

Отзыв официального оппонента на диссертацию О.Е.Киквадзе "Геохимия грязевулканических флюидов кавказского региона", представленную на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Работа посвящена исследованию флюидной фазы грязевых вулканов трёх кавказских провинций методами элементной и изотопной (D/H $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^3\text{He}/^4\text{He}$) геохимии. Основная задача работы, хотя она сформулирована несколько иначе – установление источников флюидной фазы грязевых вулканов с помощью геохимических методов.

Актуальность такой работы определяется тем, что грязевые вулканы Кавказа слабо изучены современными геохимическими и, прежде всего, изотопно-геохимическими методами, которые позволяют установить характер источника (источников) флюидной фазы грязевых вулканов, а во многих случаях, значит и раскрыть процесс их возникновения. Рецензируемая работа как раз и нацелена на то, чтобы заполнить этот пробел.

Достоверность и обоснованность приведённых в диссертации аналитических данных не вызывает сомнения. Химический и изотопный анализ проводился на современном оборудовании в лабораториях, имеющих большой опыт подобных исследований. Результаты взаимосогласованные и статистически хорошо обеспечены.

Новизна представленной научной информации состоит в детальном исследовании (во времени и в пространстве) отдельных грязевых вулканов, показавших во многих случаях стабильность состава флюидной фазы. При этом исследована гетерогенность химического и изотопного (H, O, C, He) состава флюидов в пределах отдельных грязевулканических провинций кавказского региона.

Необходимо отметить разнообразие использованных методов исследования. Это и анализ химического состава вод, исследования вариаций изотопного состава кислорода, водорода, углерода, гелия, которые несут существенно различную информацию о поведении разных компонентов флюидов.

В первой главе даются основные понятия и сведения о природе грязевого вулканизма. Это описание касается преимущественно общегеологических представлений разных авторов о природе грязевого вулканизма. Обращает на себя внимание тот удивительный факт, что подавляющее число цитируемых работ относятся к прошлому веку. Это прекрасно, что Ольга Евгеньевна знакома с историей изучения своего предмета начиная с тридцатых годов 20-го столетия и даже ранее. Однако при прочтении этой обзорной главы может сложиться впечатление, (1) что исследованием грязевого вулканизма занимались только советские и российские учёные, (2) что сведений по зарубежным грязевым вулканам нет, кроме разве что их глобальной распространённости, представленной на первом рисунке, и (3) что геохимическими исследованиями, в т.ч. изотопно-геохимическими, грязевого вулканизма ранее никто не занимался. Геохимические работы в этом разделе не представлены, за исключением публикаций научного руководителя и тех, где автор принимала участие сама. Забегая вперёд, отмечу, что в целом в диссертации список литературы значительный, но при этом цитируется ничтожно мало работ, в которых применены новейшие методы геохимии, и вообще публикации после 2000 года в списке литературы в большом дефиците. Это очень странно, ведь сама диссертация основана на современных геохимических методах исследования и обсуждать полученные результаты было бы уместно прежде всего в сравнении с работами последних десятилетий.

Вторая глава касается использованных материалов и методик исследования. Описание стратегии опробования приведено подробно, с детальными схемами, видно, что Ольга Евгеньевна подошла к этому важному этапу обдуманно, с пониманием дела и провела отбор разнообразных проб (твёрдых образцов, флюидов, газов) очень тщательно.

Описание разнообразных лабораторных методов исследования приведено достаточно кратко. Здесь уместно отметить, что в приложениях 2, 3 и 4, где приводятся концентрации элементов, наблюдается полный разнобой с количеством значащих цифр – где-то их две (напр., 9.3), а где-то целых пять (383.00). И это при том, что в описании

методов элементного анализа указывается относительная погрешность 10-15%, т.е. грамотный геохимик больше двух значащих цифр приводить не должен.

В случае изотопного анализа кислорода, водорода, углерода неплохо было бы привести описание пробоподготовки различных компонентов непосредственно к анализу на масс-спектрометре. Не совсем ясно, в каких аналитических исследованиях автор принимала участие сама. Если сказано, что изотопные анализы выполнялись под руководством профессоров Б.Г.Покровского и И.Л.Каменского, то означает ли это, что руководили они именно О.Е.Киквадзе или кем-то другим?

В этой же главе вводится понятие "базовой" температуры флюида, получаемой при помощи ряда известных геохимических геотермометров, основанных на содержании растворённых элементов в жидкой фазе: Si, Na, K, Li, Mg. На мой взгляд, термин "базовая" применительно к температуре флюида – крайне неудачный. По всей видимости это какой-то плохой перевод англоязычного термина, хотя мне аналогов в литературе не попадалось. Обычно в современных публикациях по гидротермам обсуждают показания геохимических геотермометров без специального названия. Однако, основная проблема, связанная с термометрией, заключается не в терминологии, а в понимании условий применимости отдельных геотермометров к жидкой фазе. Это очень непростой вопрос, но он здесь не обсуждается вообще, как собственно и нигде более в диссертации, а без понимания возможностей и ограничений любого метода невозможно делать обоснованные выводы. К этой проблеме мы вернёмся ниже при обсуждении шестой главы.

В третьей главе приводится описание геологического строения региона по работам предшественников. Оно лаконичное, но вполне достаточное для целей диссертации.

В четвёртой главе приводится и обсуждается химический состав флюидов грязевых вулканов. Здесь диссертант очень удачно использовала не только богатый собственный материал, но и опубликованные другими исследователями данные по этим же объектам, что позволило взглянуть на эволюцию флюидной фазы во времени, изучить

грязевые вулканы с многими действующими жерлами детально, оценить степень гетерогенности флюидов в пределах изученных ею провинций, а также сравнить разные провинции между собой.

Это позволило сделать очень полезный вывод, что по крайней мере на интервале времени в несколько десятков лет флюиды большинства грязевых вулканов (за редкими исключениями) сохраняют стабильный состав, чего нельзя сказать о составе газовой фазы. Так же вполне стабилен состав флюидов в пределах отдельных грязевых вулканов, и опять в отличие от состава газовой фазы. А между отдельными вулканами в пределах каждой исследованной провинции наблюдается гетерогенность по уровню минерализации флюида, без очевидной пространственной закономерности.

Интересна наблюдаемая корреляция между содержанием HCO_3^- во флюидной фазе и CO_2 в газовой (рисунки 4.1.3 и 4.2.4). Хотя она довольно слабая, автор делает вывод о возможном поступлении углекислоты из газа в воду, т.е. о некотором (неполном) равновесии между флюидной и газовой фазами. Здесь следует иметь в виду, что предполагаемая корреляция может быть нарушена широкими вариациями отношения газ/флюид в разных вулканах. Т.е. даже высокая доля CO_2 в газовой фазе не обеспечит высокого парциального давления, если масса газовой фазы в целом невелика. О состоянии, близком к равновесию, между CO_2 газовой фазы и HCO_3^- флюидной гораздо надёжнее свидетельствуют изотопные данные (рис. 5.2.1.1 диссертации).

На мой взгляд, довольно тривиален вывод о хорошей корреляции между общей минерализацией флюидной фазы и содержанием ионов хлора и натрия. Хлор и натрий – главные компоненты этих флюидов, поэтому их корреляция с общей минерализацией неизбежна. Если бы флюид содержал только эти два иона, то зависимость их от минерализации была бы идеальной.

Удивительным образом глава по геохимии вод грязевых вулканов (Глава 4) обходит стороной вопрос о растворимости различных соединений, которые могут образовывать катионы и анионы, найденные во флюидной фазе. Очевидно, отсюда возникают и неожиданные заголовки типа "странное поведение гидрокарбонат-иона" (стр. 80) или

рассуждения о роли морской воды для обеспечения высоких содержаний ионов хлора и натрия. Натрий и хлор прекрасно растворимы в воде, их содержания в исследованных флюидах очень далеки от пределов насыщения по NaCl – не дотягивают на порядок-другой. Также и карбонат натрия хорошо растворим в воде, а вот карбонат кальция – нет. Очевидно, этим и объясняется "странное" поведение гидрокарбонат-иона и отсутствие его корреляции с общей минерализацией флюидов, а точнее с натрием и хлором. Встретился гидрокарбонат-ион с ионом кальция и выпал тут же в осадок кальцит. И пульпа на поверхности грязевых вулканов тому свидетель – она до половины может состоять из известковистого материала.

Вывод о гетерогенности солевой нагрузки грязевулканических флюидов выглядит несколько тривиальным с учётом того, что флюиды, как неоднократно и справедливо отмечает автор диссертации, фильтруются сквозь весьма гетерогенные толщи пород верхней коры. Об этом же говорят и публикации других авторов по грязевым вулканам мира, например, цитированная в диссертации работа Chen-Feng You et al. (2004) по Тайваню, работа Godon et al. (2004) по Барбадосу, и даже работа Scholz et al. (2009) по подводным грязевым вулканам у берегов Пиренейского по-ва и т.д. Напротив, было бы великим чудом, если бы флюиды грязевых вулканов Кавказа вдруг оказались гомогенными по химическому составу.

В пятой главе рассматриваются вариации изотопного состава водорода, кислорода, углерода и гелия в грязевых вулканах. Прежде всего, эту главу отличает хорошее изложение основ изотопной геохимии каждого элемента перед обсуждением полученных данных. Здесь установлены интересные связи между содержанием ионов хлора, гидрокарбоната и изотопным составом кислорода воды, причём увеличение концентрации гидрокарбонат-иона сопровождается утяжелением кислорода воды. На первый взгляд, это результат заимствования углекислоты из осадочных карбонатов, однако автор, детально разобрав эту гипотезу, обоснованно отвергает её и останавливается на модели с деструкцией органического вещества. Эта модель, быть может, и более

сложна, но она лучше удовлетворяет имеющимся изотопным данным, а именно, аномально тяжёлому ("сверхтяжёлому" по терминологии диссертации) углероду гидрокarbonатов флюидной фазы, вплоть до $\delta^{13}\text{C} = +33\text{‰}$. Равновесие между углекислотой газовой фазы и растворённой в воде, которое едва угадывалось на геохимических диаграммах в четвёртой главе, прекрасно проявило себя на изотопном уровне (рис. 5.2.1.1 диссертации). Причём обе компоненты аномально тяжёлые и отвечают низкотемпературному равновесию, соответствующему приповерхностной обстановке грязевого вулканизма.

На это же указывают и высокие $\delta^{13}\text{C}$ карбоната из грязевой пульпы, вплоть до 8‰ и выше, т.е. это не переотложенный осадочный карбонат, а сформированный при взаимодействии тяжёлой углекислоты и катионов из окружающих минералов. Пожалуй, эта часть работы является наиболее интересным её научным результатом.

Значительная часть работы посвящена изотопному исследованию гелия в газах грязевых вулканов. Вообще говоря, источники и пути миграции воды, углекислоты и гелия могли быть (и скорее всего были) разные. Но в данном случае изотопный состав гелия указывает на преобладание в нём коровой компоненты, что полностью согласуется с происхождением и остальных компонент грязевых вулканов.

В шестой главе приведён анализ расчётных температур флюидов на основании Na-Li и Mg-Li геотермометров. В диссертации неоднократно (стр. 52, 66, 81) утверждается, что повышенные концентрации B, Rb, Sr, Ba, Li и других примесей во флюидной фазе обусловлены десорбцией этих элементов из обменного комплекса глинистых минералов грязевулканической пульпы, который находится в химическом равновесии с флюидной фазой. Если это так, то содержание лития ни коим образом не может быть связано с температурой источника флюида. А на этом целиком основана шестая глава, поэтому выводы этой главы вызывают сомнения.

Работа в целом выиграла бы, если бы каждая глава заканчивалась кратким резюме размером в один-два абзаца. Сейчас главы обрываются неожиданно. Скорее всего, имеется ввиду, что такими резюме служат защищаемые положения, но они собраны

отдельно. Если планируется публикация работы в виде монографии, то такая доработка просто необходима.

В целом диссертация написана хорошим литературным языком с минимальным количеством опечаток, прекрасно иллюстрирована, читается с большим интересом.

Исходя из вышесказанного, диссертация О.Е.Киквадзе представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная для геохимии актуальная научная задача: обосновано происхождение флюидной фазы грязевых вулканов и её солевой нагрузки.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Диссертационная работа О.Е.Киквадзе отвечает требованиям Положения о порядке присуждения научным и научно-педагогическим работникам учёных степеней и присвоения научным работникам учёных званий, а её автор заслуживает искомой степени кандидата геолого-минералогических наук.

Официальный оппонент
директор Института геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН,
доктор геолого-минералогических наук



Ю.А.Костицын

25 апреля 2016 г.

Москва 119991 ул.Косыгина, 19
kostitsyn@geokhi.ru



Костицын Юрий Александрович
Секретарь
Институт геохимии и аналитической химии им. В.М.Ильменского РАН