.4. Реконструкция режима термометаморфизма осадков

Протолит паралав. Все особенности и вариации макро- и микрокомпонентного состава высоконатровых паралав находят удовлетворительное объяснение в рамках модели смешения глинисто-песчаных осадков олигоценовых - верхнеплиоценовых толщ и солей (Na₂CO₃ + Na₂SO₄ + NaCl + бораты Na), пропитывающих грунт в этом полупустынном районе. Хемограмма (рис. (5.5.10) иллюстрирует эти соотношения в координатах $[(Si,Ti)O_2 + (Al,Fe)_2O_3 + P_2O_5 + (Si,P)] - (Si,Fi)O_2 + (Al,Fe)_2O_3 + P_2O_5 + (Si,P)]$ [(Fe,Mn,Mg,Ca)O + Fe] – [(Na,K)₂O], делая очевидным существенное обогащение паралав щелочами в сравнении с осадочными породами данного района. Рассчитать полную количественную модель смешения в данном случае не представляется возможным, поскольку натрий и сера стремительно улетучиваются (в сравнении с прочими петрогенными компонентами) в процессе обжига и плавления осадков. При исходном молярном отношении Na⁺:(SO₄)²⁻ в солях 2:1, это соотношение в паралавах возрастает на порядок (11-43), что указывает на опережающее улетучивание серы в сравнении с натрием, который в значительной мере сохраняется в расплаве и при закалке практически целиком связывается в стеклах. Сульфатная сера в паралавах не сохраняется. На это указывает отсутствие $(SO_4)^{2}$ -групп в новообразованном хлорапатите. Сера, восстановленная до S²⁻, связывается в составе пирротина. Геохимической «меткой» участия водорастворимых солей в протолите исследуемых паралав является бор, содержание которого в паралавах достигает 99-201 ррт.

Силикатно-солевые смеси, продуктами плавления которых являются паралавы Алтын-Эмеля, приближаются по составу к шихтам стекольного производства. Природные смеси по сравнению с шихтами рецептур рядовых стекол отличаются (мас.%): недостатком SiO₂ (~ 59 вместо 71), щелочей (Na₂O+K₂O ~ 11-12 вместо 15), избытком Al₂O₃ (7 вместо 2), железа (2.5 вместо 0.1-0.3), и CaO (12 вместо 7). Главными «стеклообразующими сырьевыми материалами» в протолите паралав были: кварцевый песок с примесями полевых шпатов и слоистые силикаты из глинисто-песчаных осадков олигоценовых-верхнеплиоценовых толщ, слагающих днище Илийской впадины (табл. 6.3.2). Пропорции между ними задали соотношения между SiO₂:Al₂O₃:K₂O в плавящихся смесях. Содержание железа в паралавах определялось концентрацией магнетита и ильменита в тяжелой фракции песков, с небольшим дополнительным вкладом иллитов и хлоритов. Магний, кальций и примерно половина натрия присутствовали в природной шихте в составе карбонатов (доломит, кальцит, трона, термонатрит). Остальной Na (~ 1/2) и вся сера поступили в шихту с сульфатами натрия. Второстепенными источниками Na и К явились галит и сильвин.

В протолите паралав обнаружены: галит, соли бора и фтор, наиболее вероятным источником которого являются слоистые силикаты. В паралавах хлор преимущественно

концентрируется в стеклах и образует 2 собственных минеральных вида – сильвин и хлорапатит. Фтор удалось зафиксировать методом СЭМ только в апатите. Формы локализации бора остаются неизвестными, однако его высокие содержания в паралавах (100-200 ppm) позволяют предполагать его связывание в стекле еще на раннем этапе образования низкотемпературных щелочных расплавов. Перечисленные компоненты (NaCl, B₂O₃, фтористые соединения) относятся к числу вспомогательных материалов при стекловарении. Образуя с компонентами шихты нестойкие промежуточные соединения и эвтектики, они ускоряют процесс варки стекла [Шелби, 2006; Власова, 2013; Revuelta, 2021].

Таким образом, осадочный протолит паралав, возникших на грязевых вулканах Алтын-Эмеля, содержал все главные минеральные фазы и дополнительные химические соединения, присутствующие в рецептуре стекольных шихт. В процессе термического воздействия горящих метановых струй на песчано-глинисто-солевые смеси процесс естественной «варки» стекла был реализован в ходе огненных извержений на 26 автономных фокусах горения.



Рисунок 6.5.10. Хемограмма, отражающая вариации составов высоконатровых паралав и стекол (A), а также осадков из выбросов грязевых вулканов и неогеновых песчаников (Б) в координатах [(Si,Ti)O₂ + (Al,Fe)₂O₃ + P₂O₅] – [(Fe,Mn,Mg,Ca)O] – [(Na,K)₂O].

Температурный режим. Для реконструкции температур ликвидуса паралав и последующей кристаллизации отдельных минералов и закалки стекол в процессе охлаждения полученных расплавов был использован комплексный подход.

Близкое сходство состава протолита паралав, возникших на грязевых вулканах площади Алтын-Эмель, и стекольных шихт позволило использовать информацию по технологическим схемам стекловарения применительно к плавлению природных «шихт». Это позволило в деталях реконструировать последовательность и температурные рубежи физико-химических превращений, предшествовавших появлению высоконатровых силикатных расплавов (рис. 6.5.11). Реакции в содовой шихте начинаются с твердофазовых взаимодействий между карбонатами Na, Ca и Mg, завершающиеся образованием двойных солей:

$$Na_2CO_3 + MgCO_3 \rightarrow Na_2Mg(CO_3)_2 T > 300^{\circ}C;$$
(5)

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 \rightarrow Na_2Ca(CO_3)_2 T > 550^{\circ}C.$$
(6)

Двойные карбонаты Na-Mg и Na-Ca первыми реагируют с кварцевым песком с образованием силикатов натрия, магния, кальция и выделением газообразного CO₂:

$$Na_2Mg(CO_3)_2 + 2SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + MgSiO_3 + 2CO_2 T > 340-620^{\circ}C;$$
 (7)

$$Na_2Ca(CO_3)_2 + 2SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + CaSiO_3 + 2CO_2 T > 600-800^{\circ}C.$$
 (8)

Первая жидкая фаза, представляющая собой эвтектический расплав Na₂Ca(CO₃)₂ – Na₂CO₃, появляется при температуре 740°C. При дальнейшем росте температуре плавятся также индивидуальные соединения: Na₂CO₃ ($T_{nл.} = 850$ °C); Na₂Ca(CO₃)₂ ($T_{nл.} = 820$ °C). Эти натрово-карбонатные расплавы обволакивают ранее не прореагировавшие кварцевые зерна, и концу этапа при T=950-1150 °C формируется плотная спекшаяся масса. Минералогопетрографические особенности высоконатровых паралав Алтын-Эмеля указывают на то, что все эти реакции были осуществлены в природных условиях и, вероятно, при температурах, близких к указанным выше.

Экспериментально определенная температура размягчения образцов паралав с содержанием $Na_2O \ge 7$ мас.% составила 950°С, следовательно, солидус данной системы находится ниже 950°С. В эксперименте при T=1030°С после закалки в высоконатровом стекле были обнаружены только закалочные кристаллиты диопсида и волластонита. Это позволяет утверждать, что температура ликвидуса данных образцов паралав была превышена. Поскольку в природном процессе плавление претерпевали «шихты», обогащенные сульфатной серой и содержавшие воду, их температура ликвидуса должна была быть значительно ниже 1030°С.

Температуры ликвидуса паралав, рассчитанные в программе MELTS (без учета влияния флюсующих добавок хлоридов, сульфатов и фторидов) [Ghiorso, Sack, 1995], составили 1147-1220°С. Расчетные температуры кристаллизации диопсида, рассчитанные по алгоритму [Putirka et al., 2003], составили 1013-1279°С. Отсутствие псевдоволластонита в паралавах указывает на

то, что температурный рубеж в 1220°С расплавами не достигался (согласно расчетам по программе MELTS температуры появления псевдоволластонита составляют 1196-1225°С).

На фазовой диаграмме Na₂O-CaO-MgO-SiO₂ (частное сечение при Al₂O₃ =10 мас.%) составы паралав Алтын-Эмеля проектируются вблизи котектики CaMgSi₂O₆ - CaSiO₃ в интервале температур 1170-1090°C (рис. 6.5.12). Составы стекол проектируются в поле девитрита (Na₂Ca₃Si₆O₁₆), что отвечает температуре <920°C. Присутствие кристобалита, часто возникающего метастабильно в интервале температур от 1150-1200°C до 850-900°C [Schairer, Yagi, 1953; Grapes et al., 2011] не позволяет рассматривать его как признак достижения породами температуры 1470°C при P=1 атм.

Таким образом, в зонах воздействия горящих газовых струй поля Алтын-Эмель плавление смеси песчано-глинистых осадков и солей осуществлялось при T < 1200°C. Солидификация паралав, вероятнее всего, происходила в интервале T=1000-900°C.

Длительность термических процессов. Гетерогенность всех изученных паралав и закалочная морфология породообразующих минералов указывают на малые длительности высокотемпературных процессов и стремительное охлаждение этих расплавов/пород. Например, в маловязких стеклах (вязкости от 10^{-4.34} до 10^{-1.60} при 1095–1178°C) сохраняются резкие различия концентраций Na, K, Cl, а на отдельных участках также и Al (стекла «нефелинового» состава). Только стремительная закалка остывающего (стеклующегося) расплава позволяет объяснить сохранение тонкой эмульсии несмешивающихся жидкостей, отвечающей начальной стадии коалесценции капель (рис. 6.5.9).

В высоконатровых паралавах Алтын-Эмеля отсутствуют NaCa-силикаты – комбеит (Na₂Ca₂Si₃O₉), характерный для ультращелочных лав Олдонио Ленгай [Klaudius, Keller, 2006], и девитрит (Na₂Ca₃Si₆O₁₆) обычный для бракованного технического стекла, но пока не обнаруженный в природе [Граменицкий и др., 2000]. Вместе с тем составы изученных стекол оптимальны для появления обеих фаз. В промышленных Na-Ca стеклах девитрит кристаллизуется только в случае нарушения технологического режима охлаждения. Наиболее «опасным» для возникновения кристаллических дефектов является интервал 720-600°С, где длительность индукционного периода нуклеации девитрита здесь минимальна и составляет 26 часов при 720°С и 2 часа при 600°С [Zanotto, 1991; Fokin, Zanotto, 2007]. Отсутствие этой фазы в стеклах изученных паралав позволяет утверждать, что они выдерживались при температуре 720°С менее суток, и не более 2 часов при 600°С. Сохранность в паралавах неассимилированных зерен кварца (по аналогии с процессами стекольного производства) позволяет оценить длительность факельного горения метана в несколько часов [Бутт, Полляк, 1971; Павлушкин, 1983; Jebsen-Marwedel, Bruckner, 2010]. Образцы, экспериментально прогретые при 1030°С в течение 19 часов, содержали в 2-3 раза меньше неусвоенных кварцевых зерен, чем исходные

паралавы. Следовательно, горевшие метановые струи прогревали осадки при T >1030°C не более 20 часов.



Рисунок 6.5.11. Обобщенная схема, отражающая последовательность и температурные рубежи физико-химических превращений в ходе высокотемпературных твердофазовых преобразований и последующего плавления насыщенного солями глинистого осадка под действием короткоживущих горящих газовых струй на грязевулканическом поле Алтын-Эмель. На диаграмме также указаны реконструированные различными способами температуры кристаллизации отдельных минералов и закалки стекол в процессе охлаждения высоконатровых расплавов.



Рисунок 6.5.12. (А) Проекции составов паралав и стекол на обогащенной SiO₂ части фазовой диаграммы в координатах CaO–MgO–SiO₂ (*тонкие пунктирные линии* [Morey, 1963]), на фазовой диаграмме Na₂O-CaO-MgO-SiO₂ (частное сечение при Al₂O₃ = 10 мас.%) (*толстые сплошные линии* [Levin et al. 1969]), на диаграмме в координатах Na₂O–CaO–SiO₂ (*тонкие пунктирные линии* [Morey, Bowen, 1925]) и на фазовой диаграмме в координатах Na₂O–CaO–SiO₂ (частное сечение при MgO = 5%) (*толстые сплошные линии* [Shahid, Glasser, 1972]). (В) Проекции составов паралав и стекол на диаграмму в координатах (MgO + CaO)–(SiO₂ + Al₂O₃) [Karlsson et al., 2002].

Окислительно-восстановительный режим. Для горящих метановых струй, сопровождавших извержения грязевых вулканов Алтын-Эмеля, в целом был характерен избыток топлива относительно окислителя. Это подтверждается повсеместным восстановлением сульфатов до сульфидов (пирротиновая эмульсия в стеклах), преобладанием в паралавах Fe^{2+} над Fe^{3+} (FeO/Fe₂O₃ = 2.29-13.00), наличием сажистого углерода. Главными восстановителями выступали продукты неполного окисления и термического разложения метана – элементарный углерод и CO. Это позволяет предположить, что температура пламени метановых струй не достигала 1800°С.

Экстремальные значения температуры и восстановительного потенциала реконструированы для единичных точек. В трех глыбах паралав замкнутые пустоты оказались заполнены рыхлым агрегатом сажистого углерода и микрокристаллитов волластонита и диопсида. Здесь же были обнаружены самородное железо и кремний (рис. 6.5.8 Д, Е). Находка

Si⁰ позволяет реконструировать условия, существовавшие на стадии газового барботажа расплава. Промышленный процесс карботермического восстановления Si и SiC из SiO₂ осуществляется в ходе термического крекинга метана при T_{min} =1400°C [Pokorná et al., 2008; Cetinkaya, Eroglu, 2011] и идет в два этапа:

1) образование газообразного SiO:

$$\operatorname{SiO}_{2\,(\mathrm{s})} + \operatorname{CH}_{4\,(\mathrm{g})} \to \operatorname{SiO}_{(\mathrm{g})} + \operatorname{CO}_{(\mathrm{g})} + 2\operatorname{H}_{2(\mathrm{g})}; \tag{9}$$

2) диспропорционирование газообразного SiO:

 $SiO_{(g)} + C(CO, H_2)_{(g)} \rightarrow SiO_{(g)} \rightarrow Si^0 + SiO_2$ или SiO_n . (4)

При конденсации таких паров образуются самородный кремний, а также кристаллические или аморфные силикаты (в нашем случае волластонит, диопсид и стеклянные микросферы). При горении метановых струй на грязевых вулканах Алтын Эмеля рост температуры до этого рубежа был локальным и кратковременным. Фугитивность кислорода, отвечающая буферу ССО при T = 1400°C, была рассчитана по данным [Кадик, Луканин, 1986] и составляет lgf O_2 = -12.35. Высокая пористость пород (до 50 об.%) отражает высокую газонасыщенность расплава в начале солидификации.

6.5.6. Теплофизическая модель

Огненные извержения на грязевулканическом поле Алтын-Эмель привели к приповерхностному (на глубине до 30 см) выплавлению низкотемпературных (950-1050°C) эвтектодных расплавов из песчанистых илов, пропитанных солями натрия (Na₂CO₃ + Na₂SO₄ + NaCl + бораты Na). Предполагаемый источник термических преобразований – мелкие газовые струи, горевшие над поверхностью вулкана и ниже нее в сообщающейся системе трещин – радиальных или же образующих сетку с размером «ячейки» 15-40 см. Объект был использован для моделирования природной ситуации «пламени с рассекателем», в зоне действия которого реализовался режим термометаморфизма с реконструированными параметрами (табл. 6.2.7).

В задаче рассматривался упрощенный модельный участок с тремя жерлами, расположенными в углах равностороннего треугольника-«ячейки» с длиной стороны 25 см (рис. 6.5.12). Диаметр каждого подводящего канала, из которого в атмосферу истекает горючий газ (CH4) составляет 3 см. Точка выхода пламени – на глубине 25 см; высота надземной части факела – 0.5-1 м. В данном варианте для обеспечения горения непосредственно в жерле к метану добавлялся кислород. Расход газовой смеси составлял 0.03 кг/с или 18 м³/ч. Температура газа и окружающей среды – 25°С. Горящие струи данной конфигурации вызывают интенсивный прогрев пород до 1000-1200°С в радиусе до 10 см от центра подводящего канала на глубине от 5 до 25 см. При этом на поверхности надземная часть горящей струи прогревает окружающие

осадки до 700°C только в зоне их непосредственного контакта. На расстоянии первых сантиметров от подводящего канала температура прогрева осадков стремительно падает и не превышает 550°C.

Таким образом, результаты моделирования подтвердили, что выплавление низкотемпературных (950-1050°С) расплавов из песчано-глинистый осадка, пропитанного Na водорастворимыми солями, могло реализоваться на глубине 5-25 см в случае существования системы заглубленных мелких метановых горящих струй. Такая система струй не обеспечивала плавление более тугоплавких смесей, лишенных флюсующих добавок – карбонатов, сульфатов и боратов Na. Непосредственно на поверхности осадков тепловые нагрузки, обеспечивающие их высокотемпературный термометаморфизм и плавление, не достигались.



Рисунок 6.5.12. Математическая модель системы мелких прямолинейных горящих струи – «пламя с рассекателем» (грязевулканическое поле Алтын-Эмель, Казахстан).

А – изоповерхности температуры факела.

- Б поле температуры в центральном вертикальном сечении факела (°С).
- В поле температуры в грунте в горизонтальном сечении на глубине 12.5 см (°С).
- Γ поле температуры на поверхности земли (°C).

388

6.6. Плавление фрагментов пелитового субстрата в присутствии морской воды в гигантском газовом факеле (грязевый вулкан о. Гарасу)

6.6.1. Сценарий извержения грязевого вулкана о. Гарасу 28 марта 1977 года

Островной грязевый вулкан о. Гарасу – один наиболее крупных активных в Бакинском архипелаге, расположенном в акватории Каспийского моря. Четыре из пяти его извержений за период 1810-2022 гг. сопровождались воспламенением газов [Ковалевский, 1940; Алиев и др., 2009]. Извержение грязевого вулкана остров Гарасу 28 марта 1977 года носило катастрофический характер, сопровождалось выбросом значительного объема брекчии (более 1.5 млн м³) [Якубов, Алиев, 1978; Геология Азербайджана, 2008]. Извержение началось с подземного гула, затем появился черный дым и облако водяного пара. Следом возник столб пламени высотой более 500 м, который существовал около часа (рис. 6.1.3). Факел окружало облако водяных паров. В течении нескольких последующих дней над поверхностью моря спорадически появлялись короткоживущие факелы, высота которых достигала 200-250 м.

Во время извержения непосредственно в гигантском факеле происходил обжиг и плавление мельчайших фрагментов сопочной брекчии, завершившиеся образованием «лапиллей» – полых округлых образований (0.1 мм – 2 см), стенки которых сложены высокопористым алюмосиликатным стеклом. После извержения на поверхности Каспийского моря скопился слой лапиллей, а их находки были сделаны даже на расстоянии 15 км от места извержения.

6.6.2. Минералого-геохимическая характеристика пирогенных пород

Лапилли представляют собой пустотелые округлые образования болотно-зеленого цвета с гладкой блестящей внешней поверхностью, практически полностью сложенные силикатным стеклом (рис. 6.6.1). Мелкие лапилли (диаметром ≤ 5 мм) по форме приближаются к сферам, тонкостенные (толщина стенок 0.1-0.5 мм); имеют внутри одну полость, которая занимает до 80% объема лапилли (рис. 6.6.1 A, Д, Е). Очертания более крупных (5 мм – 2 см) лапиллей чаще иррегулярные (реже вытянутые). Они представляют собой произвольную комбинацию нескольких округлых тел и, вероятно, образовались в результате агрегации более мелких частиц, находившихся в пластичном состоянии (рис. 6.6.1 A, Б). Внутри таких лапиллей, как правило, находится несколько отдельных замкнутых полостей, разделенных стенками, толщина которых варьирует от 50 мкм до 2 мм. Стенки лапиллей и внутренние перемычки сложены пористым алюмосиликатным стеклом, доля которого составляет 75-90 мас.%. В стекле регулярно

присутствуют недоплавленные песчинки кварца (до 15 мас.%), полевых шпатов (до 5-9 мас.%), и, редко, зерна пироксенов, рутила, ильменита и циркона (рис. 6.6.2, 6.6.3). Новообразованных силикатов – продуктов высокотемпературного преобразования пелитового протолита, типичных для пирогенных пород, таких как основной плагиоклаз, клинопироксен, кордиерит, обнаружено не было. Поры в стекле оболочек и перемычек закрытые, размером от 1 мкм до 500 мкм; их объем составляет до 50 % от общего объема оболочки. В силикатном стекле присутствуют скопления мельчайших сульфидных глобул (<2 мкм) – продукты ликвации между силикатной и сульфидной жидкостями (рис. 6.6.3 А-В). На поверхности стенок лапиллей были обнаружены скелетные кристаллы сильвина и галита, а в открытых порах присутствуют мельчайшие индивиды барита и гипса.

Характерной особенностью внутреннего строения лапиллей является обилие на внутренней поверхности крупных полостей округлых уплощенных (таблеткоподобных) (1 мкм -500 мкм в диаметре) агрегатов, сложенных сульфидом Fe (с примесями Cu) со стехиометрией, близкой к FeS (рис. 6.6.2 A, 6.6.3 E, 6.6.4). Крупные агрегаты сульфидов имеют дендритную либо скелетную структуру. Дендритные сростки преобладают (рис. 6.6.4 Е), однако в ряде случаев фиксируются скелетные кристаллы с хорошо различимым главным стволом, первичными и вторичными ветвями (рис. 6.6.4 Б-Д). На поверхности таких агрегатов и в сульфидном матриксе присутствуют мельчайшие «нашлепки» и шарики силикатного стекла (<1-2 мкм) и микроглобулы состава (Fe,Ni,Co,Cu)S (<1 мкм). Поверхность многих крупных сульфидных стяжений частично или, реже, полностью покрыта тонкой пленкой сливного гематита (и/или (окси)гидроксидов Fe) (рис. 6.6.5 А-В). Реже на поверхности сульфидных стяжений гематит образует ажурные агрегаты из пластинчатых или игольчатых кристаллов (рис. 6.6.5 Г-Е). В крупных полостях внутри лапиллей регулярно присутствуют немногочисленные удлиненные кристаллы ангидрита, изредка образующие веерообразные сростки (рис. 6.6.2 Д, 6.6.5 А-В). Нуклеация ангидрита происходит как на стекле стенок, так и на поверхности сульфидных глобул, покрытых пленкой гематита. Этот факт указывает на кристаллизацию ангидрита на самом позднем этапе фазообразования в полостях лапиллей уже после частичного окисления сульфидов Fe. В крупных полостях изредка присутствует сажистый углерод (рис. 6.6.2 Д, 6.6.5 Д).

Стекла, слагающие лапилли, по количеству кремнезема варьируют от основных до средних (45.53-55.92 мас.% SiO₂) и неизменно обогащены глиноземом (14.85-20.95 мас.% Al₂O₃) (табл. 6.6.1, рис. 6.2.5). Распределение CaO (8.19–20.92 мас.%), FeO (5.12–14.40 мас.%), в меньшей степени, MgO (2.72–5.07 мас.%) и K₂O (0.64–3.18 мас.%) в стекле гетерогенно. Концентрация Na₂O практически постоянна (1.35–2.86 мас.%). Регулярно отмечается сера (до 0.30–1.00 мас.% SO₃) и хлор (до 0.17 мас.% Cl). В примесных количествах постоянно присутствуют TiO₂ (0.63–1.13 мас.%) и MnO (до 0.35 мас.%); в единичных точках анализа был

зафиксирован – P₂O₅ (0.25 –1.05 мас.%). В каймах стекла (<10 мкм), оконтуривающих расплавленные кварцевые зерна, содержат 73.5-96.5 мас.% SiO₂.

Моносульфид железа образует в порах лапиллей индивиды двух морфологических типов. Его стехиометрия близка к FeS, однако примесный состав при этом может существенно варьировать. Дендритные и скелетные агрегаты слагает моносульфид Fe, максимально близкий по стехиометрии к FeS и содержащий только примесь Cu (0.5–0.6 мас.%). Наиболее разнообразен примесный состав микроглобул сульфида Fe, расположенных на поверхности скелетных агрегатов (Fe,Cu)S ((в мас.%): Ni (0.3–0.9), Co (0.4–0.5) и Cu (0.3–0.5)). Глобулы FeS из ликвационных структур в силикатном стекле всегда содержат Ni (0.3–1.2 мас.%) и Cu (0.3-0.7 мас.%).

6.6.3. Состав продуктов горения газового факела, законсервированных в виде включений в пирогенных породах

В газах, которые были захвачены и законсервированы в порах и пустотах лапиллей при закалке силикатных расплавов, методом беспиролизной газовой хромато-масс-спектрометрии в общей сложности было диагностировано 158 соединений. Среди них доминирует CO₂ (76.0 %), присутствуют N₂ (3.1 %) и вода (2.9 %), в следовых количествах обнаружен метан (0.002 %) (табл. 6.4.4). Газы из пор лапиллей отличает обилие и разнообразие S-содержащих соединений – суммарно 1.57 %. Среди них преобладают SO₂ – 1.12 % и серосодержащие УВ – 0.29 %; постоянно присутствуют CS₂ – 0.12 % и COS – 0.04. Значительный процент (7.8% в сумме) в составе этих газов приходится на долю кислородсодержащих углеводородов – альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, эфиров и фуранов. В газовой фазе присутствуют недоокисленные тяжелые (до C₁₅-C₁₈) парафины, олефины и циклические УВ. Газ из лапиллей также содержит Cl-и Вг-производные сложных органических соединений: 1-хлорбутан C₄H₉Cl (0.64 %), хлордифторацетонитрил C₂ClF₂N (следы) и 2-бром-1-(5-тетразолил)-этанол C₃H₅BrN₄O (0.03 %).



Рисунок 6.6.1. Облик пустотелых алюмосиликатных стекловатых лапиллей, образовавшихся при плавлении фрагментов сопочной брекчии в гигантском факеле (извержении островного грязевого вулкана о. Гарасу 28 марта 1977 г).

А – Вытянутые и сферические лапилли болотно-зеленого цвета с гладкой блестящей внешней поверхностью. Внутри одна (реже две) крупные полости.

Б – Лапилли иррегулярной формы с несколькими полостями.

В, Г – Перфорация тонких стеклянных стенок пустотелых лапиллей.

Д, Е – Сферическая лапилля с пористыми стеклянными стенками до (Д) и после вскрытия (Е).



Рисунок 6.6.2. Облик и внутреннее строение лапиллей.

А – Вскрытая мелкая сферическая лапилля. На поверхности стенки полости – округлые уплощенные агрегаты сульфида Fe.

Б, В, Г – Стенки и перемычки внутри лапиллей из высокопористого алюмосиликатного стекла.

Д – Сажистый материал (С⁰), агрегаты сульфида Fe под гематитовой корочкой и сросток кристаллов ангидрита в крупной полости на поверхности стеклянной стенки.

Е – Внешняя поверхность лапилли. В массе алюмосиликатного стекла выделяются обогащенные кремнеземом участки с реликтами неусвоенных кварцевых песчинок.

A, Б – SE фото, B-E – BSE фото. Anh = ангидрит; Brt = барит; (Fe,Cu)S = сульфид железа со стехиометрией, близкой к FeS; Gl = стекло; Si-rich Gl = обогащенные Si стекло; Hem = гематит.



Рисунок 6.6.3. Внутренняя анатомия стенок лапиллей, состоящих из алюмосиликатного стекла. А – Фрагмент стенки лапилли. Алюмосиликатное стекло содержит обильные недоплавленные песчинки кварца и полевых шпатов.

Б, В – Сульфидная эмульсия (Fe,Ni,Cu)S в стекле, фиксирующая следы течения расплава.

Г, Д – Окруженные концентрическими трещинами кварцевые песчинки и не до конца ассимилированные плагиоклазовые и калишпатовые зерна.

E – Агрегаты сульфида Fe поверхности стеклянной стенки, окаймляющей крупную полость. BSE фото. (Fe,Cu)S и (Fe,Ni,Cu)S = сульфид железа со стехиометрией, близкой к FeS; Gl = стекло; Qz = кварц; Pl = плагиоклаз.



Рисунок 6.6.4. Морфология не окисленных агрегатов сульфида Fe, кристаллизующихся на внутренней поверхности крупных полостей.

А – Скопление таблеткоподобных агрегатов сульфида Fe на поверхности алюмосиликатного стекла.

Б-Д – Крупные агрегаты (Fe,Cu)S со скелетной структурой, на поверхности которых расположены мельчайшие шарики и «нашлепки» силикатного стекла и микроглобулы (Fe,Co,Ni,Cu)S. В скелетных образованиях хорошо различимы главный ствол, первичные и вторичные ветви.

Е – Агрегат (Fe,Cu)S с дендритной структурой и россыпью микроглобул (Fe,Co,Ni,Cu)S на поверхности.

BSE фото. (Fe,Cu)S и (Fe,Co,Ni,Cu)S = сульфид железа со стехиометрией, близкой к FeS; Gl = стекло.



Рисунок 6.6.5. Агрегаты сульфида Fe из крупных полостей, подвергшиеся вторичным изменениям.

A-B – Скелетные и дендритные агрегаты (Fe,Cu)S, поверхность которых полностью или частична покрыта тонким слоем из сливного гематита. Ангидрит – поздняя фаза, кристаллизующаяся на поверхности стекла и гематита.

Г-Е – Ажурные агрегаты гематита на поверхности сульфидных стяжений.

BSE фото. Anh = ангидрит; (Fe,Cu)S и (Fe,Co,Ni,Cu)S = сульфид железа со стехиометрией, близкой к FeS; Gl = стекло; Hem = гематит.
Таблица 6.6.1. Представительные и средние составы стекол (мас.%), слагающих стенки лапиллей, а также валовый состав лапиллей, возникших при обжиге сопочной брекчии в факеле (извержении островного грязевого вулкана о. Гарасу 28 марта 1977 г.)

Образец	Валовый состав	Представительные составы стекол								Средн	Мин	Макс						
SiO ₂	57.42	46.98	46.15	45.53	52.93	51.13	53.57	52.84	49.53	52.63	52.39	52.24	55.00	53.72	55.20	52.23	45.53	55.92
TiO ₂	0.75	0.98	1.10	1.13	0.92	0.80	0.78	0.93	1.00	0.82	0.98	0.88	0.98	0.67	0.95	0.92	0.63	1.13
Al_2O_3	14.85	17.08	16.50	16.51	17.61	15.29	14.98	16.10	14.85	18.89	18.50	20.95	18.37	19.20	17.67	17.70	14.85	20.95
FeO	-	9.51	8.53	8.08	7.36	6.28	6.39	5.12	14.40	6.41	6.23	6.12	8.19	6.02	5.91	7.22	5.12	14.40
Fe_2O_3	6.30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MnO	0.12	< 0.16	0.35	0.25	0.21	< 0.16	< 0.16	0.28	< 0.16	< 0.16	0.30	< 0.16	< 0.16	< 0.16	< 0.16	0.06	< 0.16	0.35
MgO	2.58	3.68	4.10	3.86	3.78	3.35	2.75	3.02	3.90	3.80	5.07	4.44	3.73	3.85	3.71	3.64	2.72	5.07
CaO	8.24	17.69	19.04	20.92	12.62	19.24	16.68	16.65	11.54	12.73	12.28	9.60	8.49	10.21	11.63	12.94	8.19	20.92
BaO	0.09	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	-	-
Na ₂ O	1.99	1.43	1.35	1.47	1.95	1.44	1.79	1.83	2.04	1.79	1.83	2.48	2.43	2.29	1.87	2.01	1.35	2.86
K_2O	2.43	1.05	0.89	0.64	2.14	1.77	2.05	1.88	2.19	2.22	2.10	2.76	2.75	2.70	2.79	2.21	0.64	3.18
P_2O_5	0.17	< 0.15	1.05	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	0.05	< 0.15	1.05
SO_3	0.94	0.90	0.85	1.00	0.42	0.60	0.50	0.35	< 0.12	0.37	0.32	< 0.12	< 0.12	0.30	0.47	0.34	< 0.12	1.00
Cl		0.14	0.11	0.16	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	0.15	0.14	< 0.10	< 0.10	0.11	0.17	0.05	< 0.10	0.17
ΠΠΠ	3.28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	99.14	99.44	100.02	99.55	99.94	99.90	99.49	99.00	99.45	99.81	100.14	99.47	99.94	99.07	100.37	99.35	98.49	100.37

Для стекло приведены данные СЭМ-ЭДС анализа. Предел обнаружения указан 36. Средний состав дан по 24 анализам.

6.6.4. Реконструкция режима термометаморфизма осадков

Полые лапилли, стенки которых сложены высокопористым алюмосиликатным стеклом, представляют собой продукты валового плавления рассеянных капель исходно обводненной глинистой массы в высокотемпературном ядре гигантского (400-500 м в высоту) горящего газового факела, которые затем были стремительно закалены при попадании в морскую воду. Лапилли можно рассматривать как природные аналоги алюмосиликатных полых микросфер зол уноса ТЭЦ [Сокол и др., 2001; Sokol et al., 2000, 2002]. Возникновение этих двух типов полых стекловатых сферических частиц происходит по сходным механизмам – в результате плавления минерального вещества под воздействием горящего газа и последующей восходящей миграции расплава в газовом потоке в виде отдельных капель. Раздув капель расплава происходит за счет увеличения объема захваченных газовых включений.

При образовании лапиллей время нахождения пелитовых частиц в высокотемпературном ядре горящего метанового факела ($T = 1400-1500^{\circ}$ C) не превышало несколько секунд, что обеспечило их валовое плавление. Вероятно, морская вода и соли (хлориды и сульфаты Na и K) в данном случае выполняли роль специфического флюса и были способны снизить температуру плавления пелитового субстрата. Участие компонентов морской воды (в частности, сульфатной серы, Cl и Br) напрямую подтверждает и ГХ-МС анализ газа, законсервированного в лапиллях. Соединениями-маркерами, указывающими на вклад морской воды в состав плавящихся смесей, являются S-содержащие углеводороды и CS₂, а также Cl- и Br-производные сложных органических соединений. Этот вывод независимо подтверждает и регулярное присутствие примесей хлора и серы в стеклах.

Появление дендритных и скелетных кристаллов моносульфида железа, а также сохранение стеклами высокой гетерогенности указывает на то, что остывание расплава происходило в режиме шоковой закалки – при попадании расплавленных частиц в морскую воду. Следовые количества CH₄ в составе газов лапиллей, наличие восстановленных соединений – многочисленных глобул FeS и C⁰ (частичек сажи) в порах и на внутренних стенках лапиллей указывают на то, что реакция окисления метана и его гомологов (C_nH_{2n+2}) в гигантском факеле, сопровождавшем подводное извержение вулкана о. Гарасу, прошла не до конца. Появлению позднего гематита, развивающегося на поверхности глобул FeS внутри лапиллей, способствовало присутствие некоторого количества паров воды, законсервированных в порах и пустотах.

Вещественные характеристики лапиллей делают обоснованным сопоставление ультравысокотемпературного пирогенного события, вызванного огненным извержением грязевого вулкана о. Гарасу с высокоэнергетичными быстрыми геологическими процессами. К этой категории Cicconi et al. [2022] относит, в частности, фульгуриты, возникающие в местах попадания разряда молнии в грунты или горные породы. Тепловой импульс воздействует на породы мишени в данном случае доли секунды, а скорость разогрева мишени может превышать 1000 К/сек, в результате чего вещество испытывает валовое плавление и испарение. Маркерами этого процесса наряду с обогащенными Si стеклами (до 82–99 мас. % SiO₂) является серия восстановленных фаз: самородные элементы (Fe⁰, Si⁰, C⁰), силициды (FeSi, Fe₃Si₇, FeTiSi₂) и фосфиды (TiP, Fe₃P) [Grapes, 2011; Pasek et al., 2012; Feng et al., 2021; Cicconi et al., 2022].

В большинстве своем природные пирогенные события, вызванные горящими газовыми факелами, несмотря на свою скоротечность (секунды-минуты) и высокие температуры (до 1500°С) [Kokh et al., 2017a; Kokh, Sokol, 2023], не достигают параметров высокоэнергетичных быстрых геологических процессов (продолжительность – миллисекунды, температура до 2000К) [Grapes, 2011; Cicconi et al., 2022]. Одним из самых скоротечных пирогенных событий, связанных с катастрофическим огненными извержениями грязевых вулканов, является образование лапиллей на о. Гарасу. Высокотемпературная стадия (T до 1500°С) этого события длилась первые секунды, а его пирогенные продукты содержат ряд восстановленных соединений, что характерно для экстремального термометаморфизма, сопровождающегося валовым плавлением и возгонкой вещества. Вероятно, это на сегодняшний день единственный пример пирогенного события, связанного с горением газовых факелов, наиболее близкого к высокоэнергетичным быстрым геологическим процессам.

6.7. Минералогическая продуктивность пирогенных пород, возникших под действием горящих газовых факелов

На примере хорошо изученных пирогенных систем (таких, как продукты природных и техногенных (терриконы) угольных пожаров) было установлено, что специфика минеральных ассоциаций пирогенных пород определяется такими параметрами, как: (1) температура прогрева осадочного протолита, длительность высокотемпературного этапа и скорость закалки расплава; (2) состав осадочного протолита; (3) наличие конвективного газового режима и (4) высокие градиенты температуры и редокс параметров. Совместное действие этих факторов определяет уникальность и разнообразие минеральных ассоциаций пирогенных пород. Наибольшим минералогическим разнообразием отличаются «тибридные» породы, возникшие в результате высокотемпературного преобразования карбонатно-пелитового протолита, мергелей и фосфоритов с высокой микроэлементной нагрузкой, а также продукты газо-транспортного синтеза. В таких породах (ассоциациях) наряду с петрогенными элементами (O, Si, Al, Fe, Mg, Ca, Ti, K и, реже, Na), микроэлементы (F, Cl, P, S, Se, As, Sr, Ba, Zn, Cd, Cr, Ni, Mn, Mo, U, Pb, Ce, Th, Zr, Sn) также становятся видообразующими в соединениях, где присутствуют от двух до шести компонентов [Gross, 1977; Lapham et al., 1980; Сокол и др., 2005; Чесноков и др., 2008; Sokol, Volkova, 2007; Grapes et al., 2011; Stracher et al., 2015; Žáček, Skála, 2015].

Ярким примером такого рода объектов являются метакарбонатные пирогенные породы формации Хатрурим – продукты высокотемпературного (T = 800-1500°C) преобразования карбонато-мергелистых биопродуктивных осадков с высокой микроэлементной нагрузкой. Комплексы пирогенных пород формации Хатрурим входят в число наиболее продуктивных минералообразующих геологических систем Земли [Hazen, Morrison, 2022]. В них были обнаружены не только более двух десятков новых минеральных видов, многие из которых являются эндемиками (например, [Gross, 1977; Galuskin et al., 2015, 2016; Britvin et al., 2015; 2018; Sharygin et al., 2019; Sokol et al., 2015; Rashchenko et al., 2019]), но и неизвестные ранее структурные типы соединений (например, тулулит $Ca_{14,0}(Fe^{3+}_{0.9}Al_{0.1})[Al_{6,0}Zn_{5.5}Fe^{3+}_{1.5}Si_{0.5}P_{0.5}Mn_{0.5}Mg_{0.5}]O_{36}$ [Khoury et al., 2016a]).

Метакарбонатные пирогенные породы формации Хатрурим отличает аномально-высокая минералогическая продуктивность (К = Мминералов/Nэлементов = 4.61) (рис. 6.7.1). Обжиг богатых Са карбонатных субстратов (Т = 800-1500°С) стимулирует образование высокосимметричных ангидритных оксидов, силикатов и сульфатов, среди которых преобладают достаточно простые соединения – 2-, 3- и 4-элементные (рис. 6.7.2, 6.7.3). Всего здесь диагностировано 143 минеральных вида. Подавляющее большинство соединений являются кислородсодержащими, однако доля сульфидов (19 видов) здесь также велика, а фосфидов (7

видов) – аномально высока для земных объектов [Britvin et al., 2015] (рис. 6.7.2). Значительный вклад в минералогическую продуктивность этих минералообразующих систем вносит обилие полиморфных модификаций: 13 химических соединений в общей сложности образуют 29 минеральных видов. Рекордное число полиморфных модификаций (4) характерно для силиката $Ca - Ca_2[SiO_4]$. В трех модификациях обнаружен SiO₂. По две модификации диагностированы для ZnS, Ag₂S, FeS, CaUO₄; Ca₃UO₆; Fe₂O₃; Ca₃[Si₂O₇]; Ca₃[Si₃O₉]; K[AlSi₃O₈], KAlSiO₄, Ba[Al₂Si₂O₈].

В продуктах обжига карбонатно-пелитовых смесей абсолютно доминируют соединения кислорода (107 видов) и Са (74 вида). Около трети минералов содержат Si (53 вида) и/или Fe (53 вида), а 25 минералов – Аl. Высокой продуктивностью отличается и сера (34 вида) (рис. 6.7.1). В этих породах 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). Соответствие между продуктивностью конкретных химических элементов и их концентрациями в породах оценивалось по алгоритму, предложенному в работах [Christy, 2015, 2018] (рис. 6.7.4). Кристаллохимическое фракционирование примесных элементов в пирогенных породах в значительной мере контролирует наличие подходящих минеральных матриц. В метакарбонатных 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. 6.7.1). Этому способствуют высокие скорости твердофазовых превращений в системах CaO-SiO₂-Al₂O₃ и низкая вязкость расплавов богатых Са основных расплавов [Сокол и др., 2005; 2007; 2008; Шарыгин и др., 2008; Шарыгин, 2015; Sharygin et al., 2013; 2019; Sokol et al., 2010; 2011; 2014; 2015; 2016; 2017; 2019b; Seryotkin et al., 2012; Khoury et al., 2015; 2016a,6; Rashchenko et al., 2019].



Рисунок 6.7.1. Склонность к кристаллохимическому фракционированию петрогенных и примесных элементов в пирогенных метакарбонатных породах из комплексов формации Хатрурим (Израиль). Минералогическая продуктивность метакарбонатных пород этого региона составляет K= $M_{\text{минералов}}/N_{\text{элементов}} = 143/31 = 4.61$. Рассчитано с использованием данных [Сокол и др., 2008; Шарыгин и др., 2008; Шарыгин, 2015; Sharygin et al., 2013; 2019; Sokol et al., 2010; 2011; 2014; 2015; 2016; 2017; 2019b; Seryotkin et al., 2012; Rashchenko et al., 2019].



Рисунок 6.7.2. Структура кристаллохимического сообщества минералов пирогенных метакарбонатных пород из комплексов формации Хатрурим (Израиль). Рассчитано с использованием данных [Сокол и др., 2008; Шарыгин и др., 2008; Шарыгин, 2015; Sharygin et al., 2013; 2019; Sokol et al., 2010; 2011; 2014; 2015; 2016; 2017; 2019b; Seryotkin et al., 2012; Rashchenko et al., 2019]. N = количество минеральных видов.



Рисунок 6.7.3. График распределения минеральных видов по числу видообразующих элементов в пирогенных породах, возникших при обжиге протолита различного состава под воздействием горящих газовых струй. Для сравнения выбраны высококальциевые ларнитовые породы формации Хатрурим [Сокол и др., 2008; Шарыгин и др., 2008; Шарыгин, 2015; Sharygin et al., 2013; 2019; Sokol et al., 2010; 2011; 2014; 2015; 2016; 2017; 2019b; Seryotkin et al., 2012; Rashchenko et al., 2019], высоконатровые паралавы грязевых вулканов поля Алтын-Эмель (Илийская провинция) [Grapes et al., 2013], а также алюмосиликатные паралавы грязевых вулканов Карабетова Гора (Керченско-Таманская провинция) [Kokh, Sokol, 2023] и Шихзарли (Каспийская провинция) [Kokh et al., 2017а].



Рисуно. 6.7.4. Диаграмма соотношения концентраций видообразующих элементов и количества образованных ими минеральных видов в пирогенных породах, возникших при обжиге протолита различного состава под воздействием горящих газовых струй. Основано на идее [Christy, 2018].

Для сравнения выбраны высококальциевые ларнитовые породы формации Хатрурим [Сокол и др., 2008; Шарыгин и др., 2008; Шарыгин, 2015; Sharygin et al., 2013; 2019; Sokol et al., 2010; 2011; 2014; 2015; 2016; 2017; 2019b; Seryotkin et al., 2012; Rashchenko et al., 2019], высоконатровые паралавы грязевых вулканов поля Алтын-Эмель (Илийская провинция) [Grapes et al., 2013], а также алюмосиликатные паралавы грязевых вулканов Карабетова Гора (Керченско-Таманская провинция) [Kokh, Sokol, 2023] и Шихзарли (Каспийская провинция) [Kokh et al., 2017а].

lgS – число минеральных видов; lgA – содержание видообразующих элементов (в атомных ppm). В красное поле попадают «избыточные» видообразующие элементы, в синее – «дефицитные» видообразующие элементы (изпользована терминология [Кривовичев, Чарыкова, 2015, 2016]). Линии с обеих сторон от центральной ограничивают 95% доверительный интервал аппроксимации (зеленое поле).

404

Таблица 6.7.1. Сводная характеристика пирогенных пород, возникших в связи горением газовых факелов [Sokol et al., 2010; 2014; 2015; 2019b; Seryotkin et al., 2012; Grapes et al., 2013; Кох и др., 2015б, 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 Т режима	Фазы- индикаторы редокс- условий
Наземный грязевый вулкан Шихзарли (Каспийская провинция). Нефтегазоносная толща.	Средние сухие Al- К паралавы. Протолит - пелиты	Жилоподобные тела, стенки подводящих каналов. Стационарная мелкая заглубленная горящая струя. Закалка расплава.	Пористые стекловатые микрозернистые паралавы, обилие закалочных форм (скелеты, футляры).	Стекло, энстатит, диопсид, основной плагиоклаз, санидин, кристобалит, 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, FeS, ангидрит	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 (натеки, «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, сфен, рутил	70-80 мас.%. Кислые сухие Al-Na	Несмесимость между (i) силикатной и фосфатно- силикатной и (ii) силикатной и сульфидной жидкостями	Стекло, Si ⁰	Пирротин, сажа C ⁰ , Fe ⁰ , Si ⁰
Наземный грязевый вулкан Карабетова Гора (Тамань) Нефтегазоносная толща.	Средние-кислые сухие Al-К паралавы. Протолит - пелиты	Оплавленная поверхность глыб, отожженных 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 (52х75 м) на поверхности вокруг устья скважины. Закалка расплава.	Монолитные стекловатые паралавы. Закалочные формы (скелеты, футляры) в очагах раскристаллизации. Микрозернистость.	Стекло, диопсид, основанной плагиоклаз, волластонит (1 <i>T</i>), псевдоволластонит, параволластонит, тридимит, кристобалит, Si ⁰	98-100 мас.%. Среднис- кислые сухие АІ-Са гомогенные	Не обнаружены	α-Ca3[Si3O9], стекло, Si ⁰	Si ⁰
Паралавы бассейна Хатрурим (пустыня Негев). Региональный разлом, мелкие 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»	Ті-андрадит, геленит, кальсилит, α - и β - Ca ₃ [Si ₃ O ₉], ранкинит, F- апатит, α - и α '- (Ca,Na,K) ₂ [(Si,P)O4], Fe-перовскит, Ca- ферриты, Ni-магнетит.	Раскристалл изованные включения в минералах	Не обнаружены	α-Ca ₃ [Si ₃ O ₉], ранкинит, α-Ca,Na,K) ₂ [(Si,P)O ₄] α'-(Ca,Na,K) ₂ [(Si,P)O ₄]	Ті-андрадит, Са-ферриты

Алюмосиликатные паралавы и клинкеры, возникающие в связи с газовыми факелами обладают низкой минералогической продуктивностью грязевых вулканах, (K Мминералов/Nэлементов <1.5). Типичными примерами таких метапелитовых пирогенных пород являются паралавы и клинкеры, возникшие при обжиге и плавлении глинистых осадков в ходе огненных извержений грязевых вулканов Карабетова Гора и Шихзарли (рис. 6.7.5, табл. 6.7.1) [Кох и др., 2015б,в; Kokh et al., 2017a; Kokh, Sokol, 2023; Кох, 2023]. Протолит этих пирогенных пород преимущественно состоит из слоистых силикатов при подчиненных количествах кварца, плагиоклаза, калиевых полевых шпатов и рассеянного пирита; количество карбонатов в них <1 мас.%. Продукты обжига и плавления таких осадков могут быть отнесены к природным аналогам керамик, созданных на основе безкарбонатного глинистого сырья («non-carbonate clayey material») [Dondi et al., 1998; Riccardi et al., 1999; Cultrone et al., 2001; Bauluz et al., 2004; Rathossi, Pontikes, 2010a,b; Laita, Bauluz, 2018].

В процессе производства керамик из глинистого сырья этого состава [Riccardi et al., 1999; Cultrone et al., 2001], при температуре $T = 700-900^{\circ}C$ происходит разложение и аморфизация слоистых силикатов; интенсивность этого процесса возрастает при T>1000°C. В случае обжига карбонатсодержащего глинистого сырья в процессе трансформации слоистых силикатов возникают высокотемпературные силикаты и алюмосиликаты Са, Са-Мд и, реже, Мд. Крайне низкое содержание кальция (< 3 мас.% CaO) в протолите пирогенных пород, возникших в ходе «огненных» извержений грязевых вулканов Карабетова Гора и Шихзарли, резко ограничивает разнообразие потенциальных минералообразующих реакций. В изученных паралавах и клинкерах отсутствуют, в частности, мелилит и волластонит – типичные минералы Сасодержащих метапелитовых пирогенных пород [Grapes, 2011, Grapes et al, 2013; Kokh et al, 2016] и керамик [Riccardi et al., 1999; Rathossi, Pontikes, 2010a,b; Grapes, 2011; Bauluz et al., 2004]. Кроме того, в случае стремительных термических событий (каковыми являются огненные извержения грязевых вулканов), резкий перегрев протолита в тепловом поле газового факела, высокая вязкость сухих низко-Са алюмосиликатных выплавок и их стремительная закалка после моментального затухания факела приводят к формирование неравновесных минеральных минералообразующих ассоциаций. Для таких систем характерно «переступание» («overstepping») через линии минеральных равновесий, а также исчезновение из ассоциаций части фаз, которые обычно возникают в квазиравновесных процессах. Рассмотрим этот тезис на примере Ca-Al мелилита – геленита, типичного для многих Si-недосыщенных пирогенных пород [Sokol et al., 2005; 2010; 2012; 2015; Grapes, 2011; Servotkin et al., 2012]. В равновесом процессе его ограниченное количество могло возникнуть в пирогенных породах грязевых вулканов Карабетова Гора и Шихзарли при Т >800°С на контакте карбонатов и дегидратированных слоистых силикатов по реакции:

 $KAl_{2}(Si_{3}Al)O_{10}(OH)_{2иллит} + 6CaCO_{3\kappa a \pi b u \mu \tau} = 3Ca_{2}Al_{2}SiO_{7re \pi e H \mu \tau} + 6CO_{2} + 2H_{2}O + K_{2}O + 3SiO_{2}$ (10)

и затем, сростом температуры, израсходоваться с образованием анортита при выдержке при T=1050°C по реакции:

 $Ca_2Al_2SiO_7 _{reленит} + 3SiO_2 \cdot Al_2O_3 _{aморфный материал} = 2CaAl_2Si_2O_8 _{aнортит}.$ (11)

Однако текстурные особенности реальных пирогенных пород, возникших при «огненных» извержениях этих грязевых вулканов, и характер локализации в них анортита скорее указывают на кристаллизацию непосредственно из расплава. Это один из фактов, свидетельствующих в пользу резкого перегрева системы и переступания через равновесие, продуктом которого должен был являться геленит.

В паралавах грязевых вулканов поля Алтын-Эмель и стекловатых породах аварийной скважины Тенгиз Ca-Al силикаты, такие как мелилит и доррит, также обнаружены не были, однако появляются модификации Ca₃Si₃O₉, в количествах до 5-9 мас.% [Grapes et al., 2013; Kokh et al., 2016]. Образование полиморфов Ca₃Si₃O₉ в этих породах объясняется достаточно высокими содержаниями CaO (6-18 мас.%), низкой вязкостью расплавов и достаточной длительностью высокотемпературного прогрева и остывания (от нескольких часов до нескольких дней). Все эти факторы поодиночке и сообща благоприятны для кристаллизации силикатных фаз, богатых Ca.

Содержание Fe в паралавах грязевых вулканов Карабетова Гора и Шихзарли главным образом определяет количество хлорита и (в гораздо меньшей мере) пирита в осадочном протолите. Умеренное содержание Fe^{2+} (~6.6 мас.% FeO в среднем) и низкое Ca (< 3.5 мас.% CaO) В паралавах благоприятно для появления в них фаялита или клиноферросилита/ферросилита. Однако вместо этих фаз в стеклах паралав фиксируются многочисленные скелетные и футлярные кристаллы титаномагнетита и ильменита, и, гораздо реже, Fe-пижонита и/или кордиерита. Железистый кордиерит (X_{Fe}=26-46 %) был обнаружен только в паралавах Карабетовой Горы.

Несмотря на то, что осадочный протолит содержит многочисленные фазы Na и K (плагиоклаз, мусковит, иллит), высокотемпературные минералы калия в метапелитовых паралавах отсутствуют. За исключением небольших количеств кордиерита (0.16–0.79 K₂O мас.%) и основного плагиоклаза (0.92-4.01 мас.% Na₂O и 0.08-1.59 мас.% K₂O), где Na и K присутствуют как примесные элементы, основные их количества сосредоточены в стекле (до 2.46 мас.% Na₂O; до 4.96 мас.% K₂O).

Изученные метапелитовые паралавы грязевых вулканов Карабетова Гора и Шихзарли характеризуются значительно более низкими показателями минералогической продуктивности (K = 1.38 и 1.33, соответственно) на фоне как генетически сходных объектов [Sokol et al., 2019b; Seryotkin et al., 2012], так и пирогенных пород, возникших в связи с природными и техногенными угольными пожарами [Сокол и др., 2005; Grapes et al., 2011; Novikova et al., 2016]. Отличительной

особенностью состава паралав Карабетовой Горы являются низкие концентрации Са (1.2-2.1 мас.% CaO) и умеренные Fe (8.1-9.3 мас.% (FeO+Fe₂O₃)), в результате чего именно Fe становится в данном случае главным видообразующим катионом, образуя 6 из 11 диагностированных здесь минеральных видов (рис. 6.7.5). В структуре минерального сообщества паралав Карабетовой Горы абсолютно преобладают кислородсодержащие безводные соединения (преимущественно 3-х и 5-элементные): простые (Si-O и Fe-O) и двойные оксиды (Fe-Ti-O и Mg-Fe-O) и сложные силикаты (Ca-Mg-Fe-Si-O, Mg-Fe-Al-Si-O и Ca-Na-Al-Si-O) (рис. 6.7.3 и 6.7.5). Несмотря на присутствие заметных количеств K, S, C и P в составе этих пирогенных породы, эти элементы не образуют здесь собственных минералов и рассеяны как примеси в других фазах (минералах и стеклах). При сходной структуре минерального сообщества паралавы грязевого вулкана Шихзарли обладают индивидуальными особенностями. Главным видообразующим катионом здесь наряду с Fe (4 из 12 минеральных видов) становится Са (5 минералов), концентрации которого несколько выше (2.8-3.5 мас.% СаО), чем в паралавах Карабетовой Горы. Однако и в этом случае собственные минералы K, S и C обнаружить не удалось. Доминируют двухэлементные соединения. Восстановленные соединения представлены единственной фазой – фосфидом Fe.



Рисунок 6.7.5. Минералогическая продуктивность (К = М_{минералов}/N_{элементов}) и структура минеральных сообществ сходных по химическому составу пирогенных алюмосиликатных пород, возникших в ходе огненных извержений грязевых вулканов Карабетова Гора [Kokh, Sokol, 2023] и Шихзарли [Kokh et al., 2017а], а также на угольных пожарах Кузбасса [Grapes et al., 2011].

Следует заметить, что в обоих рассматриваемых минераообразующих системах аномалии «дефицитные» видообразующие («избыточные», ни элементы) не обнаружены, а видообразующих мининералогическая. продуктивность элементов соответствует ИХ содержаниям в породах (рис. 6.7.4). Можно заключить, что низкую минералогическую

продуктивностью алюмосиликатных паралав грязевых вулканов Карабетова Гора и Шихзарли предопределила близость составов их протолитов, сходные условия плавления, полимеризации сухих кислых расплавов при их закалке и стекловании [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. Редкость этих фаз, а также состав газов, законсервированных в порах таких паралав, указывают на преобладание режимов полного окисления топлива. Эти особенности принципиально отличают метапелитовые пирогенные породы от генетически родственных им метакарбонатных, изученных на материале формации Хатрурим [Sokol et al., 2010; 2014; 2015; 2019b; Seryotkin et al., 2012; Rashchenko et al., 2019].

Однако среди пирогенных пород, генетически связанных с огненными извержениями грязевых вулканов, есть минеральные ассоциации, содержащие разнообразные восстановленные соединения. Это уникальные высоконатровые паралавы поля Алтын-Эмель (Казахстан), возникшие при термическом преобразовании силикатно-солевых смесей (аркозовые песчаники и глины, пропитанные карбонатами и сульфатами Na), сходных по составу с легкоплавким стекольным шихтам [Grapes et al., 2013]. Их появление обеспечило горение небольших, но многочисленных метановых струй. Этот процесс осуществлялся в режиме преобладания топлива над окислителем, следствием чего явилось обилие в паралавах восстановленных соединений (37% от общего числа минеральных видов; 6 из 16). Главным образом это пирротин, а также фосфиды Fe и самородные Fe⁰, Si⁰ и C⁰ (рис. 6.7.6). Как следствие, в этой ассоциации только 31 % минеральных видов составляют силикаты Ca, K, Al, Na, Mg, Ti: 19 % представлено оксидами Si и Ti; 12 % составляют сульфаты и фосфаты Ca.

Несмотря на аномально высокое и очень высокое валовое содержание Na₂O в этих паралавах, достигающее 11 мас.%, натрий образует всего две собственные фазы, а его основным концентратором является стекло. Натрий в данном случае проявляет себя как «дефицитный» видообразующий элемент (рис. 6.7.4). Аналогично может быть охарактеризован и Mg, который на фоне достаточно высоких валовых содержаний образует всего 1 минеральный вид и также преимущественно концентрируется в стекле. В противоположность им, кремний в этих паралавах оказывается «избыточным» видообразующим элементом, который при умеренных валовых содержаниях образует 8 собственных фаз: 5 силикатов, две полиморфные модификации SiO₂, а также присутствует в форме Si⁰. Несмотря на кристаллохимическое разнообразие новообразованных соединений, минералогическая продуктивность высоконатровых паралав

грязевых вулканов поля Алтын-Эмель минимальна (К=1.23). Главным концентратором основной массы петрогенных и многих примесных элементов в данном случае также оказывается стекло.





А – Видообразующие элементы и минералогическая продуктивность (К) паралав.

Б – Кристаллохимическая структура минерального сообщества. М = количество минералов.

Показательным является сравнение трех минералообразующих систем, в которых пирогенные преобразования однотипного низкокальциевого пелитового протолита существенно различались по длительности наиболее высокотемпературных преобразований, а также по скорости охлаждения и закалки расплавов (рис. 6.7.5). Примерами скоротечных пирогенных преобразований являются алюмо-силикатные клинеры и паралавы грязевых вулканов Карабетова Гора и Шихзарли. В качестве объекта, отвечающего наиболее длительными пирогенным преобразованиям пелитового протолита, был выбран пирометаморфический комплекс Соколиные Горы (Кузнецкий угольный бассейн), генетически связанный с подземным угольным пожаром [Grapes et al., 2011]. Было установлено, что с ростом длительности процесса пирогенной трансформации осадков от секунд (факел грязевого вулкана Карабетова Гора) до часов (грязевый вулкан Шихзарли, горение заглубленной метановой струи) и месяцев (угольный пожар, Кузбасс) в пирогенных породах резко растет количество новообразованных

кристаллических фаз, а количество стекла снижается с 70-80 до 10-30 мас.%. Пирогенные породы, возникшие в связи с угольными пожарами, характеризуются минералогической продуктивностью K=1.8, а продукты краткосрочных пирогенных процессов в пределах грязевулканических систем имеют одинаково низкие значения К ~1.3. В перспективе для пород сходных составов показатель минералогической продуктивности может быть использован как критерий качественного сопоставления длительности пирогенного события. Однако для внедрения этого подхода в практику необходимо создать статистически представительную базу минералогических данных, характеризующих пирогенные системы с различной длительностью термических событий.

6.8. Резюме к Главе 6

На грязевых вулканах термометаморфическое преобразование осадочных пород, слагающих сопочную брекчию, вызвано воздействием газовых факелов различного размера, конфигурации, локализации и длительности существования. Генерация пирогенных расплавов на грязевых вулканах всегда локальна и реализуется только в связи с заглубленными очагами горения углеводородных газов (преимущественно метана) либо при обжиге фрагментов осадочного протолита непосредственно в высокотемпературном ($T \ge 1400^{\circ}$ С) ядре факела. Как следствие, объемы пирогенных выплавок малы. Для валового плавления осадсков необходимо поддержание ультравысоких температур в очаге горения, как минимум, несколько часов, что позволяет отнести такие очаги к разряду стационарных в определении Г.Ф. Кнорре [Knorre et al., 1968]. Необходимыми условиями их функционирования на грязевых вулканах являются:

(i) сохранение избыточного газового давления в грязевулканическом резервуаре после катастрофической стадии извержения;

(ii) турбулентность газовых потоков, которая обеспечивает и поддерживает оптимальный для горения состав газовой смеси (топливо+окислитель);

(iii) наличие трещин в грязевулканических покровах для подтока воздуха и оттока продуктов горения;

(iv) устойчивость зоны высоких температур.

Как показали результаты математического моделирования реальных геологических ситуаций, в природе последнее условие достигается только в подземных очагах (табл. 6.2.7). При горении факела в атмосфере резкие колебания дебита струи часто приводят к срыву факела и разобщению зоны высоких температур и источника топлива, что ведет к прекращению горения. Даже долгоживущий вертикальный высокодебитный прямоточный газовый факел с точкой выхода пламени, расположенной на (или над) поверхности земли, не способен обеспечить

значимый радиационный теплоперенос на дневную поверхность в зоне своей вертикальной проекции. Это исключает образование высокотемпературных пирогенных пород в зоне проекции на поверхность даже самых высокотемпературных и высокодебитных газовых факелов (табл. 6.2.7).

Возникающие в связи с горением заглубленных струй газа термические ореолы сложены плавлеными и прокаленными разностями пород и, в целом, характеризуются аномальными термическими градиентами (~100°С/см в зоне плавления и ~30°С/см в зоне спекания). Для пирогенных ореолов также характерно сочетание контрастных окислительно-восстановительных условий, определяющихся соотношением топлива и окислителя в горящей смеси. Соотношение зависит не только от состава подаваемой газовой смеси, но также изменяется по мере удаления от ядра факела. Образование паралав в прямом контакте (первые сантиметры) с метановым факелом происходит в восстановительной обстановке (Fe³⁺ \leq Fe²⁺). На удалении от факела основным продуктом пирогенных преобразований является красный клинкер, образование которого происходит в окислительной обстановке (Fe³⁺ ≥ Fe²⁺). Отклонение от оптимальных пропорций топливо/окислитель в сторону избытка топлива фиксирует появление и сохранение сажи (С⁰), Fe⁰, Si⁰, сульфидов и фосфидов Fe. Находки таких фаз редки (приурочены к зонам развития паралав), а их количество незначительно, что указывает на преобладание режимов полного окисления топлива. Данные беспиролизной газовой хромато-масс-спектрометрии (в частности, отсутствие метана и этана в составе газов, законсервированных в порах паралав) подтверждают этот вывод. Избыток окислителя характерен для финальных стадий факельного горения и обычно фиксируется появлением пленок и/или оторочек порошковатого гематита.

Тела паралав безкорневые, имеют жилоподобную форму, слагают глыбы или потоки. При частом внешнем сходстве этих пород с лавами и шлаками их метаосадочная природа однозначно распознается при минералого-геохимическом анализе. Химический состав пирогенных пород определяется типом плавящегося субстрата (протолита) и варьирует от кислых высоконатровых до средних Са (с преобладанием кислых Al-K) и (табл. 6.7.1). Отличительной чертой метаморфических преобразований, вызванных шоковым термическим воздействием метанового факела на осадки, является изохимичность. В отличие от магматических эвтектоидных расплавов, пирогенные расплавы являются продуктами валового плавления предварительно дегидратированных и декарбонатизированных осадков с доминирующей пелитовой компонентой при ультравысоких температурах (T=1200-1400°C). Вследствие этого все пирогенные породы сухие. Наличие в составе протолита солевых добавок значительно понижает температуру появления расплавов (T <1200°C).

Структуры паралав типичны для продуктов стремительной закалки вязких сухих средних и кислых расплавов – в гетерогенном стекловатом матриксе заключены обильные и

разнообразные скелетные и футлярные кристаллы новообразованных минералов. Закалка расплавов, как правило, происходит вследствие резкого падения температуры при изменении дебита газовой струи и нарушении оптимального соотношения между топливом и окислителем. Характерное для природных пирогенных пород обилие неусвоенных зерен кварца и полевых шпатов, микронные размеры кристаллитов и гетерогенность стекол является следствием краткость прогрева (минуты и часы) при экстремальной температуре. В условиях резкого перегрева относительно равновесных условий плавления каждый микрообъем протолита плавится индивидуально, а высокая вязкость сухих силикатных расплавов препятствует диффузионной гомогенизации составов локальных выплавок, что приводит к возникновению «мозаичных равновесий». Изучение термического ореола аварийной скважины месторождения Тенгиз показало, что унификация состава расплава во всем объеме происходит только при длительной выдержке (дни и месяцы) в зоне действия высокотемпературного поля стационарного факела, однако в природе такие примеры неизвестны. Перечисленный набор характеристик позволяет распознавать пирогенные и вулканогенные породы сходного облика, реконструировать режим выплавления пирогенных расплавов и тип источника высоких температур.

Высокотемпературные пирометаморфические породы, возникающие в ходе огненных извержений грязевых вулканов, могут быть использованы в качестве индикаторов зон массовой эмиссии газообразных углеводородов. Алюмосиликатные пирогенные породы (прежде всего паралавы) обладают достаточно высокой резистентностью и способны сохраняться в ходе длительных геологических процессов. Обнаружение среди продуктов грязевулканической активности (в том числе и древних, – измененных, перемытых и переотложенных) фрагментов шлакоподобных пород и стекол необычного состава, не имеющих магматических аналогов, может служить указанием на существование здесь некогда горящих метановых струй значительного дебита.

ГЛАВА 7. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНИЗМА НА СОПРЕДЕЛЬНЫЕ ЛАНДШАФТЫ: ЭКОГЕОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ

7.1. Грязевые вулканы как геологический источник ртути

Значительная часть исследований биогеохимических циклов Hg в последние 25 лет была сосредоточена на разработке и усовершенствовании методов оценки вклада природных источников атмосферной ртути в ее общий планетарный бюджет, и выявлении факторов, контролирующих объемы ее эмиссии. Современные аналитические подходы и систематическое обследование территорий, удаленных от источников массированной антропогенной нагрузки, позволяют обнаруживать и количественно характеризовать ранее неизвестные и потому неучтенные природные источники ртути. В отличие от антропогенных источников, возможности человека контролировать эмиссию природной ртути отсутствует, что придает исследования такого рода особую актуальность [Nriagu, 1989; Ebinghaus et al., 1999; Gustin, 2003; Nriagu, Becker, 2003; Mason, 2009; Pirrone et al., 2009, 2010, Pacyna et al., 2010].

На сегодня установлено, что в пределах земного шара области массовой и наиболее интенсивной эмиссии Hg преимущественно сосредоточены в пределах тектонических границ, где максимально проявлена геотермическая и вулканическая активность [Gustin, 2003]. Пространственное совмещение зон массовой эмиссии ртути и областей развития грязевого вулканизма (рис. 7.1.1) заставляют рассмотреть грязевые вулканы, осуществляющие транспортировку из осадочной толщи на поверхность гигантских объемов вод, газов и твердого вещества, с точки зрения геологических источников ртути [Kokh et al., 2021a].

Несмотря на то, что повышенные концентрации ртути эпизодически отмечались в связи с наземными и подводными грязевыми вулканами [Шнюков и др., 2005; Mieiro et al., 2007; Сорочинская и др., 2008, 2015; Zaputlyaeva et al., 2020], систематических исследований поведения этого элемента в процессах грязевого вулканизма и тенденций его распределения (концентрирования/рассеяния) в грязевулканических ландшафтах до сих пор выполнено не было. Специфика распределения ртути в различных компонентах природной среды в районах развития грязевого вулканизма (на примере объектов Керченского полуострова) была выявлена нами впервые. Результаты этих исследований стали основанием для того, чтобы включить грязевые вулканы в число важных и постоянно действующих естественных источников ртути (рис. 7.1.2) [Sokol et al., 2018, 2021; Kokh et al., 2021a,b].



Рисунок 7.1.1. Схема расположения ртутных поясов Земли (1) (по данным Gustin et al. [1999]) и поясов грязевого вулканизма на Земле (по данным [Холодов 2002; Kopf, 2002; Mazzini, Etiope, 2017]) (2)



Рисунок 7.1.2. Сводная схема распределения Hg в главных компонентах грязевулканического ландшафта Керченского полуострова [Kokh et al., 2021a,b].

На Керченском полуострове в ландшафтах, сформированных грязевыми вулканами с различным режимом активности, регулярно обнаруживаются локальные аномалии Hg^0 в атмосфере. Однако корреляции между валовыми содержаниями Hg в глинистых выбросах грязевых вулканов и концентрацией Hg^0 в атмосфере над ними обнаружено не было. Вместе с тем существуют пространственные закономерности в распределении атмосферной Hg^0 . Максимальные ее концентрации (от 40-50 до 160-520 нг/м³ Hg⁰) были зафиксированы над наиболее активными газирующими грифонами и сальзами, а также над открытыми свежими трещинами, секущими грязевулканические покровы (рис. 3.2.5, 3.2.6). Эти факты позволяют предполагать, что основная доля Hg^0 транспортируется совместно с грязевулканическими газами.

Самая крупная устойчивая атмосферная аномалия (250-520 нг/м³ Hg⁰, превышающая фоновые показатели в 85-170 раз) была закартирована на Солдатско-Слободском грязевом вулкане, пребывающем в состоянии низкой активности (рис. 3.2.6). Сопоставимые концентрации атмосферной Hg⁰ характерны для площадей геотермальной и вулканической активности (в частности, для вулканического поля Татун, Тайвань [Witt et al., 2008]; вулкана Этна, Сицилия [Bagnato et al., 2007]; кратера Сольфатара и фумарольной площади Писчарелли [Bagnato et al., 2014]). Было доказано, что объем эмиссии атмосферной Hg⁰ магматическим вулканами напрямую зависит от степени их активности [Nriagu, Becker 2003; Pyle, Mather 2003; Oyarzun et al. 2005]. На периоды покоя приходится всего 10% от годового объема эмиссии Hg⁰, в ходе крупных извержений в атмосферу выбрасывается до 75% от годового бюджета Hg⁰, а эмиссия Hg⁰ за одно катастрофическое извержение может превысить средний общегодовой объем.

Активность грязевых вулканов также варьирует от фазы спокойных газовых эманаций до катастрофических извержений, сопровождающихся взрывами и мощными выбросами газа и грязевых масс. На обследованных нами объектах газортутная съемка была проведена в период их слабой или умеренной активности, характеризующейся слабым газовыделением, излиянием небольших количеств воды и обводненных глинистых масс. Только недавно было установлено, что более чем 70 % метана – основного компонента грязевулканических газов – поставляется в атмосферу именно во время сильных извержений [Kokh et al., 2017а; Mazzini, Etiope, 2017]. С высокой долей вероятности эмиссия Hg^0 грязевыми вулканами также сопряжена со степенью их активности. Точный ответ на этот вопрос способен дать только мониторинг временной и пространственной динамики изменения концентрации Hg^0 в атмосфере над грязевулканическими постройками до, после и во время извержений различной интенсивности. Проведение исследований такого рода резко осложняет скоротечность извержений грязевых вулканов и отсутствие на сегодняшний день возможности их предсказания.

Благоприятный случай для проверки этой гипотезы представился нам при выполнении газортутной съемки на Солдатско-Слободском грязевом вулкане. Несмотря на слабую грифонносальзовую деятельность этой постройки в момент обследования (08.09.2017), покровы сопочной брекчии были здесь разбиты многочисленными свежими трещинами, что указывало на его активизацию. Мы попытались установить наиболее вероятный временной интервал этого события и его связь с более масштабными геологическими событиями в регионе. В течение XX века Солдатско-Слободской вулкан пребывал в состоянии минимальной активности и извергался лишь дважды в 1930 и 1982 гг. [Шнюков и др., 2005; Пасынков и др., 2016]. Эта постройка и соседствующий с ней грязевый вулкан Джарджава приурочены к активному Восходовскому разлому З-В простирания с амплитудой смещений 0.2-1.0 км (рис. 3.2.4) [Пасынков и др., 2016]. Сейсмо-аккустические исследования выявили под ними крутопадающие зоны разуплотнения в осадочных толщах и грязевулканические камеры, расположенные на глубинах 1.7-2.7 км [Собисевич и др., 2015]. Согласно наблюдениям [Пасынков и др., 2016], активизация сразу нескольких грязевых вулканов в этой части полуострова произошла в декабре 2015 г. и началась с мощного извержения Новоселовского грязевого вулкана (3-4.12.2015), который не проявлял признаков активности более 120 лет. Следом на грязевых вулканах, приуроченных к Восходовской разломной зоне, раскрылись многочисленные зияющие трещины 10-20 см шириной и усилилось газовыделение из сальз. Пасынков и Вахрушев [2016] связали интенсификацию грязевулканических процессов в пределах Восходовской разломной зоны с активизацией тектонических процессов непосредственно в зоне Владиславовско-Восходовского краевого шва. Процесс этот был локальным, и в северной части полуострова (где общая тектоническая активность в целом выше), интенсивность грязевулканических деятельности осталась без изменений даже в пределах постоянно активного Булганакского очага.

Действительно, в период 2015-2017 гг. Керченско-Анапский район отличался аномально высокой сейсмической активностью [Калинюк и др., 2016; 2018]. В 2015 г. здесь было зарегистрировано 14 мелкофокусных (h = 4-33 км) слабых землетрясений/толчков (KП = 7.0–10.8), а в 2017 г. более половины (46 из 87) толчков, зафиксированных на Крымском полуострове. Именно в 2017 г. впервые за весь период инструментальных наблюдений Крымской сетью сейсмических станций, в центральной части Керченского п-ова (в тектонической зоне краевого шва) произошла целая серия сейсмических событий, характеризующихся КП =5.6 –7.1 (рис. 3.2.4). В январе произошло 10 толчков, в апреле – 3, в мае – 2, в августе – 1. Эпицентры 16 из них (88.9 %) располагались на глубине ≤ 10 км [Калинюк и др., 2016; 2018]. С высокой вероятностью повышенный уровень эмиссии Hg⁰, зафиксированный нами в сентябре 2017 г. на Солдатско-Слободском грязевом вулкане, стал прямым следствием этой активизации.

Грязевые вулканы Керченского полуострова являются популярными туристическими объектами, а глинистые грязевулканические выбросы стихийно используются населением в качестве «лечебных» грязей [Шнюков и др., 2005]. Концентрация Hg⁰ в припочвенном воздухе над большинством из этих объектов не превышает ПДК ртути в атмосферном воздухе (300 нг/м³, [Иванов, 1996]), что делает посещение этих объектов безопасным. В то же время существование устойчивой атмосферной аномалии Hg⁰ (с превышением ПДК до 1.7 раз) на Солдатско-Слободском грязевом вулкане, расположенном в непосредственной близости от одного из жилых районов г. Керчь, переводит данный объект в ранг экологически опасных.

Глинистые выбросы всех крупных грязевых вулканов Керченского полуострова обогащены ртутью (120-920 мкг/кг, среднее 383 мкг/кг, n = 43). На фоне низких концентраций органического вещества (\leq 1.2 мас. %) валовое содержание в них Hg в 2-18 раз превышает значения, характерные для обычных морских осадков (\leq 50 мкг/кг) [Gworek et al, 2016]. Экологически благоприятным фактором в данном случае является то, что до 70 % Hg в грязевулканических выбросах присутствует в сульфидной форме, а ее главными фазами-концентраторами выступают сульфиды с низкими произведениями растворимости (киноварь, пирит, марказит и сфалерит) [Kokh et al., 2021a,b]. Высокая щелочность грязевулканических вод препятствует их окислению и, тем самым, блокирует переход Hg в биологически доступные формы. Метилртуть и HgCl₂, обладающие высокой биодоступностью, в грязевулканических выбросах Керченского полуострова обнаружены не были.

Материал глинистых выбросов является почвообразующим субстратом для пионерных биоценозов, заселяющих грязевулканический ландшафт (рис. 7.1.3 А-В). В выбросах крупных грязевых вулканов установлено троекратное превышение среднего содержания ртути (383 мкг/кг) (табл. 3.1.4) относительно фоновых значений для почв г. Керчи (111 мкг/кг [Евстафьева и др., 2021]) и 2-6 кратное превышение в сравнении с кларковыми содержаниями Hg в почвах (60-200 мкг/кг) [Иванов, 1996]. Из 43 замеров, сделанных нами на крупных грязевых вулканах, 95 % попадают в область аномальных значений, превышающих региональный фон. В тоже время концентрации Hg (10-63 мкг/кг) в выбросах всех малых грязевых вулканов региона ниже фоновых значений (табл. 3.1.3). Все полученные значения ниже ПДК для почвы (2100 мкг/кг) [Иванов, 1996].

Большая часть значений концентраций Hg в грязевулканических водах текущего выхода попадает в диапазон 75-440 нг/л; максимальные величины характерны для упаренных вод сальз и озер, расположенных на крупных постройках – 700-1240 нг/л (табл. 4.1.4). Около 20 % значений превышают ПДК (500 нг/л) в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурнобытового водопользования [Иванов, 1996]. Концентрации ртути, установленные в грязевулканических водах – производных погребенной в ходе морской седиментации морской воды – на 2-3 порядка превышают таковые в современных морских водах незагрязненных территорий (0.5-3.0 нг/л) [Stein et al., 1996; Boszke et al 2002; Gworek et al., 2016]. Около 40 % значений выходят за пределы диапазона содержаний ртути в водах северо-восточной части Черного моря (30 – 340 нг/л), а 75 % – превышают таковые в водах западной части Азовского моря (100-140 нг/л) [Евстафьева и др., 2021]. Сравнение с геологическими объектами показало, что концентрации ртути в водах грязевых вулканов Керченского полуострова сопоставимы с диапазоном ее содержаний в водах геотермальных систем. Так, в частности, воды коллекторов в пределах активных магматических систем Италии и Малых Антильских островов содержат 10-500 нг/л Hg [Bagnato et al., 2009], а в водах геотермальных источников Национального парка Йеллоустон концентрация Hg варьирует от 1 до 600 нг/л, достигая максимума в 1900 нг/л [King et al., 2006; Ball et al., 2008].



Рисунок 7.1.3. Кермек каспийский *Limonium caspium*, произрастающий на свежих и выветрелых грязевулканических выбросах (A-B), и распределение валовых содержаний ртути в тканях его органов (Γ).

Несмотря на локальные аномалии Hg в твердых выбросах и в атмосфере, значимой биоаккумуляции Hg в травянистых растениях не выявлено. В растениях-галофитах, заселяющих грязевулканический ландшафт (кермек каспийский *Limonium caspium*, верблюдка иссополистная *Corispermum hyssopifolium*, сведа простертая *Sveda prostrate*, поташник олиственный *Kalidium foliatum*), содержания Hg низкие (5-40 мкг/кг) [Kokh et al., 2021а]. Ртуть преимущественно концентрируется в тканях корней (31-40 мкг/кг) и листьев (22-34 мкг/кг) растений (рис. 7.1.3 Г), тогда как в соцветиях ее содержание минимально (5-15 мкг/кг). Все полученные значения укладываются в нижнюю половину диапазона фоновых содержаний ртути в сухой массе наземного растительного вещества (1-100 мкг/кг) [Кабата-Пендиас, 1989].

Таким образом, в ходе работ по выявлению ртутных аномалий в грязевулканических системах на примере грязевых вулканов Керченско-Таманской провинции нами впервые были получены количественные оценки атмосферной эмиссии ртути; определены валовые концентрации Нд в нескольких компонентах окружающей среды (в водах, породах и растениях); диагностированы фазы-концентраторы Hg в твердых выбросах; определены формы ее нахождения в осадках и растениях. Установлено, что все ртутные аномалии в грязевулканических ландшафтах локальны. В грязевулканических выбросах превышение валовых концентраций Нg над фоновыми достигает 3-кратного, однако биоаккумуляция ртути травянистыми растениями не выявлена. Обнаружена пространственная закономерность в распределении атмосферных ртутных аномалий, а именно их связь с зонами, активизированными разломами, и наиболее активными грязевулканическими постройками. В их пределах превышение содержания Hg⁰ атмосфере относительно фона может достигать 170 крат. Полученные данные впервые позволили рассматривать грязевые вулканы в качестве автономного геологического источника атмосферной ртути. В перспективе вклад явления грязевого вулканизма в региональный и глобальный атмосферный бюджет Hg⁰ должен быть учтен.

7.2. Грязевые вулканы как геологический источник метана

Исследования последних десятилетий показали, что метан, поставляемый в атмосферу геологическими источниками, вносит заметный вклад в бюджет парниковых газов. По различным оценкам геологические источники метана являются вторыми по важности после болот (25 %), а их вклад в общий бюджет атмосферного CH₄ в пределах геотермальных районов достигает 8.5 % и сопоставим с таковым из антропогенных источников [Etiope, Klusman, 2002; Dimitrov, 2002, 2003; Kopf, 2003; Etiope, Milkov, 2004; Etiope, 2004, 2010; Judd, 2005]. По решению Межправительственной группы экспертов по изменению климата геологические источники метана были включены в категорию его природных источников [IPCC, 2007]. К числу главных процессов, ответственных за эмиссию метана из геологических источников, были отнесены процессы деградации сложных органических соединений осадков (созревание органического вещества), а также геотермальные и вулканические эксгаляции [Etiope, 2004, 2010].

Начиная с 2002 года, была опубликована серия работ, в которых грязевые вулканы рассмотрены как «поставщики» метана и дана предварительная оценка их вклада в региональный и глобальный атмосферный бюджеты CH₄ [Dimitrov, 2002; Etiope, Klusman, 2002; Kopf, 2003; Milkov et al., 2003; Etiope et al., 2004a,b; Etiope, 2004, 2009, 2010]. Эти оценки стали возможными в значительной мере благодаря замерам объемов газовой эмиссии в пределах наземных грязевулканических построек. Тем не менее, корректная количественная оценка такой эмиссии до настоящего времени остается сложной задачей. Начиная с 1940 года, выполнено несколько оценок метановой эмиссии грязевулканических построек, основанных на крупномасштабных измерениях [Etiope, 2004]. Первые количественные оценки глобальной эмиссия метана грязевыми вулканами опирались на ограниченные базы данных, а величины, полученные разными авторами, разнились более чем на порядок: от менее 1 Мт/год до более 10 Мт/год [Дадашев, 1963; Milkov et al., 2003; Chang et al., 2010]. Современные оценки метановой эмиссии грязевыми вулканами основываются на данных мелкомасштабных натурных измерений и включают как площадные замеры поступления газа из грунтов на газирующих площадках, так и оценки дебита отдельных небольших газовых струй. В настоящее время при выполнении таких замеров чаще всего используется камерный метод [Etiope, 2009; Chang et al., 2010]. Следует подчеркнуть, что такая методология прямого замера дебита газовых струй может быть использована только на грязевулканических постройках, пребывающих в стадии спокойных эманаций. Тогда как колоссальный объем газовых выбросов, одномоментно выделяющихся при взрывных извержениях, не поддается прямым замерам и поэтому выпадает из количественного учета.

Попытки оценить объемы выбросов газа в ходе катастрофических извержений грязевых вулканов также предпринимались неоднократно, начиная с 1940-х годов, однако их результаты сами авторы предлагали рассматривать только как полуколичественные. В 1960-е годы был создан ряд различных алгоритмов полуколичественных оценок дебита крупных и гигантских газовых струй. Кудрявцев [1963], базируясь на аналогии между беспламенными извержениями грязевых вулканов и газовыми фонтанами на скважинах, предложил оценивать расход газа, учитывая дебит свободно бьющего фонтана, соотношение диаметров жерла и скважины, давления газа и продолжительности фонтанирования. Впервые оценки объема сгорающего в ходе извержения газа были выполнены Г.П. Тамразяном для грязевых вулканов Азербайджана. Граничные условия задачи в данном случае определялись, исходя из геометрических параметров горящего газового факела. Уравнение учитывало следующие переменные величины: высота столба пламени, диаметр его окружности, время существования факела и скорость выделения газа, определенная по скорости образования горящих клубов газа и дыма. Этот подход затем был развит Ф.Г. Дадашевым [Дадашев, 1963], подсчитавшим объем газа (метана), сгоревшего в ходе извержений ряда грязевых вулканов Апшеронского полуострова. По мнению самого автора, рассчитанные таким образом величины нельзя рассматривать как абсолютные, тем не менее, они позволяют оценить объем выделившегося газа с точностью до порядка. Несколько позднее Плотников [1967] предложил оценивать объемы выбросов метана через мощность газовой струи, рассчитанной исходя из объема сопочной брекчии, выброшенной во время извержения вулкана, глубины ее выноса, диаметра подводящего канала и величины избыточного давления. До настоящего времени этими данными и ограничивались количественные оценки объемов выбросов метана при катастрофических извержениях грязевых вулканов.

За истекшие 50 лет не возникло новых инструментальных возможностей прямых замеров гигантских объемов метана, выбрасываемого в атмосферу в ходе катастрофических извержений, потому они до сих пор оставались неучтенными, а баланс эмиссии метана грязевыми вулканами продолжает оставаться недооцененным. При этом в настоящее время разработаны теоретически и имеют многочисленные прикладные разделы теплофизики, посвященные анализу процессов воспламенения и горения газовых смесей [Ахметов, 1994; 2007; Кузнецов, Конопасов, 2008].

В данном исследовании впервые была выполнена количественная оценка объемов газа, сгоревшего в ходе этих извержений [Kokh et al., 2017a, 2023]. Для этого в программном комплексе SigmaFlow [Каменщиков и др., 1995; Дектерев и др., 2010; Dekterev et al., 2010] были созданы теплофизические и газодинамические модели типичных газовых факелов, сопровождающих извержения грязевых вулканов. Поскольку достоверно известные исходные параметры для реальных геологических объектов большая редкость, для тестирования данного подхода изначально был выбран техногенный пожар на аварийной скважине нефтегазового месторождения-супергиганта Тенгиз (Казахстан), для которого удалось обнаружить в литературе максимальное число замеров определенных параметров и проследить их изменения во времени [Kokh et al., 2016]. Аварийная скважина № 37 стала идеальным объектом для апробации алгоритма создания теплофизической и газодинамической моделей для случая природных газовых факелов, поскольку в данном случае модель может быть корректно сведена к наиболее простому варианту горения газового факела на поверхности.

В качестве модельных природных объектов с максимальным количеством известных параметров были выбраны три типичных природных факела (рис. 6.1.3), сопровождавших извержения наземных грязевых вулканов. Это (1) гигантский надземный факел высотой 300 м, сопровождавший извержение грязевого вулкана Карабетова Гора 06.05.2000 г.; (2) крупный надземный факел высотой 60 м и (3) заглубленная стационарная газовая струя с высотой наземной части 1.5 м и подземной – 0.5 м (извержение грязевого вулкана Шихзарли 13.03.2011). Граничные условия для постановки и решения теплофизических и газодинамических задач были количественно определены, исходя из реальных геологических ситуаций и известных деталей сценариев огненных извержений (табл. 6.2.7).

Грязевый вулкан Шихзарли – пример типичного активного грязевого вулкана Каспийской провинции, чьи извержения регулярно сопровождаются возгораниями газа [Алиев и др., 2009, 2014]. Согласно статистическим данным, обобщенным в работах [Bagirov et al., 1996; Bagirov, Lerche, 1998; Lerche, Bagirov, 1999], выбранное для математического моделирования огненное извержение грязевого вулкана Шихзарли 13 марта 2011 года близко к среднестатистическому огненному извержению на территории Азербайджана. Несмотря на то, что высота факела может достигать и сотен метров, с вероятностью 95 % она находится в диапазоне от 60 до 100 м, и в среднем составляет 77 м. Эти характеристики позволяют использовать полученные данные для достаточно корректной оценки объема метановой эмиссии при извержениях данного типа для всей территории Каспийской грязевулканической провинции. Расчетный объем сгоревшего метана за 30 минут существования факела с высотой 60 метров составил 14 тыс. м³ (9 тонн) холодного газа (при температурс). За 5 часов существования заглубленного факела (с суммарной высотой его наземной и подземной части 2 м) сгорело 45 кг (72.6 м³) холодного газа или 308 м³ горячего газа (при температурс газа в центральной части факела равной 1600°С).

Гигантские факелы высотой более 250 м возникают достаточно редко. Они наиболее характерны для объектов Каспийской провинции, где, как правило, наблюдались на одних и тех же крупных грязевых вулканах [Bagirov et al., 1996; Bagirov, Lerche, 1998; Lerche, Bagirov, 1999]. За период исторических наблюдений гигантские факелы максимальное количество раз (8) возникали на грязевом вулкане Локбатан (Абшеронский п-ов) и по 2-3 раза на вулканах Агноур,

Келаны, Дашмардан (Шамахы-Гобустанский р-н). Кроме того, грандиозные огненные извержения с высотой факела до 1000 м характерны и для островных грязевых вулканов акватории Каспийского моря (Гарасу, Харе-Зиря, Гил, Зенбил). В пределах Керченско-Таманской провинции за период исторических наблюдений огненные извержения были зафиксированы на 7 вулканах (рис. 7.2.1), при этом только на грязевом вулкане Карабетова Гора возникали гигантские факелы. Согласно результатам моделирования, при его извержении 6 мая 2000 года за время существования (15 минут) горящего факела высотой 300 м рассчитанный объем сгоревшего газа составил 346500 м³ (225 тонн) холодного газа (нормальные условия) или ~ 2000000 м³ (при Т газа в центральной части факела 1550°С).



Рисунок 7.2.1. Схема расположения грязевых вулканов Таманского п-ва, на которых наблюдались огненные извержения (по данным [Шнюков и др., 2005]).

В дополнение к математическому моделированию с использованием программного комплекса SigmaFlow, объем газа, сгоревшего в ходе рассмотренных выше извержений, также был рассчитан и с использованием подхода, предложенного ранее Г.П. Тамразяном и Ф.Г. Дадашевым [Дадашев, 1963]. Для расчета объема сгоревшего газа использовалась формула:

$$Q_{\mathcal{E}} = \frac{\pi d^2}{4} \times h \times \frac{T}{t}, \qquad (12)$$

где: h – высота столба пламени, d – диаметр его окружности, T – время существования факела, t – время полного сгорания газового столба (по Дадашеву [1963] равно 20 секундам).

Объемы газовой эмиссии грязевого вулкана Шихзарли на первом этапе извержения 13 марта 2011 г., рассчитанные по двум разным алгоритмам для горячего газа, имеют один порядок величин: ~96000 м³ (по алгоритму SigmaFlow) и 106000 м³ (по алгоритму [Дадашев, 1963]). Для случая огненного извержения грязевого вулкана Карабетова Гора (6 мая 2000 г.) объемы сгоревшего газа, рассчитанные по двум разным алгоритмам, также характеризуются одним порядком величин (для горячего газа): ~2000000 м³ (по алгоритму SigmaFlow) и 4239000 м³ (по алгоритму [Дадашев, 1963]), однако разнятся вдвое. Такими образом, наилучшую сходимость результатов разных подходов демонстрируют варианты расчета расхода топлива для случая горения крупного факела. Таким образом, математическое моделирование показало, что упрощенный подход Ф.Г. Дадашева позволяет определить порядок величины, характеризующей объем сгоревшего газа.

Весьма информативно сопоставить полученные посредством моделирования данные об объемах метановых выбросов в ходе единичных катастрофических извержений грязевых вулканов с результатами замеров площадной эмиссии метана в режиме спокойной эманации (рис. 7.2.2, табл. 7.2.1). Большая часть таких измерений была выполнена на активных грязевых вулканах Румынии (11 объектов), Италии (6) и Азербайджана (4) [Etiope et al., 2004a,b, 2007, 2019, Spulber et al., 2010, Frunzeti et al., 2012, Baciu et al., 2018, Sciarra et al., 2019, Mazzini et al., 2021]. В Японии замеры были проведены на двух грязевых вулканах [Etiope et al., 2011], по одному объекту было изучено в Китае [Zheng et al., 2017], России [Herbin et al., 2008] и на о.Тайвань [Hong et al., 2013].

Подавляющее большинство грязевых вулканов из различных регионов мира (22 из 27; 81%) (табл. 7.2.1) в спокойном режиме эманируют от 0.03 до 37 тонн метана в год (в среднем 13.8 тонн/год). Всего на пяти из 27 грязевых вулканов объемы годовой эмиссии метана в атмосферу достигают сотен т/год (189-730 т/год, в среднем 485 т/год) (рис. 7.2.2, табл. 7.2.1). На примере грязевого вулкана Локбатан, известного своими огненными катастрофическими извержениями (рис. 6.1.1), было показано, что после огненных извержений трещинная эмиссия метана возрастала на порядок (19.2 т/год [Etiope et al., 2004b]) по сравнения с таковой в период покоя (1.36 т/год [Mazzini et al., 2021]). В пределах грязевулканических построек максимальной эмиссией СН₄ характеризуются газирующие озера большой площади и крупные грифоны. Так, например, крупное (площадью около 4500 м²) газирующее озеро на грязевом вулкане Дашгиль (Азербайджан) поставляет в атмосферу до 500 т/год метана, что равняется 2/3 от измеренного объема годовой эмиссии СН₄ на этом вулкане (727 т/год) [Etiope et al., 2004b]. В пределах Булганакского грязевулканического очага (Керченский п-ов) основным поставщиком метана в

атмосферу является газирующее Центральное озеро (площадью до 2000 м²), объем эманаций метана из которого (2.3 т/год) составляет половину от его общего замеренного бюджета (4.5 т/год) [Herbin et al., 2008].

Таким образом, наши расчеты показали, что единичный выброс метана (9 тонн) в ходе сильного, но тем не менее, рядового (типичного) извержения азербайджанского грязевого вулкана, каковым является Шихзарли, по объему сопоставим с годовой эмиссией метана большинством грязевых вулканов мира. Выброс метана в ходе катастрофического извержения вулкана Карабетова Гора составил 225 тонн. Лишь для 19 % грязевулканических построек годовые объемы метановой эмиссии имеют тот же порядок величин (рис. 7.2.2, табл. 7.2.1). Полученные нами результаты подтверждают мнение Л.И. Димитрова [Dimitrov, 2002] о том, что лишь 30 % от общего количества метана, поставляемого в атмосферу грязевыми вулканами, обеспечивается его перманентной эмиссии, тогда как более 70 % метана поступает в атмосферу в процессе сильных и катастрофических извержений. Поскольку при воспламенении метан окисляется с образованием воды и углекислого газа, для огненных извержений формально следует учитывать и вклад новообразованного СО2 в бюджете атмосферрного углекислого газа.



Рисунок 7.2.2. 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 эманации на грязевых вулканах различных регионов мира [Etiope et al., 2004a,b, 2007, 2011, 2019; Herbin et al., 2008; Spulber et al., 2010; Frunzeti et al., 2012; Hong et al., 2013; Zheng et al., 2017; Baciu et al., 2018; Sciarra et al., 2019; Mazzini et al., 2021].

Грязевый вулкан		Эмиссия метана (тонны/год)	Источник данных
Румыния		(топпылод)	
Paclele Mari	Пиклеле Мари	730	Etione et al 2004a
Paclele Mici	Пиклеле Мики	383	Etiope et al 2004a
Beciu	Бэких	189	Frunzeti et al. 2012
Fierbatori	Фирбатори	37	Etiope et al., 2004b
Lopatari	Лопатари	27	Baciu et al., 2018
Alimpesti	Алимпешты	19	Baciu et al., 2018
Monor	Монор	16	Spulber et al., 2010
Raiuti	Райути	3	Baciu et al., 2018
Andreiasu	Андреясу	1.8	Baciu et al., 2018
Lepsa	Лепсе	1.5	Baciu et al., 2018
Sacelu-Gorj	Сачелу Горж	0.03	Baciu et al., 2018
Азербайджан			
Dashgil	Дашгиль	727	Etiope et al., 2004b
Lokbatan	Локбатан	19.2*	Etiope et al., 2004b
Bakhar	Бахар	14	Etiope et al., 2004b
Kechaldag	Кечалдаг	9.8	Etiope et al., 2004b
Lokbatan	Локбатан	1.36	Mazzini et al., 2021
Италия			
Maccalube	Маккалуб	394	Etiope et al., 2019
Regnano	Реньяно	34	Etiope et al., 2007
Serra de Conti	Серра-де-Конти	19	Etiope et al., 2019
Nirano	Нирано	6.85	Sciarra et al., 2019
Frisa	Фриз	5	Etiope et al., 2019
Pineto	Пинето	3	Etiope et al., 2019
Тайвань Wu-shan-ding	Ву-шан-дин	35	Hong et al., 2013
Китай Dushanzi	Душанси	23	Zheng et al., 2017
Япония			
Murono	Муроно	21	Etiope et al., 2011
Kamou	Каму	3	Etiope et al., 2011
Россия Булганакский грязевулканический очаг		4.5	Herbin et al., 2008

Таблица 7.2.1. Измеренная *in situ* в режиме спокойной эманации суммарная эмиссия метана грязевых вулканов различных регионов мира

Замеры проводились в пределах грязевулканических построек и учитывали площадную трещинную эмиссию и выбросы отдельных крупных грифонов, сальз и газирующих озер. * замеры выполнены непосредственно после огненного извержения вблизи основного кратера.

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 минералого-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 (δ^2 H = -44.4...-4.0 ‰, δ^{18} O = -1.0...+14.5 ‰VSMOW) дегидратационной водой (20-80 %), выделяющихся в процессе прогрессивной иллитизации смектитов при диагенезе осадков. Характерно также регулярное присутствие обогащенного изотопно-тяжелым углеродом CO₂ (δ^{13} C = до +18.0 ‰ PDB) в свободно выделяющихся газах, а также растворенного в водах HCO₃⁻ (δ^{13} C = до +39.8 ‰ VPDB). Их генезис связан с процессом анаэробной микробиальной деградации 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 (B, Li, Hg, As, Na, Cl, Br, C, Ca, 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, тинкалконита и улексита. Их формирование сообща 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 ртути – 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, REE, Y – для карбонатов и редокс-чувствительные элементы – для сульфидов) и изотопные характеристики (δ^{13} C, δ^{18} O, δ^{34} 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 CO₂ через аппараты грязевых вулканов. Находки древних травертинов с аномально-тяжелым изотопным составом кислорода и углерода карбонатов (δ^{18} O = +8.1...+12.9 ‰ VPDB; δ^{13} C = +8.1...+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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдусин П.П. Грязевые вулканы Крымско-Кавказской геологической провинции. Петрографические исследования. Москва: Издательство АН СССР, 1948. – 191 с.

 Азизбеков Ш.А., Ализаде К.А., Гаджиев Т.Г., Сидоренко А.В., Шихалибейли Э.Ш.
Геология СССР. Том 47. Азербайджанская ССР. Часть 1. Геологическое описание. Москва: Недра, 1972. – 520 с.

3. Алиев А.И. Грязевые вулканы – очаги периодической газогидродинамической разгрузки быстропогружающихся осадочных бассейнов и важные критерии прогноза газоносности больших глубин // Геология нефти и газа. – 2006. – № 5. – С. 26-32.

4. Алиев Ад.А., Гулиев И.С., Рахманов Р.Р. Каталог зафиксированных извержений грязевых вулканов Азербайджана (1810-2007 гг.). Баку: Nafta-Press, 2009. – 110 с.

5. Алиев Ад.А. Грязевые вулканы Каспийского моря // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2014. – № 1. – С. 33-44.

6. Алиев Ад.А., Гулиев И.С., Етирмишли Г.Д. Извержение грязевого вулкана Шихзарли в Гобустане // Азербайджанское нефтяное хозяйство. – 2014. – № 5. – С. 3-8.

 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.

Алиев Ад.А., Етирмишли Г.Д. Новые данные об извержениях грязевых вулканов в
Азербайджане // Геология и Геофизика Юга России. – 2021. – Т. 11. – № 2. – С. 23-35.

9. Аргентов В.В., Жигулев В.В., Мельников О.А., Патрикеев В.Н. Опыт применения малоглубинной сейсмики для выяснения строения Южно-Сахалинского газоводогрязевого вулкана // Тихоокеанская геология. – 2001. – Т. 20. – № 5. – С. 3-11.

10. Ахметов Д.Г. Оценка расхода горящих газовых фонтанов по высоте диффузионного факела // ФВГ. – 1994. – № 6. – С. 25-28.

11. Ахметов Д.Г. Вихревые кольца. Новосибирск: «Гео», 2007. – 151 с.

12. Белецкий С.В., Белокрыс О.А. Основные аспекты модернизации стратиграфической схемы неогеновых отложений Крымского полуострова // Геологический журнал. – 2013. – № 3. – С. 80-100.

13. Белоус И.Р., Кирикилица С.И., Левенштейн М.Л., Утехин Т.М. О возрасте гидротермальной минерализации Донбасса // Доклады АН СССР. – 1970. – Т. 192. – № 2.

14. Бульбак Т.А., Томиленко А.А., Гибшер Н.А., Сазонов А.М., Шапаренко Е.О., Рябуха М.А., Хоменко М.О., Сильянов С.А., Некрасова Н.А. Углеводороды во флюидных включениях из самородного золота, пирита и кварца месторождения Советское (Енисейский

кряж, Россия) по данным беспиролизной газовой хромато-масс-спектрометрии // Геология и Геофизика. – 2020. – Т. 61. – № 11. – С. 1535-1560.

15. Бутт Л.М., Полляк В.В. Технология стекла. Москва: Стройиздат, 1971. – 368 с.

16. Бычков А.Ю., Костенко О.Е., Лаврушин В.Ю., Кулешов В.Н. Физико-химическая модель формирования изотопного состава карбонатных травертинов источника Тохана (Приэльбрусье, Северный Кавказ) // Геохимия. – 2007. – № 3. – С. 269-281.

Валяев Б.М., Прохоров В.С, Гринченко Ю.И., Люстих А.Е., Титков Г.А. Изотопный состав углерода газов грязевых вулканов юга СССР в связи с их генезисом // ДАН СССР. – 1980.
– Т. 254. – № 6. – С. 1459-1460.

 Васильев В. Газовые и газоконденсатные месторождения. Справочник. Москва: Недра, 1975. – 528 с.

19. Васильев В.И. Новые данные о составе метациннабарита и Hg-сфалерита с изоморфной примесью Cd // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 7. – С.701-708.

20. Ведь И.П. Климатический атлас Крыма. Симферополь: Таврия-Плюс, 2000. – 118с.

21. Веселов О.В., Волгин П.Ф., Лютая Л.М. Строение осадочного чехла Пугачевского грязевулканического района (о. Сахалин) по данным геофизического моделирования // Тихоокеанская геология. – 2012. – Т. 31. – № 6. – С. 4-15.

22. Вассоевич Н.Б., Либрович В.Л., Логвиненко Н.В., Марченко В.И. Справочник по литологии. Москва: Недра, 1983. – 509 с.

23. Верещагин В.Н., Ковтунович Ю.М., Сидоренко А.В. Геология СССР. Том 33. Остров Сахалин. Часть 1. Геологическое описание. Москва: Недра, 1970. – 432 с.

Верещагин В.Н., Ковтунович Ю.М. Геология СССР. Том 33. Остров Сахалин. Часть
Полезные ископаемые. Москва: Недра, 1974. – 208 с.

25. Власова С.Г. Основы химической технологии стекла: учеб. Пособие. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2013. – 108 с.

26. Володин Д.Ф. (ред.) Стратиграфические схемы фанерозоя и докембрия Украины. Киев: Геопрогноз, 1993.

27. Геология Азербайджана, том VII, Нефть и газ, Баку: Nafta-Press, 2008. – 672 с.

28. Геологическая карта: L-37-XIX (Керчь), XXV (Аршинцево). Государственная геологическая карта СССР масштаба 1:200000. Серия Крымская. Ред. Муратов М.В. Трест Днепрогеология, трест Крымнефтегазразведка, 1971.

29. Геологическая карта Казахской ССР масштаба 1:500000. Южно-Казахстанская серия. Ред. Чакабаев С.Е. Москва: Всесоюзное аэрогеологическое научно-производственное объединение «Аэрогеология» Министерства геологии СССР, 1979. –23 л.
30. Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М., Щекина Т.И., Плечов П.Ю. Экспериментальная и техническая петрология. Москва: Научный мир, 2000. – 416 с.

31. Гранник В.М. Сопоставление структурных элементов Сахалина и Хоккайдо // Доклады РАН. – 2005. – Т. 400. – № 5. – С. 654-659.

32. Гранник В.М. Геология и геодинамика южной части Охотоморского региона в мезозое и кайнозое. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геологоминералогических наук. Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, 2006. – 35 с.

33. Гранник В.М. Геология и геодинамика южной части Охотоморского региона в мезозое и кайнозое. Владивосток: Дальнаука, 2008. – 297 с.

34. Гранник В.М. Реконструкция Сахалинского окраинно-морского палеобассейна по геологическим и петрохимическим данным // ДАН. – 2012. – Т. 442. – № 6. – С. 784-788.

35. Губкин И.М., Федоров С.Ф. Грязевые вулканы Советского Союза и их связь с генезисом нефтяных месторождений Крымско-Кавказской геологической провинции. Москва-Ленинград: Издательство АН СССР, 1938. – 43 с.

36. Гулиев И.С., Фейзуллаев А.А., Гусейнов Д.А. Изотопный состав углерода углеводородных флюидов Южно-Каспийской мегавпадины // Геохимия. – 2001. – № 3. – С. 271-278.

37. Гулиев И.С., Фейзуллаев А.А., Гусейнов Д.А. Геохимические особенности и источники флюидов грязевых вулканов Южно-Каспийского осадочного бассейна в свете новых данных по изотопии С, Н, и О // Геохимия. – 2004. – № 7. – С. 792-800.

38. Гулиев И.С., Фейзуллаев А.А., Алиев А.А., Мовсумова У.А. Состав газов и органического вещества пород-выбросов грязевых вулканов Азербайджана // Геология нефти и газа. – 2005. – № 3. – С. 27-30.

39. Гулиев И.С., Дадашев Ф.Г., Полетаев А.В. Изотопы углеводородных газов Азербайджана. Баку: Nafta-Press, 2013. – 107 с.

40. *Гурский* Д.С., Есипчук К.Е., Калинин В.И., Кулиш Е.А., Нечаев С.В., Третьяков Ю.И., Шумлянский В.А. Металлические и неметаллические полезные ископаемые Украины. Киев–Львов: Центр Европы, 2005. – 785 с.

41. Густайтис М.А., Мягкая И.Н., Малов В.И., Лазарева Е.В., Шуваева О.В. Изучение состава минералов Нд в природно-техногенных системах // Журнал СФУ. Химия. – 2021. – Т. 14. – № 2. – С. 184-196.

Дадашев Ф.Г. Углеводородные газы грязевых вулканов Азербайджана. Баку:
 Азернешр, 1963. – 65 с.

43. Даукеев С.Ж., Воцалевский Э.С., Шлыгин Д.А., Пилифосов В.М., Парагульгов Х.Х., Коломиец В.П., Комаров В.П. Глубинное строение и минеральные ресурсы Казахстана. Том. 3. Нефть и газ. Алматы: Информационно-аналитический центр геологии и минеральных ресурсов Республики Казахстан, 2002. – 248 с.

44. Девятиярова 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.

45. 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.

46. Дектерев А.А., Гаврилов А.А., Минаков А.В. Современные возможности CFD кода SifmaFlow для решения теплофизических задач. Сборник научных статей. Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. Киев: «НПВК Триакон», 2010. – № 2 (4). – С. 117-122.

47. Деяк М.А. Сучасні водно-хемогенні утворення грязьових вулканів Керченського півострова: Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата геологічних наук. Київ, 2010.

48. Диденко-Кислицина Л.К. Кайнозой Юго-Восточного Казахстана. Часть. 1. Алматы,
 2001. – 89 с.

49. Дмитровский В.И. Инженерная геология СССР. В 8-ми томах. Том 6. Казахстан. Москва: Издательство Московского университета, 1977. – 296 с.

50. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане // Литология и полезные ископаемые. – 2004. – № 4. – С. 339-358.

51. Евстафьева Е.В., Богданова А.М., Евстафьева И.А., Макарова А.С., Мешалкин В.П., Барановская Н.В. Комплексный анализ содержания ртути в подсистемах окружающей среды Крымского полуострова // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55. – № 4. – С. 452-462.

52. Ершов В.В., Мельников О.А. О необычном извержении Главного Пугачевского газоводолитокластитового («грязевого») вулкана на Сахалине зимой 2005 г. // Тихоокеанская геология. – 2007. – Т. 26. – № 4. – С. 69-74.

53. Ершов В.В., Левин Б.В., Мельников О.А., Доманский А.В. Проявления Невельского и Горнозаводского землетрясений 2006-2007 гг. в динамике грифонной деятельности Южно-Сахалинского газоводолитокластитового (грязевого) вулкана // ДАН. – 2008. – Т. 23. – № 4. – С. 533-537. 54. Ершов В.В., Шакиров Р.Б., Мельников О.А., Копанина А.В. Вариации параметров грязевулканической деятельности и их связь с сейсмичностью юга острова Сахалин // Региональная геология и металлогения. – 2010. – № 42. – С. 49-57.

55. Ершов В.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И. Изотопно-геохимические характеристики свободных газов Южно-Сахалинского грязевого вулкана и их связь с региональной сейсмичностью // ДАН. – 2011. – Т. 440. – № 2. – С. 256-261.

56. Ершов В.В., Левин Б.В. Новые данные о вещественном составе продуктов деятельности грязевых вулканов Керченского полуострова // ДАН. – 2016. – Т. 471. – № 1. – С.82-86.

57. Ершов В.В., Никитенко О.А. Изотопный и химический состав вод Южно-Сахалинского грязевого вулкана (по результатам опробования 2009 и 2010 гг.) // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2017. – № 4. – С. 110-120.

58. Ершов В.В., Бондаренко Д.Д. Характеристика изотопного и химического состава газов, выбрасываемых грязевыми вулканами из разных регионов мира // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2020. – № 3. – С. 23-35.

59. Есенов Ш.Е., Шлыгин А.Е. Геология СССР. Том 40. Южный Казахстан. Полезные ископаемые. Москва: Недра, 1977. – 403 с.

60. Жаров А.Э. Геологическое строение и мел-палеогеновая геодинамика Юго-Восточного Сахалина. Южно-Сахалинск: Сах. обл. книж. Изд-во, 2004. – 192 с.

61. Иванов Б.Н., Косюга В.Н., Погукай В.И. Площадные экзоконтактовые редкометальные метасоматиты Шполяно-Ташлыкского рудного района // Геохимия и рудообразование. – 2011. – Т. 30. – С. 10-17.

62. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Справочник в шести книгах. Книга 6. Главные d-элементы. Москва: Экология, 1996. – 576 с.

63. Иванчук П.П. Гидровулканизм в осадочном чехле земной коры. Москва: Недра, 1994. – 158 с.

64. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. Москва: МИР, 1989. – 439 с.

65. Кадик А.А., Луканин О.А. Дегазация верхней мантии при плавлении. Москва: Наука, 1986. – 96 с.

66. Калашник А.А. Глубинные факторы формирования крупных промышленных месторождений лития в редкометалльных пегматитах Шполяно-Ташлыкского рудного района УЩ. Статья 1. Основные физико-химические свойства элементов парагенезиса руд в редкометалльных пегматитах Шполяно-Ташлыкского рудного района и геохимическая характеристика метасоматитов // Мінеральні ресурси України. – 2015. – № 2. – С. 12-21.

67. Калинчук В.В., Астахов А.С. Атмохимические ореолы рассеяния ртути над активными геологическими структурами северной части Японского моря // Геология и геофизика. – 2014. Т. 55. – № 12. – С. 1728-1737.

68. Калинюк И.В., Свидлова В.А., Сыкчина З.Н., Бондарь М.Н. Сейсмичность Крыма
в 2015 году // Учёные записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского.
География. Геология. – 2016. – Т. 2. – № 4. – С. 7-52.

69. Калинюк И.В., Свидлова В.А., Бондарь М.Н. Сейсмичность Крыма в 2017 году // Учёные записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. География.
Геология. – 2018. – Т. 4. – № 4. – С. 7-68.

70. Калугин И.А., Третьяков Г.А., Бобров В.А. Железорудные базальты в горелых породах Восточного Казахстана. Новосибирск: Наука, 1991. – 80 с.

71. Каменщиков Л.П., Быков В.И., Дектерев А.А., Ковалевский А.М. Численное моделирование реагирующих турбулентных течений в трехмерных областях сложной конфигурации // Химическая промышленность. – 1995. – № 1. – С. 43-47.

72. Киквадзе О.Е., Лаврушин В.Ю., Покровский Б.Г., Поляк Б.Г. Изотопный и химический состав грязевулканических газов Таманского полуострова и проблема их генезиса // Литология и полезные ископаемые. – 2014. – № 6. – С. 525-538.

73. Ковалевский С.А. Грязевые вулканы южного Прикаспия (Азербайджана и Туркмении). Баку: Азгостоптехиздат, 1940. – 200 с.

74. Кондорская Н.В., Шебалин Н.В. Новый каталог сильных землетрясений на территории СССР с древнейших времен до 1975 г. Москва: Наука, 1977. – 536 с.

75. Корсаков С.Г., Зарубин В.В., Соколов В.В. Объяснительная записка к Государственной геологической карте Российской Федерации. Масштаб 1 : 200000. Издание второе. Серия Кавказская. Лист L-37-XIX, XXV (Тамань). Москва: МФ ВСЕГЕИ, 2013. – 107 с.

76. 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.

77. 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.

78. 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.

79. Кох С.Н., 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.

80. Кох С.Н., Сокол Э.В., Ершов В.В., Никитенко О.А. Холодный газотранспортный перенос микроэлементов СО₂- и СН₄- газами грязевых вулканов Керченского п-ва и о. Сахалин. Геодинамические процессы и природные катастрофы: Материалы IV Всероссийской научной конференции с международным участием. – 2021. – С. 103.

81. Кох С.Н. Пирогенный метаморфизм как часть явления грязевого вулканизма. Под знаком индикаторов минералообразующих сред и условий петро- и рудогенеза: сборник тезисов XXIX Всероссийской научной конференции «Уральская минералогическая школа – 2023. – 2023. – С. 96-98.

82. Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В. Минеральные системы, их типы и распространенность в природе. 1. Хибины, Ловозеро и Сент-Илер // Записки Российского минералогического общества. – 2015. – № 4. – С. 1-12.

83. Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В. Минеральные и физико-химические системы эвапоритов: геохимический и термодинамический аспекты // Записки Российского минералогического общества. – 2016. – № 2. – С. 30-43.

84. Кудрявцев Н.А. Глубинные разломы и нефтяные месторождения. Ленинград: Гостоптезиздат, 1963. – 220 с.

Куришко В.А., Месяц И.А., Тердовидов А.С. Гидрогеология грязевого вулканизма
 Керченского полуострова // Геологический журнал. – 1968. – Т. 28. – № 1. – С. 49-59.

86. Лаврушин В.Ю. Формирование подземных флюидов Большого Кавказа и его обрамления в связи с процессами литогенеза и магматизма: Автореф. дисс. д. геол.-минералог. наук. Москва, 2008. – 50 с.

87. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления // Труды ГИН РАН. – 2012. – № 599. – С. 1-348.

88. Лаврушин В.Ю., Поляк Б.Г., Прасолов Э.М., Каменский И.Л. Источники вещества
в продуктах грязевого вулканизма (по изотопным, геохимическим и геологическим данным) //
Литология и полезные ископаемые. – 1996. – № 6. – С. 625-647.

89. Лаврушин В.Ю., Kopf A., Deyhle A., Степанец М.И. Изотопы бора и формирование грязевулканических флюидов Тамани (Россия) и Кахетии (Грузия) // Литология и полезные ископаемые. – 2003. – № 2. – С. 147-182.

90. Лаврушин В.Ю., Поляк Б.Г., Покровский Б.Г. и др. Изотопно-геохимические особенности газов грязевых вулканов восточной Грузии // Литология и полезные ископаемые. – 2009. – № 2. – С. 203-218.

91. Лаврушин В.Ю., Алиев Ад.А., Покровский Б.Г., Козьменко О.А., Киквадзе О.Е., Сокол Э.В. Изотопно-геохимические характеристики карбонатов из выбросов грязевых вулканов Куринской впадины (Азербайджан) // Литология и полезные ископаемые. – 2019. – № 3. – С. 211-233.

92. Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А.С., Сокол Э.В., Челноков Г.А., Петров О.Л. Грязевулканические флюиды Керченско-Таманской области: геохимические реконструкции и региональные тренды. Сообщение 1. Геохимические особенности и генезис грязевулканических вод // Литология и полезные ископаемые. – 2021. – № 6. – С. 485-512.

93. Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А.С., Сокол Э.В., Челноков Г.А., Петров О.Л. Грязевулканические флюиды Керченско-Таманской области: геохимические реконструкции и региональные тренды. Сообщение 2. Генезис грязевулканических газов и региональные геохимические тренды // Литология и полезные ископаемые. – 2022. – № 1. – С. 3-27.

94. Лагунова И.А., Гемп С.Д. Гидрогеохимические особенности грязевых вулканов // Советская геология. – 1978. – № 8. – С. 108-124.

95. Лебедев В.А., Волков В.Н., Сагателян А.К., Чернышев И.В. Пространственная миграция магматизма в пределах Кавказского сегмента Альпийского пояса в раннем неогене в условиях смены геотектонической обстановки: изотопно-геохимические данные // Доклады Академии наук. – 2013. – Т. 448. – № 5. – С. 576-582.

96. Ликвидация горящего нефтегазового фонтана (Тенгиз, 37) // документальный фильм, реж. Гонопольский И., СССР, продолжительность 00:53:15, video: DivX 5, 780 Kbps, 676x556, 25 fps, audio: MPEG Audio Layer 3, 96.0 Kbps, 44.1 KHz, mono. – 1988.

97. Лимонов А.Ф. Грязевые вулканы // Соросовский образовательный журнал. – 2004.
 – Т. 8. – № 1. – С. 63-69.

98. Ломонович М.И. Илийская долина, ее природные ресурсы. Алма-Ата: Издательство АН Казахской ССР, 1963. – 341 с.

99. Любин В.Е. Случай на Тенгизе 37 // Fire rescue. – 2012. – № 1. – Вып. 6. http://firerescue.ru/magazine/slycha_na_tengize_37/

100. Макунина А.А. Физическая география СССР. Москва: Издательство Московского университета, 1985. – 296 с.

101. Малиновский А.И. Геохимические особенности и геодинамические обстановки формирования меловых терригенных отложений Западно-Сахалинского террейна // Литология и полезные ископаемые. – 2018. – № 2. – С. 58-76.

102. Малиновский А.И. Вещественный состав, источники питания и геодинамические обстановки накопления меловых отложений Западно-Сахалинского террейна // Литология и полезные ископаемые. – 2022. – № 3. – С. 231-251.

103. Мамедова А.Н., Маслаков Н.А., Рыбак Е.Н., Парышев А.А. Сезонная минерализация на грязевых вулканах Азербайджана // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2014. – № 2. – С. 100-104.

104. Мельников О.А. Южно-Сахалинский газоводолитокластитовый ("грязевой") вулкан – уникальный объект природы на Дальнем Востоке России. Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН, 2002. – 48 с.

105. Мельников О.А. О динамике и природе Пугачевской группы газоводолитокластитовых («грязевых») вулканов на Сахалине по данным визуальных наблюдений и орогидрографии // Вулканология и сейсмология. – 2011. – №. 6. – С. 47-47.

106. Мельников О.А., Сергеев К.Ф., Выбин А.В., Жарков Р.В. О новом активном извержении одного из «грязевых» (газоводолитокластитовых) вулканов на Сахалине и природе грязевого вулканизма // ДАН. – 2005. – Т. 400. – № 4. – С. 536-541.

107. Мельников О.А, Ершов В.В., Ким Чун Ун, Сен Рак Се. О динамике грифонной деятельности газоводолитокластитовых («грязевых») вулканов и ее связи с естественной сейсмичностью на примере Южно-Сахалинского вулкана (о. Сахалин) // Тихоокеанская геология. – 2008. – Т. 27. – № 5. – С. 25-41.

108. Мельников О.А., Ершов В.В. Грязевой (газоводолитокластитовый) вулканизм острова Сахалин: история, результаты и перспективы исследований // Вестник ДВО РАН. – 2010.
 – № 6. – С. 87-93.

109. Меренков А.М. Полезные ископаемые Сахалинской области. Южно-Сахалинск: Сахалинское книжное издательство, 2002. – 120 с.

110. Методика HCAM №480-х. ICP-MS определение элементного состава природных и питьевых вод со степенью минерализации до 2000 мг/л.

111. Милановский Е.Е., Короновский Н.В. Орогенный вулканизм и тектоника Альпийского пояса Евразии. Москва: Недра, 1973. – 280 с.

112. Мишуринский Д.В., Ершов В.В., Жарков Р.В., Копанина А.В., Козлов Д. Н., Лебедева Е.В., Абдуллаева И.В., Власова И.И., Михалев Д.В. Геолого-геоморфологические и ландшафтно-экологические особенности Пугачевского грязевого вулкана как основа для организации и информационного сопровождения туристического маршрута (остров Сахалин) // Геосистемы переходных зон. – 2018. – Т. 2. – № 4. – С. 398-408.

113. Науменко А.Д., Науменко М.А. Основные закономерности распределения перспективных на нефть и газ объектов в северо-восточном секторе Черного моря // Геология и полезные ископаемые мирового океана. – 2008. – Т. 4. – С. 49-58.

114. Недумов Р.И. Проблемы литологии, геохимии и палеогеографии кайнозойских отложений Предкавказья. Сообщение 1. О связи условий формирования с литологией и

геохимией майкопских отложений// Литология и полезные ископаемые. – 1993. – № 6. – С. 36-54.

115. Недумов Р.И. Проблемы литологии, геохимии и палеогеографии кайнозойских отложений Предкавказья. Сообщение 2. Влияние палеорек на особенности седиментации в бассейнах Предкавказья // Литология и полезные ископаемые. – 1994. – №. 1. – С. 69-77.

116. Никитенко О.А., Ершов В.В., Перстнева Ю.А., Бондаренко Д.Д., Балогланов Э.Э., Аббасов О.Р. Вещественный состав продуктов деятельности грязевых вулканов Сахалина и Азербайджана: сравнительный анализ // Геосистемы переходных зон. – 2018. – Т. 2. – № 3. – С. 346-358.

117. Никитенко О.А., Ершов В.В. Гидрогеохимическая характеристика проявлений грязевого вулканизма на острове Сахалин // Геосистемы переходных зон. – 2020. – Т. 4. – № 3. – С. 321-350.

118. Никитин М.Ю. Травертиногенез Ижорского плато в голоцене. Диссертация на соискание ученой степени кандидата географических наук, Российский Государственный Педагогический Университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург 2015.

119. Никольский И.Л., Корчемагин В.А., Емец В.С., Кледич О. Тектоника Никитовского рудного поля. В сборнике научных трудов: Условия локализации сурьмяно-ртутного и флюоритового оруденения в рудных полях. Новосибирск: Наука, Сибирское Отделение, 1991. – С. 30-37.

120. Обухов А.Н., Оруджева Д.С. Илийская группа впадин. В кн.: Тектоника, формации и нефтегазоносность межгорных впадин: Средняя Азия и Казахстан. Москва: Наука, 1988. – С. 84-92.

121. Овсюченко А.Н., Корженков А.М., Ларьков А.С., Рогожин Е.А., Мараханов А.В. Оценка сейсмической опасности низкоактивных областей на примере Керченско-Таманского региона // Наука и технологические разработки. – 2017. – Т. 96. – № 1. – С. 15-28.

122. 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.

Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. Москва: Стройиздат,
 1983. – 432 с.

124. Панов Б.С. Геолого-генетическая модель Никитовского рудного поля в Донецком бассейне. В сборнике научных трудов: Генетические модели эндогенных рудных формаций. Новосибирск: Наука, Сибирское Отделение, 1985.

125. Пасынков А.А., Вахрушев Б.А., Ковригин А.И., Вишневецкий М.А. Проявление грязевого вулканизма на Керченском полуострове // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2016. – № 1. – С. 93-99.

126. Пасынков А.А., Вахрушев Б.А. Грязевой вулканизм Керченского полуострова как негативный фактор строительства трассы "Керчь – Севастополь" // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. География. Геология. – 2016. – Т. 2. – № 1. – С. 110-122.

127. Патанкар С.В. Численное решение задач теплопроводности и конвективного теплообмена при течении в каналах. Москва: Издательство МЭИ, 2003. – 312 с.

128. Перельман А.И. Очерки геохимии ландшафта. Москва: Географгиз, 1955. – 392 с.

129. Петрова О.Е., Копылова Ю.Г., Мартынова Т.Е. Геохимические условия травертинообразования (на примере бассейна р. Тугояковка) // Известия Томского политехнического университета. – 2002. Т. 305. – Вып. 6. – С. 304-319.

130. Плахотный Л.Г., Григорьева В.А., Гайдук И.С., Ромов В.Б., Лагутин А.А. Особенности распределения песчано-алевритовых пачек в майкопских отложениях на юге Украины // Геол. Журнал. – 1971. – Т. 31. – Вып. 4. – С. 38-50.

131. Плахотный Л.Г., Пасынков А.А., Палинский Р.В. Тектоническое положение и структурное районирование Керченского полуострова // Советская геология. –1989. – № 3. – С. 77-84.

132. Плотников А.М. Потери углеводородов на грязевых вулканах Керченского полуострова. В кн.: Геология и нефтегазоносность Причерноморской впадины, 1967. – С. 72-81.

133. Попов С.П. Минералогия Крыма. Москва-Ленинград: Издательство АН СССР,
 1938. – 343 с.

134. Потапов С.С. Тенгизит - техногенное стекло // Уральский минералогический сборник. – 1994. – № 3. – С. 174-179.

135. Потапов С.С. Декоративные качества тенгизита и природа его окраски // Уральская летняя минералогическая школа-96. Екатеринбург: УГГГА, УрО МО РАН, 1996. – С. 116-117.

136. Потапов С.С., Лютоев В.П., Мороз Т.Н. Геологическая позиция, химический состав и спектроскопические особенности тенгизитов – индикаторов специфических высокотемпературных техногенных процессов. Минералогия техногенеза-2001: сборник докладов II семинара "Минералогия техногенеза". – 2001. – С. 77-87.

137. Пояркова З.Н. Опорный разрез меловых отложений Сахалина (Найбинский разрез).Ленинград: Наука, 1987. – 196 с.

138. ПНД Ф 14.1:2:4.271-2012 (М 01-51-2012). Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации ртути в пробах природных, питьевых,

минеральных, сточных вод атомно-абсорбционным методом с зеемановской коррекцией неселективного поглощения на анализаторе ртути PA-915M.

139. ПНД Ф 16.1:2:2.2.80-2013 (М 03-09-2013). Количественный химический анализ почв. Методика измерений массовой доли общей ртути в пробах почв, грунтов, в том числе тепличных грунтов, глин и донных отложений атомно-абсорбционным методом с использованием анализатора ртути PA-915M.

140. Равдоникас О.В., Чаповский Е.Г. Гидрогеология СССР. Том 34. Остров Сахалин. Москва: Недра, 1972. – 344 с.

141. Рахманов Р.Р. Грязевые вулканы и их значение в прогнозировании нефтегазоносности недр. Москва: Недра, 1987. – 174 с.

142. Роговская Н.В. Гидрогеология СССР. Том 12. Азербайджанская ССР. Москва: Недра, 1969. – 408 с.

143. Рождественский В.С. Ртутное оруденение о-ва Сахалин. В сборнике Вопросы металлогении ртути (по материалам Сибири и Дальнего Востока). Москва: Наука, 1968. – 291 с.

144. Рождественский В.С. О сдвиговых смещениях вдоль зоны Тымь-Поронайского разлома на о. Сахалин // ДАН СССР. – 1976. – Т. 230. – № 3. – С. 678-680.

145. Рождественский В.С. О происхождении ассоциации углеводородов и ртутного оруденения в зонах глубинных сдвигов Тихоокеанского подвижного пояса // Тихоокеанская геологи. – 1987. – № 6. – С. 12-20.

146. Рождественский В.С. Роль сдвигов в формировании структуры Сахалина, месторождений углеводородов и рудоносных зон. В кн.: Геология и геодинамика Сихотэ-Алинской и Хоккайдо-Сахалинской складчатых областей. Южно-Сахалинск: Дальнаука, 1997. – С. 80-109.

147. Рогожин Е.А., Горбатиков А.В., Степанова М.Ю., Харазова Ю.В., Сысолин А.И., Андреева Н.В., Погребченко В.В., Червинчук С.Ю., Чэнь Цзе, Лю Цзяо, Овсюченко А.Н., Ларьков А.С. Глубинное строение северо-западного окончания Кавказа по новым геологогеофизическим данным // Физика Земли. – 2020. – № 6. – С. 48-65.

148. Ростовцева Ю.В., Кулешов В.Н. Стабильные изотопы (δ13С, δ18О) карбонатов неогена Восточного Паратетиса (Керченско-Таманский регион): условия осадконакопления и постседиментационные изменения // Литология и полезные ископаемые. – 2016. – Т. 51. – № 5. – С. 387-401.

149. Самулева В.И., Балакина А.А. Объяснительная записка к Геологической карте СССР Масштаб 1:200 000, Серия Крымская L-37-XIX, XXV. Министерство Геологии СССР, Трест Днепрогеология, 1973. – 142 с.

150. Сидоренко А.В. Гидрогеология СССР. Том VIII. Крым. Москва: Недра, 1970. – 364с.

151. Силаев В.И., Лютоев В.П., Брик А.Б., Дудченко Н.А., Лысюк А.Ю. Джеспилиты Ингулецкого месторождения и продукты их гипергенного изменения в связи с проблемой усовершенствования технологии переработки труднообогатимых железных руд // Вестник Пермского Университета. – 2014. – Т. 22. – № 1. – С. 60-77.

152. Скляров Е.В., Федоровский В.С., Склярова О.А., Сковитина Т.М., Данилова Ю.В., Орлова Л.А., Ухова Н.Н. Гидротермальная активность в Байкальской рифтовой зоне: горячие источники и продукты отложения гидротерм // ДАН. – 2007. – Т. 412. – № 2. – С. 257-261.

153. Собисевич А.Л., Тверитинова Т.Ю., Лиходеев Д.В., Белобородов Д.Е., Дударов
3.И., Долов С.М., Преснов Д.А., Пузич И.Н. Глубинное строение грязевого вулкана Джарджава
в пределах Южно-Керченской антиклинальной структуры // Вопросы инженерной сейсмологии.
2015. – Т. 42. – № 2. – С. 73-80.

154. Сокол Э.В., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Френкель А.Э. Природа, химический и фазовый состав энергетических зол челябинских углей. Новосибирск: СО РАН, филиал «Гео», 2001. – 107 с.

155. Сокол Э.В., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Шарыгин В.В., Калугин В.М. Пирогенный метаморфизм. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2005. – 284 с.

156. Сокол Э.В., Новиков И.С., Вапник Е., Шарыгин В.В. Горение газов грязевых вулканов как причина возникновения высокотемпературных пирометаморфических пород формации Хатрурим (район Мертвого моря) // ДАН. – 2007. – Т. 413. – № 6. – С. 803-809.

157. 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.

158. 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.

159. Сокол Э.В., Гаськова О.Л., Козьменко О.А., Кох С.Н., Вапник Е.А., Коржова С.А., Нигматулина Е.Н. Кластические дайки бассейна Хатрурим (западный борт Мертвого Моря) – природные аналоги щелочных бетонов: минералогия, химия растворов, долговременная устойчивость // ДАН. – 2014. – Т. 459. – № 2. – С. 221-227.

160. Сокол Э.В., Девятиярова А.С., Пыряев А.Н., Бульбак Т.А., Томиленко А.А., Сереткин Ю.В., Пеков И.В., Некипелова А.В., Хворов П.В. Стабильные изотопы углерода и

443

кислорода в процессах изохимического контактового метаморфизма (на примере Кочумдекского ореола, Восточная Сибирь) // Геология и геофизика. – 2024. – №5. – С. 675-693.

161. Соктоев Б.Р., Рихванов Л.П., Ильенок С.С., Барановская Н.В., Тайсаев Т.Т. Минералого-геохимические особенности травертинов современных континентальных гидротерм (скважина Г-1, Тункинская впадина, Байкальская рифтовая зона) // Геология рудных месторождений. – 2015. – Т. 57. – № 4. – С. 370.

162. Соловов А.П. (ред.) Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых.
 Москва: Недра, 1990. – 335 с.

163. Сорочинская А.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И., Зарубина Н.В., Карабцов А.А. Геохимические и минералогические особенности грязевых вулканов о-ва Сахалин // Вестник ДВО РАН. – 2008. – № 4. – С. 58-65.

164. Сорочинская А.В., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И. Грязевые вулканы о. Сахалин (газогеохимия и минералогия) // Региональные проблемы. – 2009. – № 11. – С. 39-44.

165. Сорочинская А.В., Шакиров Р.Б., Веникова А.Л., Пестрикова Н.Л. Элементыпримеси в современной сопочной брекчии грязевых вулканов о. Сахалин // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2015. – № 1. – С. 19-30.

166. Суярко В.Г., Клитченко М.А. О возрасте ртутного оруденения Никитовского рудного поля. В сборнике научных трудов: Условия локализации сурьмяно-ртутного и флюоритового оруденения в рудных полях. Новосибирск: Наука, Сибирское Отделение, 1991. – С. 72-74.

167. Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. Москва: Мир, 1988. – 379 с.

168. Тищенко А.И. Минералы Крыма. Симферополь: Бизнес-Информ, 2015. – 304 с. – 72 с.

169. Ткачук В.Г. Гидрогеология СССР. Том 8. Крым. Москва: Недра, 1970. – 364 с.

170. Удодов П.А. Гидрохимические исследования Колывань-Томской складчатой зоны. Томск: издательство университета, 1971. – 283с.

171. Уэда М. Грязевой вулкан Магунтан. Новоалександровск: Фонды ИМГиГ ДВО РАН, 1948. – 31 с.

172. Фельдман В.И., Бычков А.М., Диков Ю.П., Кривцова Т.Я. Тенгизиты - стекла из очага нефтяного пожара // ДАН. – 1994. – Т. 339. – № 2. – С. 239-242.

173. Фор Г. Основы изотопной геологии. Москва: Мир, 1989. – 590 с.

174. Холодов В.Н. Постседиментационные преобразования в элизионных бассейнах (на примере Восточного Предкавказья). Москва: Наука, 1983. – 151 с.

175. Холодов В.Н. Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис // Литология и полезные ископаемые. – 2002. – № 3. – С. 227-241.

176. Холодов В.Н. Грязевые вулканы: распространение и генезис // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2012. – Т. 30. – № 4. – С. 5-28.

177. Холодов В.Н., Недумов Р.И. Зона катагенетической гидрослюдизации глин — сфера перераспределения химических элементов. Сообщение 2. Минералого-геохимические особенности зоны катагенетической гидрослюдизации // Литология и полезные ископаемые. – 2001. – № 6. – С. 582-610.

178. Челноков Г.А., Жарков Р.В., Брагин И.В., Веселов О.В., Харитонова Н.А., Шакиров Р.Б. Геохимические характеристики подземных флюидов южной части Центрально-Сахалинского разлома // Тихоокеанская геология. – 2015. – Т. 34. – № 5. – С. 81-95.

179. Чесноков Б.В., Щербакова Е.П., Нишанбаев Т.П. Минералы горелых отвалов Челябинского угольного бассейна. Миасс: ИМин УрО РАН, 2008. – 139 с.

180. Шакиров Р.Б., Сырбу Н.С., Обжиров А.И. Изотопно-геохимические особенности распределения метана и углекислого газа на о. Сахалин и прилегающем шельфе Охотского моря // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2012. – Т. 2. – № 20. – С. 100-113.

181. Шарыгин В.В., Сокол Э.В., Вапник Е. Минералы псевдобинарной серии перовскит
- браунмиллерит в пирометаморфических ларнитовых породах формации Хатрурим, Израиль // Геология и геофизика. – 2008. – Т. 49. – № 10. – С. 943-964.

182. Шарыгин В.В. Минералы надгруппы майенита из горелого террикона Челябинского угольного бассейна // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 11. – С. 2031-2052.

183. Шварцев С.Л., Лепокурова О.Е., Копылова Ю.Г. Геохимические механизмы образования травертинов из пресных вод на юге Западной Сибири // Геология и геофизика. – 2007. – Т. 48. – № 8. – С. 852-861.

184. Шелби Д. Структура, свойства и технология стекла. Москва: Мир, 2006. – 288 с.

185. Шнюков Е.Ф., Науменко П.И., Лебедев Ю.С., Усенко В.П., Гордиевич В.А.,
Юханов И.С., Щирица А.С. Грязевой вулканизм и рудопроявление. Киев: Наукова думка, 1971.
– 332 с.

186. Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гнатенко Г.И., Науменко П.И., Кутний В.А. Грязевые вулканы Керченско-Таманской области (атлас). Киев: Наукова Думка, 1986. –148 с.

187. Шнюков Е.Ф., Шереметьев В.М., Маслаков Н.А., Кутний В.А., Гусаков И.Н.,
 Трофимов В.В. Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона. Краснодар: ГлавМедиа, 2005.
 – 176 с.

188. Шнюков Е.Ф., Сокол Э.В., Нигматулина Е.Н., Коржова С.А., Гусаков И.Н. «Огненное извержение» грязевого вулкана Карабетова гора, 2000 г.: сценарий события, продукты

извержения, минералогия и петрография плавленых пород // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2009. – № 4. – С. 77-94.

189. Шумилова Т.Г., Исаенко С.И., Яшин Н.В. Строение и вещественный состав травертинового объекта Васькин ключ (р. Сухона, Вологодская область) // Минералогия. – 2018. – Т. 4. – № 4. – С. 119-129.

190. Шумлянский В.А. Киммерийская металлогеническая эпоха на территории Украины. Киев: Наукова думка, 1983. – 218 с.

191. Щербов Б.Л. Геохимия бора в корах выветривания каолинового типа. Труды Института геологии и геофизики. Выпуск 520. Новосибирск: Издательство «Наука» Сибирское отделение, 1982. – 117 с.

192. Щербов Б.Л., Солотчина Э.П., Сухоруков Ф.В., Бор в продуктах ближнего переотложения каолиновых кор выветривания. Новосибирск: Издательство ИГиГ СО АН СССР, 1985. – 138 с.

193. Юсубов Н.П., Гулиев И.С. Грязевой вулканизм и углеводородные системы Южно-Каспийской впадины (по новейшим данным геофизических и геохимических исследований). Баку: ЭЛМ, 2022. – 168 с.

194. Якубов А.А. Грязевые вулканы западной части Апшеронского полуострова и их связь с нефтеносностью. Баку: Издательство АзФАН, 1941. – 102 с.

195. Якубов А.А., Алиев Ад.А. Грязевые вулканы // Новое в жизни науки, техники, серия «Наука о Земле», Москва, Знание. – 1978. – № 8. – 56 с.

196. Якубов А.А., Али-Заде А.А., Зейналов М.М. Грязевые вулканы Азербайджанской ССР. Баку: Издательство АН Азербайджанской ССР, 1971. – 256 с.

197. Якубов А.А., Григорьянц Б.В., Алиев Ад.А. Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазоносностью. Баку: ЭЛМ, 1980. – 165 с.

198. Япаскурт О.В. Генетическая минералогия и стадиальный анализ процессов осадочного породо- и рудообразования. Учебное пособие. Москва: ЭСЛАН, 2008. –356 с.

199. Япаскурт О.В. Катагенез осадочных горных пород (методическое руководство к стадиальному анализу). Москва: Издательство МГУ, 1991. – 120 с.

200. Adamia S.A., Mumladze T., Sadradze N., Tsereteli E., Tsereteli N., Varazanashvili O. Late Cenozoic tectonics and geodynamics of Georgia (SW Caucasus) // Georgian International Journal of Sciences and Technology. – 2008. – V. 1. – P. 77-107.

201. Adamia S.A., Zakariadze G., Chkhotua T., Sadradze N., Tsereteli N., Chabukiani A.,
Gventsadze A. Geology of the Caucasus: A Review // Turkish Journal of Earth Sciences. – 2011. – V.
20. – P. 489-544.

202. Anovitz L.M., Essen, E.J. Phase equilibrium in the system CaCO₃-MgCO₃-FeCO₃ // Journal of Petrology. – 1987. – V. 28. – P. 389-414.

203. Andrews J.E. Palaeoclimatic records from stable isotopes in riverine tufas: synthesis and review // Earth-Science Reviews. – 2006. – V. 75. – P. 85-104.

204. Andrews J.E., Pedley H.M., Dennis P.F. Stable isotope record of palaeoclimate change in a British Holocene tufa // Holocene. – 1994. – V. 4. – P. 349-355.

205. Amos H.M., Jacob D.J., Kocman D., Horowitz H.M., Zhang Y., Dutkiewicz S., Horvat M., Corbitt E.S., Krabbenhoft D.P., Sunderland E.M. Global biogeochemical implications of mercury discharges from rivers and sediment burial // Environmental Science and Technology Letters. – 2014. – V. 48. – Is. 16. – P. 9514-9522.

206. Baciu C., Ionescu A., Etiope G. Hydrocarbon seeps in Romania: Gas origin and release to the atmosphere // Marine and Petroleum Geology. – 2018. – V. 89. – P. 130-143.

207. Bagirov E., Nadirov R., Lerche I. Flaming eruptions and ejections from mud volcanoes in Azerbaijan: Statistical risk assessment from the historical records // Energy Exploration and Exploitation. – 1996. – V. 14. – P. 535-583.

208. Bagirov E., Lerche I. Flame hazards in the South Caspian Basin // Energy Exploration and Exploitation. – 1998. – V. 16. – P. 373-397.

209. Bagnato E., Aiuppa A., Parello F., Calabrese S., D'Alessandro W., Mather T.A., McGonigle A.J.S., Pyle D.M., Wängberg I. Degassing of gaseous (elemental and reactive) and particulate mercury from Mount Etna volcano (Southern Italy) // Atmospheric Environment. – 2007. – V. 41. – Is. 35. – P. 7377-7388.

210. Bagnato E., Aiuppa A., Parello F., D'Alessandro W., Allard P., Calabrese S. Mercury concentration, speciation and budget in volcanic aquifers: Italy and Guadeloupe (Lesser Antilles) // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2009. – V. 179. – P. 96-106.

211. Bagnato E., Barra M., Cardellini C., Chiodini G., Parello F., Sprovieri M. First combined flux chamber survey of mercury and CO₂ emissions from soil diffuse degassing at Solfatara of Pozzuoli crater, Campi Flegrei (Italy): mapping and quantification of gas release // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2014. – V. 289. – P. 26-40.

212. Ball J.W., McCleskey R.B., Nordstrom D.K., Holloway J.M. Water-chemistry data for selected springs, geysers, and streams in Yellowstone National Park, Wyoming, 2003-2005, U.S. Geological Survey Open-File Report (№ 2006–1339). – 2008. – 137 p.

213. Baldi F., Bargagli R. Mercury pollution in marine sediments near a chloralkali plant:
Distribution and availability of the metal // Science of the Total Environment. – 1984. – V. 39. – Is. 1. –
P. 15-26.

214. Baranov B.V., R. Werner K.A., Hoernle K.A., Tsoy I.B., van den Bogaard P., Tararin I.A. Evidence for compressionally induced high subsidence rates in the Kurile Basin (Okhotsk Sea) // Tectonophysics. – 2002. – V. 350. – № 1. – P. 63-97.

215. Basi M.A., Jassim S.Z. Baked and fused Miocene sediments from Injana area, Hemrin South, Iraq // Journal of the Geological Society of Iraq. – 1974. – V. 7. – P. 1-14.

216. Battaglia S., Pennisi M. Structural boron as factor controlling illite crystallinity in a mud volcano environment (Northern Apennine, Italy) // Chemical Geology. – 2016. – V. 444. –P. 120-127.

217. Bau M., Dulski P. Distribution of yttrium and rare earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa // Precambrian Research. – 1996. – V. 79. – P. 37-55.

218. Bauer M.E., Burisch M., Ostendorf J., Krause J., Frenzel M., Seifert T., Gutzmer J. Trace element geochemistry of sphalerite in contrasting hydrothermal fluid systems of the Freiberg district, Germany: Insights from LA-ICP-MS analysis, near-infrared light microthermometry of sphalerite-hosted fluid inclusions, and sulfur isotope geochemistry // Mineralium Deposita. – 2019. – V. 54. – P. 237-262.

219. Bauluz B., Mayayo M.J., Yuste A., Fernandez-Nieto C., Gonzalez J.M. TEM study of mineral transformations in fired carbonated clays: relevance to brick making // Clay Minerals. – 2004. – V. 39. – P. 333-344.

220. Bentor Y.K., Kastner M., Perlman I., Yellin Y. Combustion metamorphism of bituminous sediments and the formation of melts of granitic and sedimentary composition // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1981. – V. 45. – P. 2229-2255.

221. Berner Z.A., Puchelz H., Nöltner T., Kramar U. Pyrite geochemistry in the Toarcian Posidonia Shale of southwest Germany: Evidence for contrasting trace-element patterns of diagenetic and syngenetic pyrites // Sedimentology. – 2013. – V. 60. – P. 548-573.

222. Boch R. Carbonates in natural and geotechnical settings-chemical sediments as environmental archives // Jahrbuch Geologische Bundesanstalt. – 2019. – V. 159. – P. 67-130.

223. Bolhar R., Kamber B.S., Moorbath S., Fedo C.M., Whitehouse M.J. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures // Earth and Planetary Science Letters. – 2004. V. 222. – P. 43-60.

224. Bonini M., Tassi F., Feyzullayev A.A., Aliyev C.S., Capecchiacci F., Minissaleet A. Deep gases discharged from mud volcanoes of Azerbaijan: New geochemical evidence // Marine and Petroleum Geology. – 2013. – V. 43. – P. 450-463.

225. Bortnikova S., Yurkevich N., Devyatova A., Saeva O., Shuvaeva O., Makas A., Troshkov M., Abrosimova N., Kirillov M., Korneeva T., Kremleva T., Fefilov N., Shigabaeva G. Mechanisms of

low-temperature vapor-gas streams formation from sulfide mine waste // Science of The Total Environment. – 2019. – V. 647. – P. 411-419.

226. Böttcher M.E. Manganese (II) partitioning during experimental precipitation of rhodochrosite-calcite solid solutions from aqueous solutions // Marine Chemistry. – 1998. – V. 62. – P. 287-297.

227. Britvin S.N., Murashko M.N., Vapnik Y., Polekhovsky Y.S., Krivovichev S.V. Earth's Phosphides in Levant and insights into the source of Archean prebiotic phosphorus // Scientific Reports. – 2015. – V. 5. – P. 8355.

228. Britvin S.N., Vapnik Y., Polekhovsky Y.S., Krivovichev S.V., Krzhizhanovskaya M.G., Gorelova L.A., Vereshchagin O.S., Shilovskikh V.V., Zaitsev A.N. Murashkoite, FeP, a new terrestrial phosphide from pyrometamorphic rocks of the Hatrurim Formation, South Levant // Mineralogy and Petrology. – 2018. – V. 113. – P. 237-248.

229. Boszke L., Głosińska G., Siepak J., Some aspects of speciation of mercury in a water environment // Polish Journal Of Environmental Studies. – 2002. – V. 11. – Is. 4. – P. 285-298.

230. Bruland K.W., Lohan M.C. Controls of trace metals in seawater // Treatise on Geochemistry. - 2003. - V. 6.02. - P. 23-47.

231. Cabral A.R., Beaudoin G., Munnik F. Lead in diagenetic pyrite: evidence for Pb-tolerant bacteria in a red-bed Cu deposit, Quebec Appalachians, Canada // Mineralogical Magazine. – 2011. – V. 75. – Is. 2. – P. 295-302.

232. Galán, E., Ferrel R.E. Genesis of clay minerals. In Handbook of clay science. Amsterdam:
Elsevier. - 2013. - V. 5. - P. 83-126.

233. Campbell K.A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: past developments and future research directions // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 2006. – V. 232. – P. 362-407.

234. Carvalho L., Monteiro R., Figueira P., Mieiro C., Almeida J., Pereira E., Magalhães V., Pinheiro L., Vale C. Vertical distribution of major, minor and trace elements in sediments from mud volcanoes of the Gulf of Cadiz: evidence of Cd, As and Ba fronts in upper layers // Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. – 2018. – V. 131. – P. 133-143.

235. Capezzuoli E., Gandin A., Pedley M. Decoding tufa and travertine (freshwater carbonates) in the sedimentary record: The state of the art // Sedimentology. – 2014. – V. 61. – P. 1-21.

236. Cetinkaya S., Eroglu S. Chemical vapor deposition of C on SiO_2 and subsequent carbothermal reduction for the synthesis of nanocrystalline SiC particles/whiskers // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2011. – V. 29. – P. 566-572.

237. Chacko T., Mayeda T.K., Clayton R.N., Goldsmith J.R. Oxygen and carbon isotope fractionations between CO₂ and calcite // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1991. V. 55. – Is. 10. – P. 2867-2882.

238. Chafetz H.S., Folk R.L. Travertines: Depositional morphology and the bacterially constructed constituents // Journal of Sedimentary Research. – 1984. – V. 54. – P. 289-316.

239. Chao H.C., You C.F., Sun C.H. Gases in Taiwan mud volcanoes: Chemical composition, methane carbon isotopes, and gas fluxes // Applied Geochemistry. – 2010. – V. 25. – Is. 3. – P. 428-436.

240. Chao H.C., You C.F., Wang B.S., Chung C.H., Huang K.F. Boron isotopic composition of mud volcano fluids: Implications for fluid migration in shallow subduction zones // Earth and Planetary Science Letters. – 2011. – V. 305. – P. 32-44.

241. Chao H.C., You C.F., Liu H.C., Chung C.H. The origin and migration of mud volcano fluids in Taiwan: evidence from hydrogen, oxygen, and strontium isotopic compositions // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2013. – V. 114. – P. 29-51.

242. Chang H., Sung Q., Chen L. Estimation of the methane flux from mud volcanoes along Chishan Fault, southwestern Taiwan // Environmental Earth Sciences. – 2010. – V. 61. – P. 963-972.

243. Chawla K.K. Ceramic Matrix Composites. Springer: Boston, MA, USA, 2003. – 441p.

244. Chelnokov G.A., Bragin I.V., Kharitonova N.A. Geochemistry of mineral waters and associated gases of the Sakhalin Is-land (Far East of Russia) // Journal of Hydrology. – 2018. – V. 559. – P. 942-953.

245. Chow N., Morad S., Al-Aasm I.S. Origin of authigenic Mn-Fe carbonates and pore-water evolution in marine sediments: Evidence from Cenozoic strata of the Arctic Ocean and Norwegian-Greenland Sea (ODP LEG 151) // Journal of Sedimentary Research. – 2000. – V. 70. – P. 682-699.

246. Christ C.L., Truesdell A.H., Erd R.C. Borate mineral assemblages in the system Na₂O-CaO-MgO-B₂O₃-H₂O // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1967. – V. 31. – Is. 3. – P. 313-337.

247. Christy A.G. Causes of anomalous mineralogical diversity in the Periodic Table // Mineralogical Magazine. – 2015. – V. 79. – P. 33-49.

248. Christy A.G. The diversity of mineral species: How many are there, why do some elements form many more than others, and how complex can they get? // Australian Journal of Mineralogy. -2018. - V. 19. - P. 21-33.

249. Cicconi M.R., McCloy J.S., Neuville D.R. Non-magmatic glasses // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2022. – V. 87. – P. 965-1014.

250. Claes H., Soete J., Van Noten K., El Desouky H., Marques Erthal M., Vanhaecke F., Özkul M., Swennen R. Sedimentology, three-dimensional geobody reconstruction and carbon dioxide origin of Pleistocene travertine deposits in the Ballık area (south-west Turkey) // Sedimentology. – 2015. – V. 62. – P. 1408-1445. 251. Claes H., Huysmans M., Soete J., Dirix K., Vassilieva E., Marques Erthal M., Vandewijngaerde W., Hamaekers H., Aratman C., Özkul M., Swennen R. Elemental geochemistry to complement stable isotope data of fossil travertine: Importance of digestion method and statistics // Sedimentary Geology. – 2019. – V. 386. – P. 118-131.

252. Cook N.J., Ciobanu C.L., Pring A., Skinner W., Shimizu M., Danyushevsky L., Saini-Eidukat B., Melcher F. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2009. – V. 73. – P. 4761-4791.

253. Cosca M.A., Essene E J., Geissman J.W., Simmons W.B., Coates D.A. Pyrometamorphic rocks associated with naturally burned coal beds, Powder River Basin, Wyoming // American Mineralogist. – 1989. – V. 74. – P. 85-100.

254. Cossa D., Coquery M., Gobeil C., Martin J.M. Mercury Fluxes at the Ocean Margins. In Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances. Baeyens W., Ebinghaus R., Vasiliev O., Eds.; Springer Netherlands: Berlin/Heidelberg, Germany. – 1996. – V. 2. – P. 229-247.

255. Cullers R.L. Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA // Chemical Geology. 2002. – V. 191. – P. 305-327.

256. Cultrone G., Rodriguez-Navarro C., Sebastian E., Cazalla O., De La Torre M.J. Carbonate and silicate reactions during ceramic firing // European Journal of Mineralogy. – 2001. – V. 13. – P. 621-634.

257. Cutter G.A., Moffett J.G., Nielsdóttir M.C., Sanial V. Multiple oxidation state trace elements in suboxic waters off Peru: *In situ* redox processes and advective/diffusive horizontal transport // Marine Chemistry. – 2018. – V. 201. – P. 77-89.

258. Dählmann A., de Lange G.J. Fluid-sediment interactions at Eastern Mediterranean mud volcanoes: a stable isotope study from ODP Leg 160 // Earth and Planetary Science Letters. – 2003. – V. 212. – Is. 3-4. – P. 377-391.

 $259. \quad \text{Davis K.J. The role of } Mg^{2+} \text{ as an impurity in calcite growth // Science.} - 2000. -V. 290. -P. 1134-1137.$

260. De Choudens-Sánchez V., González L.A. Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation: Elucidating the role of CaCO₃ saturation state and Mg/Ca ratio on calcium carbonate polymorphism // Journal of Sedimentary Research. – 2009. – V. 79. – P. 363-376.

261. Debure M., Tournassat C., Lerouge C., Madé B., Robinet J.C., Fernández A.M., Grangeon S. Retention of arsenic, chromium and boron on an outcropping clay-rich rock formation (the Tégulines Clay, eastern France) // Science of the Total Environment. – 2018. – V. 642. – P. 216-229.

262. Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. Rock-forming minerals, second ed. Singlechain Silicates, V. 2. Geological Society Publishing House, London, 1997.

263. 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. – V. 65(15). – P. 2426–2446.

264. 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. – V. 13. – Art. 259.

265. De Filippis L., Faccenna C., Billi A., Anzalone E., Brilli M., Soligo M., Tuccimei P. Plateau versus fissure ridge travertines from Quaternary geothermal springs of Italy and Turkey: Interactions and feedbacks between fluid discharge, paleoclimate, and tectonics // Earth-Science Reviews. – 2013. – V. 123. – P. 35-52.

266. Dekterev A.A., Gavrilov A.A., Dekterev A.A. Euler-Euler and Euler-lagrange methods in modelling of two-phase dispersed flows // 12th Workshop on Two-Phase Flow Predictions, Halle; 03-22-2010 - 03-25-2010; in: "Proceedings of the 12th Workshop on Two-Phase Flow Predictions", M. Sommerfeld (ed.), 2010.

267. Dia A., Castrec-Rouelle M., Boulègue J., Comeau P. Trinidad mud volcanoes: where do the expelled fluids come from? // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1999. – V. 63. – P. 1023-1038.

268. Dimitrov L.I. Mud volcanoes – the most important pathway for degassing deeply buried sediments // Earth-Science Review. – 2002. – V. 59. – P. 49-76.

269. Dimitrov L Mud volcanoes-a significant source of atmospheric methane // Geo-Marine Letters. – 2003. – V. 23. – P. 155-161.

270. Dini A., Benvenuti M., Lattanzi P., Tanelli G. Mineral assemblages in the hg-Zn-(Fe)-S system at Levigliani, Tuscany, Italy // European Journal of Mineralogy. – 1995. – V. 7. – P. 417-428.

271. Dondi M., Ercolani G., Farbri B., Marsigli M. An approach to the chemistry of pyroxenes formed during the firing of Ca-rich silicate ceramics // Clay Minerals. – 1998. – V. 33. – P. 443-452.

272. Dupraz C., Reid P.R., Braissant O., Decho A.W., Norman R.S., Visscher P.T. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats // Earth-Science Review. – 2009. – V. 96. – P. 141-162.

273. Ebinghaus R., Tripathi R.M., Wallschläger D., Lindberg S.E. Natural and anthropogenic mercury sources and their impact on the air-surface exchange of mercury on regional and global scales. In: Ebinghaus R., Turner R.R., de Lacerda L.D., Vasiliev O., Salomons W. (Eds.), Mercury contaminated sites. Springer, Berlin, Heidelberg, 1999. – P. 3-50.

274. Etiope G. New direction: GEM-geology emission of methane, the missing source in the atmospheric methane budget // Atmospheric Environment. -2004. - V. 38. - P. 3009-3100.

452

275. Etiope G. Natural emission of methane from geological seepage in Europe // Atmospheric Environment. – 2009. – V. 43. – P. 1430-1443.

276. Etiope G. Geological Methane. In: Reay D., Smith P., van Amstel A. (eds) Methane and climate change. Taylor and Francis Group, New York, 2010. – P. 24-61.

277. Etiope G., Klusman R.W. Geologic emissions of methane to the atmosphere // Chemosphere. – 2002. – V. 49. – Is. 8. – P. 777-789.

278. Etiope G., Milkov A.V. A new estimate of global methane flux from onshore and shallow submarine mud volcanoes to the atmosphere // Environmental Geology. – 2004. – V. 46. – P. 997-1002.

279. Etiope G., Baciu C., Caracausi A., Italiano F., Cosma C. Gas flux to the atmosphere from mud volcanoes in eastern Romania // Terra Nova. – 2004 a. – V. 16. – Is. 4. – P. 179-184.

280. Etiope G., Feyzullayev A., Baciu C.L., Milkov A.V. Methane emission from mud volcanoes in eastern Azerbaijan // Geology. – 2004 b. – V. 32. – P. 465-468.

281. Etiope G., Martinelli G., Caracausi A., Italiano F. Methane seeps and mud volcanoes in
Italy: gas origin, fractionation and emission to the atmosphere // Geophysical Research Letters. – 2007.
- V.34 (14). – L14303.

282. Etiope G., Nakada R., Tanaka K., Yoshida N. Gas seepage from Tokamachi mud volcanoes, onshore Niigata Basin (Japan): origin, post-genetic alterations and CH₄–CO₂ fluxes // Applied Geochemistry. – 2011. – V. 26 (3). – P. 348-359.

283. Etiope G., Ciotoli G., Schwietzke S., Schoell M. Gridded maps of geological methane emissions and their isotopic signature // Earth system science data. – 2019. – V.11 (1). – P. 1-22.

284. Evans J.R. Resolving methane fluxes // New Phytologist. – 2007. – V. 175. – Is. 1. – P.
1-4.

285. Faccenna C., Soligo M., Billi A., De Filippis L, Funiciello R., Rossetti C., Tuccimei P. Late Pleistocene depositional cycles of the Lapis Tiburtinus travertine (Tivoli, central Italy): Possible influence of climate and fault activity // Global and Planetary Change. – 2008. – V. 63. – P. 299-308.

286. Fermani S., Njegi'c Džakula B., Reggi M., Falini G., Kral D. Effects of magnesium and temperature control on aragonite crystal aggregation and morphology // Crystengcomm. – 2017. – V. 19. – P. 2451-2455.

287. Ferrara R., Mazzolai B., Lanzillotta E., Nucaro E., Pirrone N. Volcanoes as emission sources of atmospheric mercury in the Mediterranean basin // Science of The Total Environment. –2000.
– V. 259. – P. 115-121.

288. Feng D., Chen D., Peckmann J. Rare earth elements in seep carbonate as tracers of variable redox conditions at ancient hydrocarbon seeps // Terra Nova. – 2009. – V. 21. – P. 49-56.

289. Feng T., Abbatiello J., Omran A., Mehta C., Pasek M.A. Iron silicides in fulgurites // Minerals. – 2021. – V. 11. – P. 1394.

290. Feyzullayev A.A. Mud volcanoes in the South Caspian basin: nature and estimated depth of its products // Natural Science. – 2012. – V. 4. – P. 445-453.

291. Fernández-Díaz L., Putnis A., Prieto M., Putnis C.V. The role of magnesium in the crystallization of calcite and aragonite in porousmedium // Journal of Sedimentary Research. – 1996. – V. 66. – P. 482-491.

292. 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.

293. Fitzgerald W.F., Lamborg C.H., Hammerschmidt C.R. Marine biogeochemical cycling of mercury // Chemical Reviews. – 2007. – V. 107. – P. 641-662.

294. Fitzgerald W.F., Lamborg C.H. Geochemistry of mercury in the environment. In Treatise on Geochemistry, 2nd ed; Holland H., Turekian K., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2014. – V. 11. – P. 91-129.

295. Folk R.L. Interaction between bacteria, nannobacteria, and mineral precipitation in hot springs of central Italy // Géographie physique et Quaternaire. – 1994. – V. 48. – P. 233-246.

296. Fokin V.M., Zanotto E.D. Continuous compositional changes of crystal and liquid during crystallization of a sodium calcium silicate glass // Journal of Non-Crystalline Solids X. – 2007. – V. 353. – P. 2459-2468.

297. Fouke B.W., Farmer J.D., Des Marais D.J., Pratt L., Sturchio N.C., Burns P.C., Discipulo M.K. Depositional facies and aqueous-solid geochemistry of travertine depositing hot springs (Angel Terrace, Mammoth hot springs, Yellowstone national park, USA) // Journal of Sedimentary Research. – 2000. – V. 70. – P. 565-585.

298. Frenzel M., Hirsch T., Gutzmer J. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type—A meta-analysis // Ore Geology Review. 2016. – V. 76. –P. 52-78.

299. Frunzeti N., Baciu C., Etiope G., Pfanz H. Geogenic emission of methane and carbon dioxide at Beciu mud volcano (Berca-Arbanasi hydrocarbon-bearing structure, Eastern Carpathians, Romania). Carpath // Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences. – 2012. – V. 7. – P. 159-166.

300. Gagnon Ch., Pelletier É., Mucci A. Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediments // Marine Chemistry. – 1997. – V. 59. – Is. 1-2. – P. 159-176.

301. Galuskin E.V., Gfeller F., Armbruster T., Galuskina I.O., Vapnik Y., Dulski M., Murashko M., Dzier zanowski P., Sharygin V.V., Krivovichev S.V. Mayenite supergroup, Part III: Fluormayenite, Ca₁₂Al₁₄O₃₂[_4F₂] and fluorkyuygenite, Ca₁₂Al₁₄O₃₂[(H₂O)₄F₂], two new minerals from

pyrometamorphic rock of the Hatrurim Complex, Southern Levant // European Journal of Mineralogy. – 2015. – V. 27. – P. 123-136.

302. Galuskin E.V., Galuskina I.O., Gfeller F., Krüger B., Kusz J., Vapnik Y., Dulski M., Dzier zanowski P. Silicocarnotite, $Ca_5[(SiO_4)(PO_4)](PO_4)$, a new "old" mineral from the Negev Desert, Israel, and the ternesite-silicocarnotite solid solution: Indicators of high-temperature alteration of pyrometamorphic rocks of the Hatrurim Complex, Southern Levant // European Journal of Mineralogy. -2016. - V. 28. - P. 105-123.

303. Galuskina I.O., Galuskin E.V., Vapnik Y., Prusik K., Stasiak M., Dzierz anowski P., Murashko M. Gurimite, $Ba_3(VO_4)_2$ and hexacelsian, $BaAl_2Si_2O_8$ —Two new minerals from schorlomiterich paralava of the Hatrurim Complex, Negev Desert, Israel // Mineral Magazine. – 2017. – V. 81. – P. 1009-1019.

304. GasBench II Operating manual. Published by Product Marketing, Thermo Electron Corporation, Bremen, Germany. Copyright© 2004 Thermo Electron Corporation. 223 p.

305. Ghiorso M.S., Sack R.O. Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1995. – V. 119. – P. 197-212.

306. Gieskes J.M., You C.F., Lee T., Yui T.F., Chen H.W. Hydro-geochemistry of mud volcanoes in Taiwan // Acta Geologica Taiwanica. – 1992. – V. 30. – P. 79-88.

307. Giggenbach W.F. Variations in the chemical and isotopic composition of fluids discharged from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 1995. – V. 68. – P. 89-116.

308. Gilat A. Hydrothermal activity and hydro-explosions as a cause of natural combustion and pyrolysis of bituminous rocks: the case of Pliocene metamorphism in Israel (Hatrurim Formation) // Geological Survey of Israel Current Research. – 1998. – V. 11. – P. 96-102.

309. Goldberg S. Reactions of boron with soils // Plant and Soil. - 1997. - V. 193. - P. 35-48.

310. Goldberg S., Glaubig R.A. Boron adsorption and silicon release by the clay minerals kaolinite, montmorillonite, and illite // Soil Science Society of America Journal. – 1986. – V. 50. – P. 1442-1448.

311. Goldberg S., Forster H.S., Heick E.L. Boron adsorption mechanisms on oxides, clay minerals and soils inferred from ionic strength effects // Soil Science Society of America Journal. – 1993. – V. 57. – P. 704-708.

312. Gradziński M., Wróblewski W., Duliński M., Hercman H. Earthquake-affected development of a travertine ridge // Sedimentology. – 2014. – V. 61. – P. 238-263.

313. Grapes R. Pyrometamorphism, 2nd edn. Springer, Berlin, 2011.

314. Grapes R., Korzhova S., Sokol E., Seryotkin Y. Paragenesis of unusual Fe-cordierite (sekaninaite)-bearing paralava and clinker from the Kuznetsk coal basin, Siberia, Russia // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2011. – V. 162. – P. 253-273.

315. 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. – V. 165. – P. 781–803.

316. Grasby S.E., Beauchamp B., Embry A.F., Sanei H. Recurrent early Triassic ocean anoxia
 // Geology. - 2013 a. - V. 41. - P. 175-178.

317. Grasby S.E., Sanei H., Beauchamp B., Chen Z. Mercury deposition through the Permo-Triassic Biotic Crisis // Chemical Geology. – 2013 b. – V. 351. – P. 209-216.

318. Grasby S.E., Shen W., Yin R., Gleason J.D., Blum J.D., Lepak R.F., Hurley J.P., Beauchamp B. Isotopic signatures of mercury contamination in latest Permian oceans // Geology. – 2017. – V. 45. – Is. 1. – P. 55-58.

319. Grasby S.E., Them II T.R., Chen Z., Yin R., Ardakani, O.H. Mercury as a proxy for volcanic emissions in the geologic record // Earth-Science Reviews. – 2019. – V. 196. – P. 102880.

320. Gregory D.D., Large R.R., Halpin J.A., Lounejeva Baturina E., Lyons T.W., Wu S., Danyushevsky L., Sack P.J., Chappaz A., Maslennikov V.V. Trace element content of sedimentary pyrite in black shales // Economic Geology. – 2015. – V. 110. – P. 1389-1410.

321. Gross S. The mineralogy of the Hatrurim Formation, Israel // Geological Survey of Israel. -1977. – V. 70. – 80 P.

322. Gustin M.S. Are mercury emissions from geologic sources significant? A status report // Science of The Total Environment. –2003. – V. 304. – P. 153-167.

323. Gustin M.S., Lindberg S., Marsik F., Casimir A., Ebinghaus R., Edwards G., Hubble-Fitzgerald C., Kemp R., Kock H., Leonard T., London J., Majewski M., Montecinos C., Owens J., Pilote M., Poissant L., Rasmussen P., Schaedlich F., Schneeberger D., Schroeder W., Sommar J., Turner R., Vette A., Wallschläger D., Xiao Z., Zhang H. Nevada STORMS project: measurement of mercury emissions from naturally enriched surfaces // Journal of Geophysical Research. – 1999. – V. 104. – P. 21831-21844.

324. Gworek B., Bemowska-Kałabun O., Kijeńska M., Wrzosek-Jakubowska J. Mercury in marine and oceanic waters – a review // Water Air Soil Pollution. – 2016. V. 227. – Is. 10. – P. 371.

325. Hancock P.L., Chalmers R.M.L., Altunel E., Çakir Z. Travitonics: Using travertine in active fault studies // Journal of Structural Geology. – 1999. – V. 21. – P. 903-916.

326. Hazen R.M., Morrison S.M. On the paragenetic modes of minerals: A mineral evolution perspective // American Mineralogist. – 2022. – 107 (7). – P. 1262-1287.

327. Hein L., van Koppen K., de Groot R.S., van Ierland E.K. Spatial scales, stakeholders and the valuation of ecosystem services // Ecological Economics. – 2006. – V. 57. – P. 209-228.

328. Herbin J.P., Saint-Germès M., Maslakov N., Shnyukov E.F., Vially R. Oil seeps from the "Boulganack" mud volcano in the Kerch Peninsula (Ukraine-Crimea), study of the mud and the gas: Inferences for the petroleum potential. // Oil and Gas Science and Technology. – 2008. – V. 63. – P. 609-628.

329. Helvacı C. Borates. In: Shelley, R.C., Cocks, L.R.M., Plimer, I.R. (Eds.), Encyclopedia of Geology, 2005. – V. 3. – P. 510-522.

330. Helvacı C., Palmer M.R. Origin and distribution of evaporate borate – the primary economic sources of boron // Elements. – 2017. – V. 13. – P. 249-254.

331. Hetnarski R.B. Encyclopedia of Thermal Stresses; Springer: Dordrecht, The Netherlands,2014. – P. 5083-5167.

332. Hong W.L., Etiope G., Yang T.F., Chang P.Y. Methane flux from miniscepage in mud volcanoes of SW Taiwan: comparison with the data from Italy, Romania, and Azerbaijan // Journal of Asian Earth Sciences. -2013. - V. 65. - P. 3-12.

333. Hubert F., Caner L., Meuner A., Ferrage E. Unraveling complex $<2\mu$ m clay mineralogy from soils using X-ray diffraction profile modeling on particle-size sub-fractions: Implications for soil pedogenesis and reactivity // American Mineralogist. – 2012. – V. 97. – P. 384-398.

334. Huerta-Diaz M.A., Morse J.W. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments //
 Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1992. – V. 56. – P. 2681-2702.

335. Huggett, J.M. Sedimentary rocks. Clays and their diagenesis. In Encyclopedia of Geology. Selley R.C., Robin L., Cocks, M., Plimer I.R., Eds.; Amsterdam: Elsevier. – 2005. P. 62-70.

336. IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change, 2007.

337. Inan S., Yalcin M.N., Guliev I.S., Kuliev K., Feizullayev A.A. Deep petroleum occurrences in the lower Kura depression, south Caspian Basin, Azerbaijan: An organic geochemical and basin modelling study // Marine and Petroleum Geology. – 1997. V. 14. – P. 731-762.

338. Jackson J., Priestley K., Allen M., Berberian M. Active tectonics of the South Caspian Basin // Geophysical Journal International. – 2002. – V. 148. – P. 214-245.

339. Jebsen-Marwedel H., Brückner R. Glastechnische Fabrikationsfehler 4. Springer, Auflage, 2010.

340. Jonk R. Sand-rich injectites in the context of short-lived and long-lived fluid flow // Basin Research. – 2010. – V. 22. – P. 603-621.

341. Jones B. Review of calcium carbonate polymorph precipitation in spring systems // Sedimentary Geologyю – 2017. – V. 353. – P. 64-75.

342. Jones B., Renaut R.W. Calcareous spring deposits in continental settings. In Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments, and Processes; Alonso Zarza A.M., Taner L.H., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2010. – V. 61. – P. 177-224.

343. Judd A. Gas emissions from mud volcanoes: significance to global climate change. In:
Martinelli G., Panahi B. (eds) Mud volcanoes, geodynamics and seismicity. Springer, Netherlands, 2005.
– P. 147-157.

344. Jung I.H., Decterov S.A., Pelton A.D. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the CaO–MgO–SiO₂ system // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – V. 25. –P. 313-333.

345. Kano A., Okumura T., Takashima C., Shiraishi F. Geomicrobiological properties and processes of travertine. Singapore: Springer Geology, Springer, 2019. – 176 p.

346. Karandashev V.K., Leikin A.Yu., Khvostikov V.A., Kutseva N.K., Pirogova S.V. Water analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry // Inorganic Materials. – 2016. – V. 52. – №. 14. – P. 1391-1404.

347. Karlsson K.H., Backman R., Hupa L. Models for liquidus temperatures. In Proceedings of the VI European Glass Society Conference. Montpellier, – 2002.

348. Keren R., O'Connor G.A. 1982. Effect of exchangeable ions and ionic strength on boron adsorption by montmorillonite and illite // Clays and Clay Minerals. – 1982. – V. 30. – P. 341-346.

349. Khanchuk A.I. Pre-Neogene tectonics of the Sea-of-Japan region: a view from the Russian side // Earth Science. – 2001. – V. 55(5). – P. 275-291.

350. Kharaka Y., Marner R., Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. In Thermal History of Sedimentary Basins, Methods and Case Histories. Naeser N., Ed.; Springer: New York. – 1989. – P. 99-117.

351. Khoury H., Sokol E., Clark I., Calcium uranium oxides from Central Jordan: mineral assemblages, chemistry, and alteration products // Canadian mineralogist. – 2015. – V. 53. – P. 61-82.

352. Khoury H.N., Sokol E.V., Kokh S.N., Seryotkin Y.V., Nigmatulina E.N., Goryainov S.V., Belogub E.V., Clark I.D. Tululite, $Ca_{14}(Fe^{3+},Al)(Al,Zn,Fe^{3+},Si,P,Mn,Mg)_{15}O_{36}$: a new Ca zincate-aluminate from combustion metamorphic marbles, central Jordan // Mineralogy and Petrology. – 2016 a. – V. 110. – 125-140.

353. Khoury H.N., Sokol E.V., Kokh S.N., Seryotkin Y.V., Kozmenko O.A., Goryainov S.V., Clark I.D. Intermediate members of the lime-monteponite solid solutions ($Ca_{1-x}Cd_xO$, x = 0.36-0.55): discovery in natural occurrence // American Mineralogist. – 2016 b. – V. 101. – P. 132-147.

354. Kikvadze O.E., Lavrushin V.Yu., Polyak B.G. Chemical geothermometry: application to mud volcanic waters of the Caucasus region // Frontiers of Earth Sciences. – 2020. – V. 14. – P. 738-757.

355. Kim J.P., Schnell U., Scheffknecht G. Comparison of Different Global Reaction Mechanisms for MILD Combustion of Natural Gas // Combustion Science and Technology. – 2008. – V. 180. – Is. 4. – P. 565-592.

356. King S.A., Behnke S., Slack K., Krabbenhoft D.P., Nordstrom D.K., Burr M.D., Striegl R.G. Mercury in water and biomass of microbial communities in hot springs of Yellowstone National Park, USA // Applied Geochemistry. – 2006. – V. 21. – P. 1868-1879.

357. Kistler R.B., Helvacı C. Boron and borates. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th edn. Carr D.D., Ed.; Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc.: Littleton, CO. – 1994. – P. 171-186.

358. Knorre G.F., Aref'ev K.M., Blokh A.G. Theory of combustor processes. Wright-Patterson AFB, Air Force Systems Command, Foreign Technology Division: Dayton, USA. – 1968. – 259 p.

359. 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. – V. 325. – P. 26–40.

360. 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. – V. 34(1). – P. 77–98.

361. 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. - V. 76. - Art. 701.

362. 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. – V. 355. – P. 1–19.

363. 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. – V. 751. – Art. 141806.

364. 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. – V. 11. – Art. 751.

365. 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. – V. 13. – Art. 355.

366. Kongchum M., Hudnall W.H., Delaune R.D. Relationship between sediment clay minerals and total mercury // Journal of Environmental Science and Health, Part A. – 2011. – V. 46(5). – P. 534-539.

367. Kopf A. Fate of sediment during plate convergence at the Mediterranean Ridge accretionary complex: volume balance of mud extrusion versus subduction-accretion // Geology. – 1999. – V. 27. – P. 87-90.

368. Kopf A.J. Significance of mud volcanism // Reviews of Geophysics. – 2002. – V. 40. – № 2. – P. 1005-1012.

369. Kopf A.J. Global methane emission through mud volcanoes and its past and present impact on the Earth's climate // *International Journal of Earth Sciences* (Geol Rundsch). – 2003. – V. 92. – P. 806-816.

370. Kopf A., Deyhle A. Back to the roots: boron geochemistry of mud volcanoes and its implications for mobilization depth and global B cycling // Chemical Geology. – 2002. – V. 192. – P. 195-210.

371. Kopf A., Deyhle A., Lavrushin V.Yu., Polyak B.G., Gieskes J.M., Buachidze G.I., Wallmann K., Eisenhauer A. Isotopic evidence (He, B, C) for deep fluid and mud mobilization from mud volcanoes in the Caucasus continental collision zone // International Journal of Earth Science. – 2003. – V. 92. – P. 407-425.

372. Koulakov I.Y., Dobretsov N.L., Bushenkova N.A., Yakovlev A.V. Slab shape in subduction zones beneath the Kurile-Kamchatka and Aleutian arcs based on regional tomography results // Russian Geology and Geophysics. – 2011. – V. 52(6). – P. 650-667.

373. Koulakov I.Y., Serdyukov A.S., Konovalov A.V., Mikhailov V.I., Safonov D.A., Duchkov A. A., El Khrepy S. Possible sources of hydrothermal activity and mud volcanism in southern S akhalin inferred from local earthquake seismic tomography // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. – 2017. – V. 18(5). – P. 1943-1958.

374. Koźlecki T., Polowczyk I. Adsorption of boron by minerals, clays, and soils. Chapter 6. In: Boron Separation Processes. Kabay N., Bryjak M., Hilal N., Eds., Elsevier: Netherlands. – 2015. – P. 147-168.

375. Laita E., Bauluz B. Mineral and textural transformations in aluminium-rich clays during ceramic firing // Applied Clay Science. – 2018. – V. 152. – P. 284-294.

376. Le Maitre R. W. (editor), Streckeisen A., Zanettin B., J. Le Bas M., Bonin B., Bateman P., Bellieni G., Dudek A., Efremova S., Keller J., Lamere J., Sabine P.A., Schmid R., Sorensen H., Woolley A.R. Igneous Rocks: a classification and glossary of terms. Recommendations of the International Union of Geological Sciences, Subcommission of the Systematics of Igneous Rocks. Cambridge University Press: New York, USA. – 2002. – 254 p.

377. Lamborg C.H., Von Damm K.L., Fitzgerald W.F., Hammerschmidt C.R., Zierenberg R. Mercury and monomethylmercury in fluids from Sea Cliff submarine hydrothermal field Gorda Ridge // Geophysical Research Letters. – 2006. – V. 33. – L17606.

378. Lane T.W., Morel F.M. A biological function for cadmium in marine diatoms // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2000. – V. 97. – P. 4627-4631.

379. Lapham D.M., Downey W.F., Finkelman R.B. Mineralogy associated with burning anthracite deposits of Eastern Pennsylvania. Mineral Resource Report 79; Pennsylvania Geological Survey: Harrisburg, PA, USA. – 1980. – 82 p.

380. Large R.R., Halpin J.A., Danyushevsky L.V., Maslennikov V.V., Bull S.W., Long J.A., Gregory D.D., Lounejeva E., Lyons T.W., Sack P.J., McGoldrick P.J., Calver C.R. Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean–atmosphere evolution // Earth and Planetary Science Letters. – 2014. – V. 389. – P. 209-220.

381. Lemarchand D., Gaillardet J., Lewin É., Allègre C.J. Boron isotope systematics in large rivers: implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic // Chemical Geology. – 2002. – V. 190. – P. 123–140.

382. Lemarchand D., Cividini D., Turpault M.-P., Chabaux F. Boron isotopes in different grain size fractions: Exploring past and present water–rock interactions from two soil profiles (Strengbach, Vosges Mountains) // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2012. – V. 98. – P. 78-93.

383. Lerche I, Bagirov E. Impact of natural hazards on oil and gas extraction. The South Caspian Basin. Springer: New York. – 1999. 353 p.

384. Lewis B., von Elbe G. Combustion, flames and explosions of gases (Third edition). Elsevier, Academic Press Inc.: New York, USA. – 1987. – 731 p.

385. Little S.H., Vance D., Lyons T.W., McManus J. Controls on trace metal authigenic enrichment in reducing sediments: Insights from modern oxygen-deficient settings // American Journal of Science. – 2015. – V. 315. – P. 77-119.

386. Litvintsev K.Y., Dekterev A.A. Comparison of the finite-volume and discrete-ordinate methods and diffusion approximation for the radiative heat transfer equation // Heat Transfer-Asian Research. – 2008. – V. 39(8). – P. 653-660.

387. Liu C.C., Jean J.S., Nath B., Lee M.K., Hor L.I., Lin K.H., Maity J.P. Geochemical characteristics of the fluids and muds from two southern Taiwan mud volcanoes: Implications for water sediment interaction and groundwater arsenic enrichment // Applied Geochemistry. – 2009. – V. 24(9). – P. 1793-1802.

388. Loste E., Wilson R.M., Seshadri R., Meldrum F.C. The role of magnesium in stabilizing amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies // Journal of Crystal Growth. – 2003. – V. 354. – P. 206-218.

389. Lu Z., Wen H., Luo L., Li L., Nie Y. Geochemical characterization of laminated crystalline crust travertines formed by Ca^{2+} -deficient hot springs at Sobcha (China) // Minerals. – 2023. – 13. –Art. 220.

390. Manucharyants B.O., Naumov V.K., Khodakovskiy I.L. Physocochemical conditions of formation of antimony and mercury hydrothermal deposits // Geokhimiya. – 1971. – V. 11. – P. 1291-1301.

391. Maruyama S., Seno T. Orogeny and relative plate motions: example of the Japanese Islands // Tectonophysics. – 1986. – V. 127. – P. 305-329.

392. Martin J.B., Kastner M., Henry P., Le Pichon X., Lallement S. Chemical and isotopic evidence for sources of fluids in a mud volcano field seaward of the Barbados accretionary wedge // Journal of Geophysical Research Solid Earth. – 1996. – V. 101 (B9). – P. 20325-20345.

393. Mason R.P. Mercury emissions from natural processes and their importance in the global mercury cycle: chapter 7. Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere. Springer: New York, USA. – 2009. – P. 173-191.

394. Mazzini A., Etiope G. Mud volcanism: an updated review // Earth-Science Reviews. – 2017. – V. 168. – P. 81-112.

395. Mazzini A., Akhmanov G., Manga M., Sciarra A., Huseynova A., Guliyev I. Explosive mud volcano eruptions and rafting of mud breccia blocks // Earth and Planetary Science Letters. – 2021.
– V. 555. – Art. 116699.

396. McLintock W.E.P. On the metamorphism produced by the combustion of hydrocarbons in the Tertiary sediments of southwest Persia // Mineralogical Magazine. – 1932. – V. 23. – P. 207-226.

397. Mederer J., Moritz R., Zohrabyan S., Vardanyan A., Melkonyan R., Ulianov A. Base and precious metal mineralization in Middle Jurassic rocks of the Lesser Caucasus: a review of geology and metallogeny and new data from the Kapan, Alaverdi and Mehmana districts // Ore Geology Reviews. – 2014. – V. 58. – P. 185-207.

398. Meisel T., Horan M.F. Analytical methods for the highly siderophile elements // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2016. – V. 81. – P. 89-106.

399. Menter F.R. Zonal two equation $k-\omega$ turbulence models for aerodynamic flows // The American Institute of Aeronautics and Astronautics. – 1993. – V. 93. – Art. 2906.

400. Milkov A.V. Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates // Marine geology. – 2000. – V. 167. – P. 29-42.

401. Milkov A.V. Worldwide distribution and significance of secondary microbial methane formed during petroleum biodegradation in conventional reservoirs // Organic Geochemistry. – 2011. – V. 42. – P. 184-207.

402. Milkov A.V., Sassen R., Apanasovich T.V., Dadashev F.G. Global gas flux from mud volcanoes: a significant source of fossil methane in the atmosphere and the ocean // Geophysical Research Letters. – 2003. – V. 30. – Art. 1037.

403. Mieiro C.L., Pato P., Pereira E., Mirante F., Coutinho J.A.P., Pinheiro L.M., Magalhães V.H., Duarte A.C. Total mercury in sedimentsfrom mud volcanoes in Gulf of Cadiz // Marine Pollution Bulletin. – 2007. – V. 54(9). – P. 1539-1544.

404. Morel F.M.M. The oceanic cadmium cycle: biological mistake or utilization? // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. -2013. - V. 110 (21). -E1877.

405. Morey G. Phase equilibrium relations of the common rock-forming oxides except water. In: Data of Geochemistry, 6th ed. Fleischer M., Ed. United States Government Printing Office: Washington. – 1963. – P. 1-180.

406. Morey G.W., Bowen N.L. The ternary system sodium metasilicate-calcium metasilicatesilica // Journal of the Society of Glass Technology. – 1925. – V. 9. – P. 226-264.

407. Morse J.W., Luther G.W. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1999. – V. 63. – P. 3373-3378.

408. Mucci A. Manganese uptake during calcite precipitation from seawater: conditions leading to formation of pseudokutnahorite // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1988. – V. 52. – P. 1859-1868.

409. Novikova S., Sokol E.V., Khvorov P. Multiple combustion metamorphic events in the Goose Lake Coal Basin, Transbaikalia, Russia: first dating results // Quaternary Geochronology. – 2016.
– V. 36. – P. 38-54.

410. Nriagu J.O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals // Nature. - 1989. - V. 338. - P. 47-49.

411. Nriagu J., Becker Ch. Volcanic emissions ofmercury to the atmosphere: global and regional inventories // Science of the Total Environment. – 2003. – V. 304. – P. 3-12.

412. Okumura T., Takashima C., Shiraishi F., Akmaluddin, Kano A. Textural transition in an aragonite travertine formed under various flow conditions at Pancuran Pitu, Central Java, Indonesia // Sedimentary Geology. – 2012. – V. 265–266. – P. 195-209.

413. Okumura T., Takashima C., Kano A. Textures and processes of laminated travertines formed by unicelluar cyanobacteria in Myokwn hot spring, southwestern Japan // Island Arc. – 2013. – V. 22. – P. 410-426.

414. Outridge P.M., Sanei H., Stern G.A., Hamilton P.B., Goodarzi F. Evidence for control of mercury accumulation in sediments by variations of aquatic primary productivity in Canadian High Arctic lakes // Environmental Science & Technology. – 2007. – V. 41. – P. 5259-5265.

415. Oyarzun R., Lillo J., Sánchez-Hernández J.C., Higueras P. Pre-industrial metal anomalies in ice cores: a simplified reassessment of windborne soil dust contribution and volcanic activity during the last glaciation // International geology review. – 2005. – V. 47. – P. 1120-1130.

416. Pacyna E., Pacyna J., Sundseth K., Munthe J., Kindbom K., Wilson S., Steenhuisen F., Maxson P. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020 // Atmospheric environment. – 2010. - V. 4. - P. 2487-2499.

417. Pasek M.A., Block K., Pasek V. Fulgurite morphology: a classification scheme and clues to formation // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2012. – V. 164. – P. 477-492.

418. Paschall O., Carmichael S.K., Königshof P., Waters J.A., Ta P.H., Komatsu T., Dombrowski A. The Devonian-Carboniferous boundary in Vietnam: sustained ocean anoxia with a volcanic trigger for the Hangenberg Crisis? // Global and Planetary Change. – 2019. – V. 175. – P. 64-81.

419. Pedley H.M. Classification and environmental models of cool freshwater tufas // Sedimentary Geology. – 1990. – V. 68. – P. 143-154.

420. Peng X., Jones B. Patterns of biomediated CaCO₃ crystal bushes in hot spring deposits // Sedimentary Geology. – 2013. – V. 294. – P. 105-117.

421. Pentecost, A. Travertine. Springer: Berlin, Germany. – 2005. 446 p.

422. Pentecost A., Viles H. A review and reassessment of travertine classification // Géographie physique et Quaternaire. – 1994. – V. 48. – P. 305-314.

423. Percival L.M.E., Witt M.L.I., Mather T.A., Hermoso M., Jenkyns H.C., Hesselbo S.P., Al-Suwaidi A.H., Storm M.S., Xu W., Ruhl M. Globally enhanced mercury deposition during the end-Pliensbachian extinction and Toarcian OAE: a link to the Karoo–Ferrar large Igneous Provinc // Earth and Planetary Science Letters. – 2015. – V. 428. – P. 267-280.

424. Percival L.M.E., Jenkyns H.C., Mather T.A., Dickson A.J., Batenburg S.J., Ruhl M., Hesselbo S.P., Barclay R., Jarvis I., Robinson S.A., Woelders L. Does large igneous province volcanism always perturb the mercury cycle? Comparing the records of Oceanic Anoxic Event 2 and the end-Cretaceous to other Mesozoic events // American Journal of Science. – 2018. – V. 318(8). – P. 799-860.

425. Perry E.A.Jr. Diagenesis and the validity of the boron paleosalinity technique // American Journal of Science. – 1972. – V. 272. – P. 150-160.

426. Phan T.T., Hakala J. A., Lopano C.L., Sharma S., Rare earth elements and radiogenic strontium isotopes in carbonate minerals reveal diagenetic influence in shales and limestones in the Appalachian Basin // Chemical Geology. – 2019. – V. 509. – P. 194-212.

427. Pirrone N., Cinnirella S., Feng X., Finkelman R.B., Friedli H.R., Leaner J., Mason R., Mukherjee A.B., Stracher G., Streets D.G., Telmer K. Global mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources: chapter 1. In: Mercury fate and transport in the global atmosphere. Springer: New York, USA. – 2009. – P. 3-49.

428. Pirrone N., Cinnirella S., Feng X., Finkelman R.B., Friedli H.R., Leaqner J., Nason R., Mukherjee A.B., Stracher G.B., Streets D.G., Telme, K. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources // Atmospheric Chemistry and Physics. – 2010. – V. 10. – P. 5951-5964.

429. Planke S., Svensen H., Hovland M., Banks D.A., Jamtveit B. Mud and fluid migration in active mud volcanoes in Azerbaijan // Geo-Marine Letters. – 2003. – V. 23. – P. 258-268.

430. Pokorná D., Urbanová M., Subrt J., Bastl Z., Pola J. IR laser-induced carbothermal reduction of silicon monoxide // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2008. – V. 83 (2). – P. 180-184.

431. Popov S.V., Rögl F., Rozanov A.Y., Steininger F.F., Shcherba I.G., Kováč M. Lithological-paleogeographic maps of Paratethys. 10 Maps Late Eocene to Pliocene. Scale: 1:5,000,000; Courier Forschungsinstitut Senckenberg: Stuttgart, Germany. – 2004.

432. Popov S.V., Antipov M.P., Zastrozhnov A.S., Kurina E.E., Pinchuk T.N. Sea-level fluctuations on the northern shelf of the Eastern Paratethys in the Oligocene-Neogene // Stratigraphy and Geological Correlation. – 2010. – V. 18. – P. 200-224.

433. Putirka K.D., Milaelian J., Ryerson F., Shaw H. New clinopyroxene-liquid thermobarometers from mafic, evolved, and volatile-bearing lave compositions, with applications to lavas from Tibet and the Snake River Plain, Idaho // American Mineralogist. – 2003. – V. 88. – P. 1542-1554.

434. Pyle D.M., Mather T.A. The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle // Atmospheric environment. – 2003. – V. 3. – P. 5115-5124.

435. Rainey D.K., Jones B. Abiotic versus biotic controls on the development of the Fairmont Hot Springs carbonate deposit, British Columbia, Canada // Sedimentology. – 2009. – V. 56. – P. 1832-1857.

436. Rashchenko, S.V., Seryotkin, Y.V., Sokol, E.V., Kokh, S.N. Incommensurately modulated crystal structure of flamite - natural analogue of $\alpha' H$ -Ca₂SiO₄ // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. – 2019. – V. 75. – P. 1137–1143.

437. Rathossi C., Pontikes Y. Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments. Part I: Reaction paths, crystal line phases, microstructure and colour // Journal of the European Ceramic Society. – 2010a. – V. 30. – P. 1841-1851.

438. Rathossi C., Pontikes Y. Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments: Part II. Chemistry of pyrometamorphic minerals and comparison with ancient ceramics // Journal of the European Ceramic Society. – 2010b. – V. 30. – P. 1853-1866.

439. Revuelta M.B. Glass. In: Construction Materials. Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment. Springer: Cham. – 2021. – P. 375-400.

440. Reyes A.G., Christenson B.W., Faure K. Sources of solutes and heat in low-enthalpy mineral waters and their relation to tectonic setting, New Zealand // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2010. – V. 192. – P. 117-141.

441. Riccardi M.P., Messiga B., Duminuco P. An approach to the dynamics of clay firing // Applied clay science. – 1999. – V. 15. – P. 393-409.

442. Rickard D. Sulfidic sediments and sedimentary rocks. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. 2012.

443. Robinson A.G., Rudat J.H., Banks C.J., Wiles R.L.F. Petroleum geology of the Black Sea // Marine and Petroleum Geology. – 1996. – V. 13. – P. 195-223.

444. Romanek C.S., Jiménez-López C., Navarro A.R., Sánchez-Román M., Sahai N., Coleman M. Inorganic synthesis of Fe-Ca-Mg carbonates at low temperature // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2009. – V. 73. – P. 5361-5376.

445. Rossi C., Lozano R.P. Hydrochemical controls on aragonite versus calcite precipitation in cave dripwaters // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2016. – V. 192. –P. 70-96.

446. Rudnick R.L., Gao S.. Composition of the continental crust. In: The Crust. Treatise on Geochemistry, v. 4, second edition. Rudnick R.L. Ed. Elsevier: Netherlands. – 2014. – P. 1-51.

447. Rue E.L., Smith G.J., Cutter G.A., Bruland K.W. The response of trace element redox couples to suboxic conditions in the water column // Deep-sea research. – 1997. – V. 44. – P. 113-134.

448. Sachsenhofer R.F., Popov S.V., Akhmetiev M.A., Bechtel A., Gratzer R., Groß D., Horsfield B., Rachetti A., Rupprecht B., Schaffar W.B.H., Zaporozhets N.I. The type section of the Maikop Group (Oligocene–lower Miocene) at the Belaya River (North Caucasus): Depositional environment and hydrocarbon potential // American Association of Petroleum Geologists. – 2017a. – V. 101(03). – P. 289-319.

449. Sachsenhofer R.F., Popov S.V., Bechtel A., Coric S., Francu J., Gratzer R., Grunert P., Kotarba M., Mayer J., Pupp M., Rupprecht B.J., Vincent S.J. Oligocene and Lower Miocene source rocks in the Paratethys: palaeogeographical and stratigraphic controls // Geological Society, London, Special Publications. – 2017b. – V. 464(1). – P. 267-306.

450. Sanei H., Grasby S.E., Beauchamp B. Latest Permian mercury anomalies // Geology. – 2012. – V. 40(1). – P. 63-66.

451. Sanei H., Outridge P.M., Stern G.A., MacDonald R.W. Classification of mercury-labile organic matter relationships in lake sediments // Chemical Geology. – 2014. – V. 373. – P. 87-92.

452. Saintot A., Brunet M.-F., Yakovlev F., Sebrier M., Stephenson R., Ershov A., Chalot-Prat F., McCann T. The Mesozoic–Cenozoic tectonic evolution of the Greater Caucasus. In: European Lithosphere Dynamics. Gee D., Stephenson R.A. Eds.; Geological Society: London, Memoirs. – 2006. – V. 32. – P. 277-289.

453. Schairer J.F., Yagi K. The system FeO-Al₂O₃-SiO₂ // The Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists. – 1953. – V. 37. – P. 83-102.

454. Sciarra A., Cantucci B., Ricci T., Tomonaga Y., Mazzini A. Geochemical characterization of the Nirano mud volcano, Italy // Journal of applied geochemistry. – 2019. – V. 102. – P. 77–87.

455. Seal R.R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2006. – V. 61. – P. 633-677.

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

457. Shahid K.A., Glasser F.P. Phase equilibria in the glass-forming region of the system Na₂O-CaO-MgO-SiO₂ // Physics and Chemistry of Glasses. – 1972. – V. 13. – P. 27-42.

458. Sharygin V.V., Lazic B., Armbruster T.M., Murashko M.N., Wirth R., Galuskina I.O., Galuskin E.V., Vapnik Y., Britvin S.N., Logvinova A.M. Shulamitite $Ca_3TiFe^{3+}AlO_8 - a$ new perovskite-related mineral from Hatrurim Basin, Israel // European Journal of Mineralogy. – 2013. – V. 25. – P. 97-111.

459. Sharygin V.V., Yakovlev G.A., Wirth R., Seryotkin Y.V., Sokol E.V., Nigmatulina E.N., Karmanov N.S., Pautov L.A. Nataliakulikite, $Ca_4Ti_2(Fe^{3+},Fe^{2+})(Si,Fe^{3+},Al)O_{11}$, a new perovskite-supergroup mineral from Hatrurim Basin, Negev Desert, Israel // Minerals. – 2019. – V. 9. – Art. 700.

460. Sholupov S., Pogarev S., Ryzhov V., Mashyanov N., Stroganov A. Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples // Fuel Processing Technology. – 2004. – V. 85. – P. 473-485.

461. Shuvaeva O.V., Gustaytis M.A., Anoshin G.N. Mercury speciation in environmental solid samples using thermal release technique with atomic absorption detection // Analytica chimica acta. – 2008. – V. 621(2). – P. 148-154.

462. Sial A.N., Lacerda L.D., Ferreira V.P., Frei R., Marquillas R.A., Barbosa J.A., Gaucher C., Windmöller C.C., Pereira, N.S. Mercury as a proxy for volcanic activity during extreme environmental turnover: the Cretaceous–Paleogene transition // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 2013. – V. 387. – P. 153-164.

463. Sial A.N., Chen J., Lacerda L.D., Frei R., Tewari V.C., Pandit M.K., Gaucher C., Ferreira V.P., Cirilli S., Peralta S., Korte C., Barbosa J.A., Pereira N.S. Mercury enrichment and Hg isotopes in Cretaceous–Paleogene boundary successions: Links to volcanism and palaeoenvironmental impacts // Cretaceous research. – 2016. – V. 66. – V. 60-81.

464. Slemr F., Brunke E.G., Ebinghaus R., Temme C., Munthe J., Wängberg I., Schroeder W.,
Steffen A., Berg T. Worldwide trend of atmospheric mercury since 1977 // Geophysical research Letter.
2003. – V. 30. – Art. 1516.

465. Slemr F., Brunke E.G., Ebinghaus R., Kuss J. Worldwide trend of atmospheric mercury since 1995 // Atmospheric Chemistry and Physics. – 2011. – V. 11. – P. 4779-4787.

466. Smith M.B., March J. March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure (6 ed.). John Wiley & Sons, Inc., Hoboken: New Jersey. – 2007.

467. Smith-Rouch J.S. Oligocene–Miocene Maykop diatom total petroleum system of the South Caspian Basin Province, Azerbaijan, Iran, and Turkmenistan // US Geological Survey Bulletin. – 2006. – V. 2201-I. – P. 1-27.

468. Sokol A.G., Palyanov Y.N., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Palyanova G.A. Carbon and nitrogen speciation in nitrogen-rich C–O–H–N fluids at 5.5–7.8 GPa // Earth and Planetary Science Letters. – 2017. – V. 460. – P. 234-243.

469. Sokol E.V., Maksimova N.V., Volkova N.I., Nigmatulina E.N., Frenkel A.E. Hollow silicate microspheres from fly ashes of the Chelyabinsk brown coals (South Urals, Russia) // Fuel processing technology. – 2000. – V. 67. – P. 35-52.

470. Sokol E.V., Kalugin V.M., Nigmatulina E.N., Frenkel A.E., Maksimova N.V. Ferrospheres from fly ashes of Chelyabinsk coals: Chemical composition, morphology and formation conditions // Fuel. – 2002. – V. 81. – P. 867-876.

471. Sokol E.V., Volkova N.I. Combustion metamorphic events resulting from natural coal fires. In: GSA Reviews in Engineering Geology XVIII: Geology of Coal Fires: Case Studies from Around the World. Stracher G.B., Ed.; The Geological Society of America: Boulder, CO. – 2007. – P. 97-115.

472. 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. – V. 22. – P. 414–438.

473. 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. – V. 99. – P. 1471-1487.

474. 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)O₄, a new mineral from ultrahigh-
temperature combustion metamorphic rocks, Hatrurim Basin, Negev Desert, Israel // Mineralogical Magazine. – 2015. – V. 79(3). – P. 583-596.

475. Sokol E.V., Kokh S.N., Khoury H.N., Seryotkin Y.V., Goryainov S.V. Long-term immobilization of Cd⁺ at the Tulul Al Hammam natural analogue site, central Jordan // Applied Geochemistry. -2016. - V.70. - P.43-60.

476. Sokol E.V., Kokh S.N., Khoury H.N., Seryotkin Y.V., Goryaino S.V., Novikova, S.A., Sokol I.A. Natural analogue approaches to prediction of long-term behaviour of $Ca_2UO_5 \cdot 2-3H_2O$ X-phase: Case study from Tulul Al Hammam site, Jordan // Arabian journal of geosciences. – 2017. – V. 10. – Art. 512.

477. 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. – V. 8. – Art. 344.

478. 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.

479. 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_2SiO_4 -bearing combustion metamorphic rocks in the Hatrurim Basin: implications for storage and partitioning of elements in oil shale clinkering // Minerals. – 2019 b. – V. 9. – Art. 465.

480. Sokol E.V., Kokh S.N., Kozmenko O.A., Nekipelova A.V., Rudmin M., Khvorov P.V., Artemyev D.A. Geochemistry and mineralogy of rare earth elements in high-phosphorus ooidal ironstones: a case study of the Kamysh-Burun deposit (Azov-Black Sea iron Province) // Ore Geology Reviews. – 2020. – V. 127. – Art. 103827.

481. 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. – V. 11. – Art. 1186.

482. Spears D.A. Boron in some British Carboniferous sedimentary rocks // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1965. – V. 29 (4). – P. 315-328.

483. Spulber L., Etiope G., Baciu C., Malos C., Vlad S.N. Methane emission from natural gas seeps and mud volcanoes in Transylvania (Romania) // Geofluids. – 2010. – V. 10 (4). – P. 463-475.

484. Sprovieri F., Pirrone N., Bencardino M., D'Amore F., Carbone F., Cinnirella S., Mannarino V., Landis M., Ebinghaus R., Weigelt A., Brunke E.G., Labuschagne C., Martin L., Munthe J., Wängberg I., Artaxo P., Morais F., Barbosa H.D.M.J., Brito J., Cairns W., Barbante C., Diéguez M.D.C., Garcia P.E., Dommergue A., Angot H., Magand O., Skov H., Horvat M., Kotnik J., Read K.A., Neves L.M., Gawlik B.M., Sena F., Mashyanov N., Obolkin V., Wip D., Feng, X.B., Zhang, H., Fu, X., Ramachandran, R., Cossa, D., Knoery, J., Marusczak, N., Nerentorp M., Norstrom C. Atmospheric mercury concentrations observed at groundbased monitoring sites globally distributed in the framework of the GMOS network // Atmospheric Chemistry and Physics. – 2016. – V. 16. – P. 11915-11935.

485. Stein E.D., Cohen Y., Winer A.M. Environmental distribution and transformation of mercury compounds. Critical Review // Environmental Science & Technology. – 1996. – V. 26 (1). – P. 1-43.

486. Stolper E. Water in silicate glasses: an infrared spectroscopic study // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1982. – V. 81. – P. 1-17.

487. Stracher G.B., Prakash A., Sokol E.V. Coal and Peat Fires: A Global Perspective, Volume
3: Case Studies - Coal Fires. Elsevier: Amsterdam. – 2015.

488. Su C., Suarez D.L. Boron release from weathering of illites, serpentine, shales, and illitic/palygorskiticsoils // Soil Science Society of America Journal. – 2004. – V. 68(1). – P. 96-105.

489. Sunagawa I., Takahashi Y., Imai H. Strontium and aragonite-calcite precipitation // Journal of mineralogical and petrological sciences. – 2007. – V. 102. – P. 174-181.

490. Svensen H., Planke S., Malthe-Surrenssen A., Jamtveit B., Myklebust R., Eidem T., Rey S.S. Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming // Nature. – 2004. – V. 429. – P. 542-545.

491. Taylor S., McLennan S. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell: Oxford. – 1985.

492. Thibodeau A.M., Ritterbush K., Yager J.A., West A.J., Ibarra Y., Bottjer D.J., Berelson W.M., Bergquist B.A., Corsetti F.A. Mercury anomalies and the timing of biotic recovery following the end-Triassic mass extinction // . Nature communications. -2016. - V. 7. - Art. 11147.

493. Tomilenko A.A., Chepurov A.I., Sonin V.M., Bul'bak T.A., Zhimulev E.I., Chepurov A.A., Timina T.Yu., Pokhilenko N.P. The synthesis of methane and heavier hydrocarbons in the system graphite-iron-serpentine at 2 and 4 GPa and 1200°C // High Temp.-High Pressures. – 2015. – V. 44 (6). – P. 451-465.

494. Tribovillard N., Algeo T.J., Lyons T., Riboulleau A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update // Chemical Geology. – 2006. – V. 232. – P. 12-32.

495. USEPA, 2007. Method 3051A – Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. – 2007. – P. 30.

496. Uysal I.T., Feng, Y., Zhao J., Isik V., Nuriel P., Golding S.D. Hydrothermal CO₂ degassing in seismically active zones during the late Quaternary // Chemical Geology. – 2009. – V. 265. – P. 442-454.

497. Vapnik Ye., Sharygin V., Sokol E., Shagam R. Paralavas in a combustion metamorphic complex, Hatrurim Basin, Israel. In: GSA Reviews in Engineering Geology XVIII: Geology of Coal Fires: Case Studies from Around the World. Stracher G.B. (ed.). Colorado: Boulder. – 2007. – P. 133-153.

498. Varentsov I.M. Manganese ores of supergene zone: geochemistry of formation. Springer: Berlin, Germany. – 1996.

499. Vincent S., Allen M., Ismail-Zadeh A., Flecker R., Foland K., Simmons M. Insights from the Talysh of Azerbaijan into the Paleogene evolution of the South Caspian region // Geological Society of America Bulletin. – 2005. – V. 117. – P. 1513-1533.

500. Warren J.K. Evaporites through time: tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits // Earth-Science Reviews. – 2010. – V. 98 (3-4). – P. 217-268.

501. Weaver C. E. Diagenesis – Metamorphism, Chapter VII. In Developments in Sedimentology; Clays, Muds, and Shales. Amsterdam: Elsevier. – 1990. V. 44. – P. 417-524.

502. Whitfield M., Turner D.R. Aquatic surface chemistry; chemical processes at the particlewater interface: The role of particles in regulating the composition of seawater. Wiley & Sons: New York. – 1987.

503. Williams L.B., Hervig R.L. Lithium and boron isotopes in illite-smectite: The importance of crystal size // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2005. – V. 69 (24). – P. 5705-5716.

504. Williams L.B., Hervig R.L., Holloway J.R., Hutcheon I. Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2001. – V. 65(11). – P. 1769-1782.

505. Witt M.L.I., Fischer T.P., Pyle D.M., Yang T.F., Zellmer G.F. Fumarole compositions and mercury emissions from the Tatun volcanic field, Taiwan: results from multicomponent gas analyser, portable mercury spectrometer and direct sampling techniques // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2008. – V. 178. – P. 636-643.

506. Yang T. F., Yeh G.-H., Fu C.-C., Wang C.-C., Lan T.-F., Lee H.-F., Chen C.-H., Walia V., Sung Q.-C. Composition and exhalation flux of gases from mud volcanoes in Taiwan // Environmental Geology. – 2004. – V. 46. – P. 1003-1011.

507. Ye L., Cook N.J., Ciobanu C.L., Yuping L., Qian Z., Tiegeng L., Wei G., Yulong Y., Danyushevskiy L. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study // Ore Geology Review. – 2011. – V. 39. – P. 188-217.

508. Yin R., Xu L., Lehmann B., Lepak R.F., Hurley J.P., Mao J., Feng X., Hu R. Anomalous mercury enrichment in early Cambrian black shales of South China: mercury isotopes indicate a seawater source // Chemical Geology. – 2017. – V. 467. – P. 159-167.

509. Yoshimura K., Liu Z., Cao J., Yuan D., Inokura Y., Noto M. Deep source CO₂ in natural waters and its role in extensive tufa deposition in the Huanglong Ravines, Sichuan, China // Chemical Geology. – 2004. – V. 205. – P. 141-153.

510. You C.-F., Castillo P.R., Gieskes J.M., Chan L.H., Spivack A.J. Trace element behavior in hydrothermal experiments: Implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones // Earth and Planetary Science Letters. – 1996. – V. 140 (1-4). – P. 41-52.

511. You C.-F., Gieskes J.M., Lee T., Yui T.-F., Chen H.-W. Geochemistry of mud volcano fluids in the Taiwan accretionary prism // Applied Geochemistry. – 2004. – V. 19. – P. 695-707.

512. Žáček V., Skála R. Mineralogy of burning-coal waste piles in collieries of the Czech Republic. In: Coal and Peat Fires: A Global Perspective, Volume 3: Case Studies - Coal Fires; Stracher G.B., Prakash A., Sokol E.V. (Eds.). Elsevier: Amsterdam. – 2015. – P. 109-159.

513. Zanotto E.D. Surface crystallization kinetics in soda-lime-silica glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1991. – V. 129. – P. 183-190.

514. Zhang K., Shield G.A. Early diagenetic mobilization of rare earth elements and implications for the Ce anomaly as a redox proxy // Chemical Geology. – 2023. – V. 635. – Art. 121619.

515. Zheng G., Ma X., Guo Z., Hilton D.R., Xu W., Liang S., Fan Q., Chen W. Gas geochemistry and methane emission from Dushanzi mud volcanoes in the southern Junggar Basin, NW China // Journal of Asian earth sciences. – 2017. – V. 149. – P. 184-190.

516. Zonenshain L.P., Le Pichon X. Deep basins of the Black sea and Caspian Sea as renmnants of Mesozoic back-arc basins // Tectonophysics. – 1986. – V. 123. – P. 181-211.

517. Zonenshain L.P., Kuzmin M.I., Natapov L.M., Page B.M. Sikhote-Alin-Sakhalin foldbelt. In Geology of the USSR: A Plate-Tectonic Synthesis; Zonenshain L.P. et al., Eds.; AGU: Washington, D.C. – 1990. – P. 109-120.