

ОТЗЫВ

**на диссертацию Киквадзе Ольги Евгеньевны
«Геохимия грязевулканических флюидов Кавказского региона»,
представленную на соискание ученой степени кандидата
геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09
«Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»**

В работе О.Е. Киквадзе исследуется одно из интереснейших, но до сих пор недостаточно изученных природных явлений – грязевой вулканизм. В этом явлении тесно переплетаются связи тектонического режима, гидрогеологических условий и углеводородного потенциала недр. Выяснение природы грязевого вулканизма требует его исследований как с физической стороны, к которой относится изучение движущих сил процесса, т.е. его энергетики и физического механизма, так и с химической, включающей всестороннее изучение состава его продуктов, каковыми прежде всего являются разгружающиеся на грязевых вулканах газо-водные флюиды. Этому второму направлению и посвящена данная диссертация.

Она изложена на 149 страницах и состоит из введения, шести глав и заключения, сопровождаясь большим списком использованной литературы. Текст иллюстрирован 52 рисунками, содержит 16 таблиц и пять приложений с результатами анализов.

В 1-й главе, по существу вступительной, главе автор кратко осветила постановку проблемы, масштабы грязевого вулканизма, его определения и локализацию его проявлений на Земле и привела разные представления о его природе, показав хорошее знакомство с историей вопроса.

В основу диссертации положены результаты опробования подземных флюидов, разгружающихся в разных районах Кавказского региона, проведенного автором вместе с коллегами в нескольких экспедициях с 2001 по 2013 гг., дополненные опубликованными ранее материалами изучения тех же объектов. Главными районами исследований были Керченско-Таманская (КТП) и Южно-Каспийская (ЮКП) грязевулканические провинции, в которых было опробовано соответственно 21 и 65 аппаратов, а с учетом литературных данных, в том числе по Средне-Куринской (Кахетинской) провинции, общее число обследованных вулканов составило 103. Это количество уже само по себе говорит об обилии использованного соискательницей фактического материала, а с учетом того, что в каждом пункте опробования отбирались образцы разного назначения, объем его представляется выдающимся. Диссертантка участвовала в отбо-

ре проб и их подготовке для последующих лабораторных анализов, а некоторые их виды (хроматографические определения состава газов) производились ею лично, как и необходимые расчеты и графические построения. Методика работ, как полевых, так и лабораторных, достаточно подробно описана ею во 2-й главе диссертации.

В 3-й главе изложены современные данные о геологическом строении изученного региона, представляющие необходимый фон для систематизации собранного материала. Особо стоит отметить приведенные здесь данные о гравитационной аномалии в недрах Средне-Куринской впадины, позволяющие понять обсуждаемую в диссертации ниже ее изотопно-гелиевую специфику.

В 4-й главе рассмотрен химический состав грязевулканических флюидов (ГВФ). Специальное внимание уделено автором представительности аналитических данных. Для этого рассмотрены вариации некоторых параметров ГВФ (общая минерализация, концентрация CO_2 в газовой фазе) в разных сальзах одного вулкана, во времени с учетом прошлых исследований и в разных грязевулканических провинциях. Выявлены общие черты этого состава в разных провинциях, которые позволили выдвинуть *первое защищаемое положение*:

1. Грязевулканические флюиды Кавказского региона гетерогенны по химическому составу.

Установлено, что в ГВФ концентрации компонентов морского солевого комплекса (Cl^- , Br^- , Na^+ и т.п.) увеличиваются с ростом минерализации, тогда как содержание HCO_3^- в Южно-Каспийской провинции (ЮКП) демонстрирует обратную тенденцию, а в Керченско-Таманской (КТП) не проявляет никакого значимого тренда. Появление в растворе иона HCO_3^- может быть следствием выщелачивания карбонатов из породного матрикса, в котором циркулируют подземные воды. В этом случае зеркальное поведение концентраций Cl^- и HCO_3^- с ростом общей минерализации может быть следствием разнородности выборки из-за смены роста растворимости HCO_3^- в маломинерализованных водах ее последующим уменьшением, давно отмеченным еще А.Н. Огильви. Но неорганический углерод, растворенный в водной фазе ГВФ при типичных для них величинах $\text{pH} < 10$, может иметь и другой источник, образуясь при насыщении подземных вод углекислотой благодаря трансформации органического вещества, рассеянного в осадочных породах чехла молодых прогибов. Этим прежде всего и объясняется вполне естественная одинаковая положительная корреляция концентраций HCO_3^- с ростом доли CO_2 в газах и Южно-Каспийской, и Керченско-Таманской провинций при зеркальном поведении Cl^- и HCO_3^- с рос-

том минерализации флюидов. Все это указывает на **гетерогенность солевой нагрузки грязевулканических флюидов**, в чем и состоит 1-е положение.

В 5-й главе обсуждены особенности изотопного состава разных компонентов ГВФ. В 1-м ее разделе (5.1) анализируется изотопный состав H_2O в сопоставлении с химическим составом водной фазы ГВФ. Это позволило выдвинуть **второе защищаемое положение**:

2. Источники H_2O в грязевулканических флюидах тоже гетерогенны.

Определения изотопных составов водорода и кислорода в водной фазе ГВФ выявили сходные их вариации в разных провинциях. Согласно табл. 5.1.4¹, спектры значений δD (‰) в КТП и ЮКП составляют, соответственно, $-39.0 \div -10.8$ и $-32.0 \div -2.0$, а $\delta^{18}O$ (‰) – $-4.9 \div +14.2$ и $+1.0 \div +17.2$.

Сопоставление этих данных с химическим составом грязевулканических вод установило в Керченско-Таманской провинции отрицательную корреляцию параметра $\delta^{18}O$ с концентрацией хлора (рис. на стр. 92), а в Южно-Каспийской – отрицательные корреляции $\delta^{18}O$ и δD с концентрацией хлора и общей минерализацией (рис. на стр. 96). Такие связи отвечают представлению о существовании в ГВФ двух разновидностей H_2O – минерализованной и относительно пресной, но в отличие от первой обогащенной тяжелым кислородом ^{18}O . При этом и в КТП, и в ЮКП наблюдается противоположная (положительная) корреляция значений $\delta^{18}O$ с содержанием иона HCO_3^- . Все эти связи показывают, что второй источник отличен от первого не только изотопным составом H_2O , но и химическим составом водной фазы ГВФ. Этим убедительно **обосновано 2-е защищаемое положение**, которое естественным образом дополняет 1-е.

Во 2-м разделе 5-й главы (5.2) рассмотрен изотопный состав углерода ($\delta^{13}C$) во всех углерод-содержащих компонентах грязевулканических флюидов. Анализ этих данных позволил сформулировать **третье защищаемое положение**:

3. Углерод-содержащие продукты грязевого вулканизма генетически связаны с трансформацией органического вещества, рассеянного в породном матриксе.

Этот вывод вытекает из специфики значений $\delta^{13}C$ в главных газах грязевых вулканов (CH_4 и CO_2), водорастворенном углероде и глинах, показанной в табл. 5.2.4 на стр. 123 диссертации. В метане всех провинций средние значения $\delta^{13}C_{CH_4}$ лежат в интервале $-44.0 \dots -49.8\%$, типичном для термокатали-

¹ в этой таблице на стр. 100 диссертации сделана досадная повторяющаяся опечатка: только в одном случае диапазон экстремальных значений параметров δD и $\delta^{18}O$ правильно разделен знаком « \div », а в остальных случаях ошибочно – знаком « \pm ».

тического CH_4 . Свободная же CO_2 и растворенный неорганический углерод во флюидах характеризуются очень большими вариациями $\delta^{13}\text{C}$ (соответственно -27.6...+23.2‰ и -12.9...+37.3‰), указывающими на присутствие «сверхтяжелого» компонента (обогащенного изотопом ^{13}C), который генетически связан с преобразованием УВ.

В разделе 5.3 суммированы данные об изотопном составе гелия – единственного однозначного трассера мантийных дериватов. В разных грязевулканических провинциях этот состав неодинаков, указывая на региональные особенности взаимодействия коры и мантии. Такое взаимодействие ясно видно во всех кахетинских газах, установлено (благодаря исключению контаминации атмосферным воздухом) только на трех азербайджанских вулканах и совсем не происходит в Керченско-Таманской провинции. Сопоставление состава гелия с общим составом газов, отраженное в систематиках $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{изм}}—(^4\text{He}/^{20}\text{Ne})$ и $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{испр}}—[\text{He}]$ на рис. 5.3.3 и 5.3.4 показывает, что не только метан в ГВФ имеет коровое происхождение, но и CO_2 в углекислых источниках Северного Кавказа метаморфогенна, что давно предполагал А.М. Овчинников.

В 6-й главе рассмотренные выше особенности химического и изотопного состава грязевулканических флюидов анализируются в свете оценок «базовых» температур их циркуляции с помощью Mg/Li -геотермометра. Этот комплексный анализ позволил выдвинуть *четвертое защищаемое положение*:

4. Выявленные химические и изотопные характеристики грязевулканических флюидов взаимосвязаны. Это положение имеет синтетический характер, подводя итоги всему спектру исследований соискательницы. Оно вытекает из уже сделанных выше и подкреплено анализом не только гидрохимических оценок «базовых» температур циркуляции флюидов, но и данных об изотопном составе гелия в них в сопоставлении со структурно-тектоническими отличиями разных участков грязевого вулканизма.

В работе показано, что Mg/Li -температуры растут с приближением к орогену Большого Кавказа, согласуясь как с латеральной гидрохимической зональностью региона, так и с его геотермической зональностью, выявленной ранее прямыми измерениями. Косвенно характеризуя разницу глубин формирования флюидов (рис. на стр. 139), $T_{\text{Mg/Li}}$ -оценки по мере их роста (рис. на стр. 142) сопровождаются утяжелением кислорода воды (увеличением $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$), снижением доли в ней хлоридов, как и общей минерализации, и ростом доли HCO_3 . Указывая на разбавление вод с повышенным содержанием хлор-иона водами менее минерализованными и более изотопно-тяжелыми по кислороду, эти тенденции поддерживают представления о гидрохимической инверсии в молодых нефте-

газоносных бассейнах, обоснованные в [Крайнов, Рыженко, Швец, 2004, 2013] и других работах.

Сопоставление Mg/Li-температур с $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ показывает, что $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} > 0$ фиксируются исключительно в верхней части геологического разреза (рис. на стр. 144), отвечая представлениям о формировании «сверхтяжелой» CO_2 в результате процессов биодеградациии УВ, а не поступления ее из мантии.

Величина же изотопно-гелиевого отношения ($^3\text{He}/^4\text{He}$) минимальна в Керченско-Таманской провинции, где она отвечает чисто коровому радиогенному He ($\sim 2 \cdot 10^{-8}$), но повышается до «сверх-атмосферного» значения $2,2 \cdot 10^{-6}$ в Средне-Куринской впадине, указывая на явную примесь мантийного He в этой структуре. Но эта примесь генетически принципиально отлична от доминирующего в газах ГВФ метана, исключая его мантийный генезис.

В итоге можно заключить, что и **4-е защищаемое положение обосновано** разносторонне и убедительно.

Достоверность результатов обеспечена 1) обилием полученных эмпирических данных (в том числе отбором образцов на ряде объектов повторно и с большей детальностью во избежание переоценки веса частных значений), 2) использованием современных аналитических методов и соответствующей аппаратуры, 3) оценкой статистической значимости исследованных корреляционных трендов.

Научная новизна диссертации обусловлена тем, что она представляет собой первое обобщение новых и ранее опубликованных разносторонних сведений о составе грязевулканических флюидов всего Кавказского региона. При этом обнаружены:

- 1) квазипостоянство минерализации вод отдельного вулкана во времени;
- 2) химическая и изотопная гетерогенность компонентов ГВФ;
- 3) различие провинций Кавказа по изотопному составу He в ГВФ;
- 4) согласованное с ростом «базовых» температур ГВФ уменьшение в их водах содержания Cl при росте концентраций HCO_3 и значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$

Ценность работы состоит в получении, анализе и взаимосогласованном синтезе разнородных характеристик грязевулканических флюидов – их структурно-тектонической локализации, химическом и изотопном составе и глубинных температурах.

Работа О.Е.Киквадзе все же не лишена недостатков.

- 1) Во-первых, это иногда встречающиеся противоречия (опечатки?) в числе проб, отличающихся по минерализации и т.п.

2) Важнее то, что в диссертации нет количественных характеристик предположительно поступающих в грязевулканические флюидные системы возрожденных вод, высвобождающихся при переходе иллит—сметит; без балансовых оценок такое представление все же выглядит гипотетическим.

3) В данной работе, учитывая авторскую интерпретацию значений $\delta^{13}\text{C}$ в «тяжелой» CO_2 , хотелось бы видеть и оценки $\delta^{13}\text{C}_{\text{ту}}$, но такие данные отсутствуют.

Эти замечания, однако, не опровергают аргументацию защищаемых положений. Рассмотрев выше эту аргументацию, оппонент считает, что все эти положения вытекают из материалов диссертации и полностью ею доказаны, хотя 3-е защищаемое положение, верное по существу, по сравнению с остальными выглядит менее жестким, чем подобает именно «защищаемому» положению.

Материалы диссертации апробированы О.Е. Киквадзе на международных и всероссийских конференциях и совещаниях и опубликованы в 9 статьях в научных журналах из рекомендованного списка ВАК и индексируемых в системе WoS.

Оценивая рассмотренную диссертацию в целом, ее следует признать законченным исследованием, выполненным на высоком научном уровне. В ней дана комплексная геохимическая характеристика грязевулканических флюидов, имеющая первостепенное значение для выяснения природы грязевого вулканизма – одного из нагляднейших проявлений активности земных недр. Эта работа отвечает всем квалификационным требованиям ВАК к кандидатским диссертациям и показывает, что ее автор, Ольга Евгеньевна Киквадзе заслуживает присуждения ей степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.09 «Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Автореферат диссертации полностью соответствует ее содержанию.

Профессор кафедры гидрогеологии
Российского государственного геолого-разведочного университета (МГРИ - РГГРУ),
доктор геолого-минералогических наук

 /В.М. Швец/

« 21 » апреля 2016 г.

119991, Российская Федерация, г. Москва, ГСП-1, ул. Миклухо-Маклая, д. 23.
Тел. 8(495) 433-56-44

