

УДК 550.4: 556.3

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2026-65-1-49-61

ИЗОТОПНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ($\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$, δD) СВОБОДНОЙ И СВЯЗАННОЙ ВОД ГЛИНИСТОЙ ФРАКЦИИ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ ЮЖНОЙ ЧАСТИ ЗАПАДНО-КУБАНСКОГО ПРОГИБА

Наталья Александровна Харитоновна^{1✉}, Георгий Алексеевич Челноков²,
Екатерина Сергеевна Казак³, Анна Валерьевна Асеева⁴, Александр Валерьевич
Ермаков⁵, Александр Александрович Карабцов⁶, Василий Юрьевич Лаврушин⁷

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия; tchenat@mail.ru[✉], <https://orcid.org/0000-0002-0855-3385>

² Геологический институт РАН, Москва, Россия; geowater@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6020-9277>

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; Kanigu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4427-3196>

⁴ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия; barkar_anna@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5809-8125>

⁵ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; Геологический институт РАН, Москва, Россия; a.v.ermakov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8125-1789>

⁶ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия; karabzov@fegi.ru

⁷ Геологический институт РАН, Москва, Россия; wll2@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4815-7627>

Аннотация. В статье представлены оригинальные данные об изотопном составе водной компоненты грязевых вулканов южной части Западно-Кубанского прогиба. Впервые представлены значения стабильных изотопов кислорода и водорода ($\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$ и δD) в свободной, поровой и связанной водах, выделенных экспериментальным методом из глинистой пульпы вулканов при температурах 105 и 350 °С. Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии значимого вклада дегидратационных вод, выделяющихся при трансформации смектита в иллит, в водный баланс грязевых вулканов Керченско-Таманской области. Водная компонента извлекаемых грязевых вулканов формируется, главным образом, за счет смешивания инфильтрованных метеорных вод региона, морских вод и адсорбционных вод глинистых фаз, извлекаемых при прогреве субстрата до 150 °С.

Ключевые слова: грязевые вулканы, водная компонента, стабильные изотопы, экспериментальные исследования, глинистая фракция, Тамань, Керчь

Для цитирования: Харитоновна Н.А., Челноков Г.А., Казак Е.С., Асеева А.В., Ермаков А.В., Карабцов А.А., Лаврушин В.Ю. Изотопные характеристики ($\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$, δD) свободной и связанной вод глинистой фракции грязевых вулканов южной части Западно-Кубанского прогиба // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2026. № 1. С. 49–61.

ISOTOPIC CHARACTERISTICS ($\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$, δD) OF LIQUID AND CLAY-BOUND WATER FRACTION OF MUD VOLCANOES OF THE SOUTHERN PART OF THE WEST KUBAN TROUGH

Natalya A. Kharitonova^{1✉}, Georgiy A. Chelnokov², Ekaterina S. Kazak³,
Anna V. Aseeva⁴, Aleksandr V. Ermakov⁵, Aleksandr A. Karabtsov⁶,
Vasiliy Yu. Lavrushin⁷

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; Far Eastern Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia; tchenat@mail.ru[✉], <https://orcid.org/0000-0002-0855-3385>

² Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; geowater@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6020-9277>

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; Kanigu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4427-3196>

⁴ Far Eastern Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia; barkar_anna@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5809-8125>

⁵ Lomonosov Moscow State University; Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; a.v.ermakov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8125-1789>

⁶ Far Eastern Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia; karabzov@fegi.ru

⁷ Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; wll2@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4815-7627>

Abstract. The present paper provides novel isotopic data on the water composition of mud volcanoes located in the southern sector of the West Kuban Trough. For the first time, stable isotope ratios of oxygen and hydrogen ($\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$, and δD) were determined jointly for both free and clay-bound water fractions, experimentally extracted using a direct evaporation technique from clay pulp samples at 105 °C and 350 °C. The obtained results demonstrate that dehydration waters released during the smectite–illite transformation contribute negligibly to the overall water budget of the mud volcanoes in the Kerch–Taman region. The isotopic signatures indicate that the formation of mud volcano waters is primarily controlled by the mixing of infiltrating meteoric waters, seawater, and physically bound waters of clays liberated under natural substrate heating up to approximately 150 °C.

Keywords: mud volcanoes, water phase, stable isotopes, experimental test, clay fraction, Taman, Kerch

For citation: Kharitonova N.A., Chelnokov G.A., Kazak E.S., Aseeva A.V., Ermakov A.V., Karabtsov A.A., Lavrushin V.Yu. Isotope characteristics ($\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$, δD) of liquid and bound waters of the clay fraction of mud volcanoes in the southern part of the West Kuban trough. *Moscow University Geol. Bull.* 2026; 1: 49–61. (In Russ.).

Введение. При формировании грязевых вулканов происходит множество взаимосвязанных процессов: седиментация, диагенез, созревание органического вещества, истирание и дробление пород, вынос вещества к поверхности, аккумуляция продуктов извержений. Геохимическое исследование компонентов извержений грязевых вулканов (воды, породы и газа) дает возможность понять механизмы формирования и эволюции грязевых вулканов, установить их связь с углеводородами и реконструировать историю развития осадочного бассейна.

Самым крупным районом проявления грязевого вулканизма на территории РФ является южная часть Западно-Кубанского прогиба, охватывающая равнинные районы Северо-Западного Предкавказья и Восточного Крыма (Таманский и Керченский полуострова, соответственно) (рис. 1). Здесь, в пределах субширотной Керченско-Таманской области грязевого вулканизма, сосредоточено более 80 вулканов, из которых примерно половина действует постоянно [Якубов и др., 1980; Шнюков и др., 1986, 2005; Алиев и др., 2015]. Грязевулканические постройки локализованы вблизи южного борта Западно-Кубанского прогиба в полосе $\sim 150 \times 30$ км. Несмотря на многолетние исследования, природа грязевулканических проявлений Керченско-Таманского региона все еще дискуссионна. Одним из компонентов грязевых вулканов является водная фаза, чей генезис все еще не установлен, несмотря на значительное количество работ, посвященных данной тематике. Остается непонятным вопрос о механизме формирования на больших глубинах разжиженной глинистой пульпы и степень гидродинамической изолированности грязевулканических каналов от находящихся в верхней части разреза водоносных комплексов и от расположенных рядом морских вод.

Основная цель работы заключалась в комплексном изучении изотопных характеристик ($\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) различных генетических типов вод, содержащихся в глинистой пульпе грязевых вулканов. Особое внимание уделялось анализу свободной (жидкой), поровой и связанной водам. В ходе исследования впервые осуществлен изотопный анализ экстрагированных при 105 °C и 350 °C вод из грязевых вулканических построек, что позволило определить их генетическую принадлежность, установить происхождение различных типов вод и выявить особенности формирования водной фазы вулканов.

Объекты и методы исследования. Было исследовано 22 грязевых вулкана региона: 13 на Керчинском и 9 на Таманском полуостровах. Места отбора проб и их краткая характеристика представлены на рис. 2 и в табл. 1. На вулканах отбирались образцы глинистой пульпы, которая после отстаивания в течение

суток отфильтровывалась через мембранный фильтр Advantec с размером пор 0,45 мкм. Образцы после отбора были герметично упакованы в несколько полиэтиленовых пакетов и хранились в лабораторных условиях без перепада температуры, что позволило избежать испарения воды.

Глинистая пульпа была изучена методами рентгенофазового анализа и ИСП-МС. Анализ проводился с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku MiniFlex II (Япония) с использованием излучения Cu-K α , генерируемого при 30 кВ и 15 мА, и с использованием монохроматора на дифрагированном пучке и непрерывной скоростью сканирования $1^\circ 2\theta / \text{мин} - 1$ с $0,02^\circ 2\theta$. Для детального изучения глинистых минералов образец был разделен на фракции методом отмучивания в дистиллированной воде [Hubert et al., 2012]. Исходная проба разделилась на три фракции 1 — 10–100 микрон (5 минут отмучивания); 2 — 1–10 микрон (1 час отмучивания); 3 — меньше 1 микрона (сутки отмучивания). Для фракций 1–10 микрон и меньше 1 микрона были подготовлены ориентированные образцы, поскольку при съемке ориентированного препарата интенсивность базальных линий глинистых минералов увеличивается. В дальнейшем ориентированные препараты были насыщены в парах этиленгликоля (насыщенный), после чего прокалены при 550 °C (прокаленный). Определение фаз проводилось с помощью программного обеспечения, которое поставлялось вместе с прибором (PDXL), и базы данных ICDD (обновлена в 2012) для расшифровки.

Пробы свободной (пластовой) воды для изотопных исследований были отобраны в пластиковые емкости по 10 мл без фильтрации. Выделение поровой и физически-связанной (рыхлосвязанной) водных фаз выполнялось методом испарения на устройстве для анализа водосодержания УДАВ 1.2-5. Относительная ошибка определения не превышает 5 отн.% [Kazak, Kazak, 2019].

В данной статье за основу разделения вод по их видам в грязевой пульпе принята классификация В.И. Осипова и В.Н. Соколова (2013) с уточнениями Е.С. Казак [Казак и др., 2023]. К свободной поровой воде отнесены воды, включая межслоевые и слабосвязанные адсорбированные фазы, находящиеся в порах глинистого материала, подчиняющиеся законам гравитации, которые могут быть выделены из образца при его фильтрации/отстаивании. При атмосферной влажности и температуре земной поверхности в районе +15 °C большая часть физически адсорбированной воды равномерно распределена в межслоевом пространстве глинистых частиц [Cases et al., 1997]. Вода сконденсированна в их мезо- и микропорах. Большая часть этой воды

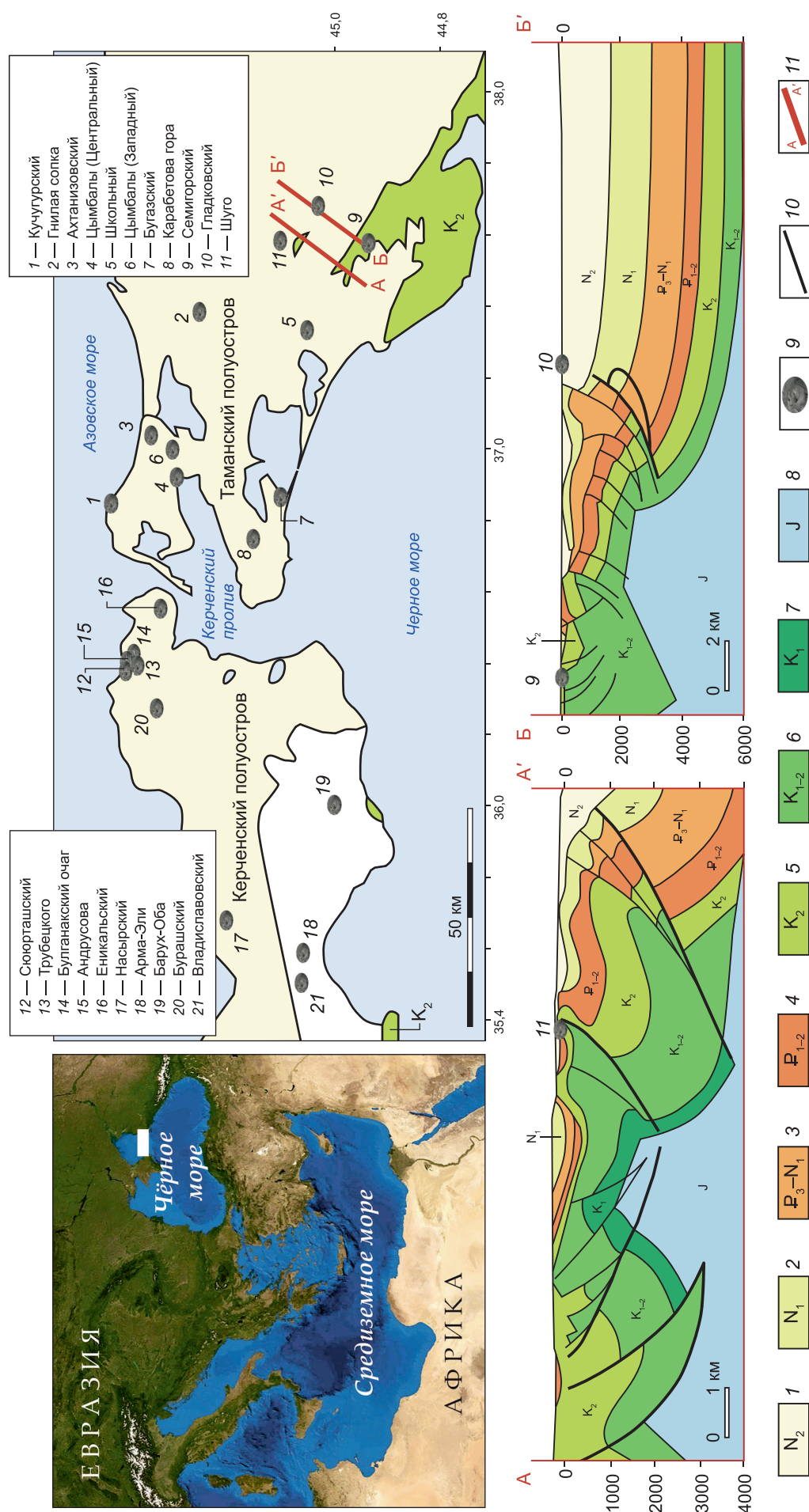


Рис. 1. Расположение основных грязевоулканических проявлений в пределах Керченско-Таманской области (по данным [Шнюков и др., 2005; Челноков и др., 2023]). Геологические разрезы А-А' и Б-Б' составлены по данным Государственной геологической карты М 1 : 200 000 [Корсаков и др., 2021] и В.И. Попкова [Попков и др., 2017] с упрощениями. 1 — отложения верхнего неогена. Кварцевые пески с прослоями глин, песчано-глинистого конгломерата, ракушками; 2 — отложения нижнего неогена. Глины с редкими прослоями мергелей, иногда известняков и песчаников; 3 — палеоген-неогеновый водоупорный комплекс. Глины с прослоями, линзами и конкрециями сидеритов; 4 — палеогеновая карбонатно-терригенная толща; 5 — верхнемеловые терригенно-карбонатные отложения; 6 — ниже-верхнемеловые известняками, песчаниками, мергелями; 7 — нижнемеловые отложения (глины, песчаники, конгломераты); 8 — юрские отложения. Рифтогенные, массивные, слоистые известняки, аргиллиты, лавы андезитов; 9 — места локализации грязевых вулканов; 10 — тектонические деформации; 11 — геологические разрезы

Таблица 1

Краткая гидрохимическая характеристика изученных вулканов

Шифр пробы	Название вулкана	Координаты		Высотная отметка, м	Температура, °C	Минерализация, г/л	pH	Eh, мВ	Тип воды	rNa/ rCl	T _{прогрева} по t(Mg/Li), °C
		Широта	Долгота								
Грязевые вулканы Таманского полуострова											
1_23	Кучугурский	45,432135	36,922775	86	18,6	7	7,06	−156	Cl/Na	1,22	47
3_23	Ахтанизовский	45,312074	37,081979	50	15	7	7,29	−221	HCO ₃ –Cl/Na	1,94	95
4_23	Цымбалы центральная	45,309217	37,039311	100	20,6	10	8,23	−225	Cl/Na	1,34	45
5_23	Цымбалы западная	45,308626	37,031015	93	21,5	8,5	7,96	n/a	Cl/Na	1,29	67
7_23	Семигорская скважина	44,898167	37,604003	85	12	5	7,23	−58	HCO ₃ –Cl/Na	2,51	85
8_23	Семигорский	44,901164	37,597804	65	20	5,5	8,38	−170	HCO ₃ –Cl/Na	2,62	81
9_23	Школьный	45,028426	37,585526	184	n/a	7	7,83	−233	HCO ₃ –Cl/Na	1,70	62
10_23	Гладковский	45,005494	37,723604	122	18,6	25	7,14	−111	Cl/Na	0,7	133
11_23	Шуго	45,070374	37,610363	139	16,2	9	7,5	−169	Cl/Na	1,44	138
12_23	Бугазский	45,118613	36,897775	8	18,2	9	8,79	−40	HCO ₃ –Cl/Na	1,95	77
13_23	Карabetова гора	45,20107	36,794928	116	26	12,4	7,17	n/a	HCO ₃ –Cl/Na	4,12	85
16_23	Гнилая сопка (Гефест)	45,253685	37,435315	27	29,5	6,5	8,82	−303	Cl/Na	1,19	52
17_23	Сюрюташский	45,446794	36,112255	40	n/a	15	n/a	n/a	Cl/Na	n/a	52
Грязевые вулканы Керченского полуострова											
19_23	Еникальский	45,379238	36,619914	27	17,8	11,5	6,92	−90	HCO ₃ –Cl/Na	3,35	91
20_23	Андрусова	45,427653	36,476646	67	16,1	13,9	7,62	n/a	HCO ₃ –Cl/Na	1,63	107
21_23	Булганакский очаг	45,423724	36,478044	57	26	6,4	6,7	−152	HCO ₃ –Cl/Na	1,58	123
23_23	Трубецкого	45,424811	36,464488	86	n/a	14	6,79	−303	HCO ₃ –Cl/Na	1,64	108
27_23	Владиславовский	45,155549	35,437678	28	n/a	12	9,03	82	Cl/Na	1,01	95
28_23	Арма-Эли, сальза 1	45,182588	35,578095	34	19,6	12	7,56	−195	Cl/Na	1,03	85
29_23	Насырский	45,290789	35,681872	28	24	15,3	7,65	59	Cl/Na	0,99	73
34_23	Борух-Оба	45,121785	36,000801	75	22,7	14	8,88	−352	HCO ₃ –Cl/Na	2,3	104
36_23	Бурашский	45,398632	36,336047	124	23	9,08	7,15	−125	Cl/Na	0,95	69

Примечание: n/a — нет данных.

извлекается при комнатной температуре при относительной влажности около 0% или при повышенных температурах. Однако, часть воды, прочно связанная вокруг обменных катионов, может оставаться и до более высоких температур.

К физически слабосвязанной воде отнесены воды, адсорбированные на поверхности минерала, имеющие ограниченную подвижность и не подчиняющиеся силам гравитации, их выделение начинается в диапазоне температур от 80 °С и выше. При повышении температуры молекулы H₂O удаляются последовательно, в зависимости от силы их взаимодействия с поверхностью глинистого минерала. Межслойная вода глин находится в равновесии с внешней влагой и удаляется вместе с физически адсорбированной водой, хотя и с меньшей скоростью [Emmerich et al., 2018; Ferrage et al., 2010]. Удаление физически адсорбированной и основной межслойной воды завершается при нагреве до 105 °С.

К химически связанной воде отнесены воды, входящие в кристаллическую структуру минеральной фазы в виде групп ОН. Точная температура начала их выделения зависит от типа минеральной фазы,

и обычно начинается для смектитов с 400 °С, переходя в необратимый процесс при 600 °С [Srodo' n, McCarty, 2008; Kuligiewicz, Derkowski, 2017].

Метод испарения предусматривает ступенчатый нагрев образца в закрытой кювете до высокой температуры, обеспечивающей испарение из образца воды, пары которой затем конденсируются и собираются в мерной пробирке (рис. 3) [Kazak, Kazak, 2019; Kazak и др., 2022]. Кювета выполнена из термостойкого материала и имеет герметично закрывающуюся крышку с тонкой отводящей трубкой, один конец которой находится в кювете, другой опускается в пробирку-приемник. Образец взвешивается и помещается в кювету, которую ставят в нагревательный элемент и прогревают. В емкости с холодной водой или льдом ниже уровня положения образца в нагревательном элементе находится пробирка-приемник. После прогрева при заданной температуре кювету с образцом охлаждают в эксикаторе и затем измеряют потерю массы породы, а также количество воды в пробирке приемнике.

Выделение рыхлосвязанной воды из образцов пород проводилось при температуре 105 °С в течение



Рис. 2. Облик грязевых вулканов Керченско-Таманской области: а — Чонгеленский (Тобечик); б — Насырский; в — Карabetова гора; г — Андрусова гора; д — Шапурский; е — Шуго. Полевые фото В.Ю. Лаврушина, 2023 год

5 ч. Выделение прочносвязанной и межслоевой воды осуществлялось при температуре 350 °С в течение 5 ч. В среднем использовалось около 50 г каждого образца. В табл. 2 приведено количество воды, выделившееся при эксперименте, и изначальная влажность изучаемой фракции.

Также был выполнен прогрев водопроводной воды до 150 °С с целью оценки фракционирования изотопов кислорода и водорода при увеличении температуры.

Для выявления влияния процессов испарения и влажности на изотопный состав изучаемых вод был произведен расчет дейтериевого D-exs (‰) и ^{17}O -exs (ppt) эксцессов по следующим формулам:

$$\text{D} - \text{excess} = \delta\text{D} - 8\delta^{18}\text{O}$$

и

$$\frac{^{17}\text{O} - \text{excess}}{10^6} = \ln\left(\frac{\delta^{17}\text{O}}{1000} + 1\right) - 0,528 \ln\left(\frac{\delta^{18}\text{O}}{1000} + 1\right).$$

Таблица 2

Количество воды, полученное при эксперименте, и исходная влажность образца

Шифр пробы	Название пробы	Температура нагрева, °С	Масса исходной породы, г	Масса выделившейся воды, г	W, %
Грязевые вулканы Таманского полуострова					
1_23	Кучугурский	105	37,25	8,22	22,1
		350	28,73	7,89	
3_23	Ахтанизовский	105	70,78	5,26	7,4
		350	65,61	3,75	
5_23	Цымбалы	105	16,68	2,85	17,1
		350	13,39	5,12	
7_23	Семигорская скважина	105	41,07	5,99	14,6
		350	34,85	6,27	
8_23	Семигорский	105	67,67	9,70	14,3
		350	57,69	6,79	
9_23	Школьный	105	35,67	14,50	40,7
		350	20,77	3,39	
10_23	Гладковский	105	68,70	13,28	19,3
		350	55,25	7,08	
11_23	Шуго	105	82,42	2,70	3,3
		350	73,87	10,69	
12_23	Бугазский	105	13,47	3,34	24,8
		350	9,00	2,35	
13_23	Карabetова гора	105	45,85	4,70	10,3
		350	40,74	9,75	
17_23	Суюрткашский	105	57,29	11,65	20,3
		350	45,39	7,92	
Грязевые вулканы Керченского полуострова					
19_23	Еникальский	105	39,29	11,79	30,0
		350	27,30	6,01	
20_23	с. Андрусова	105	68,27	7,02	10,3
		350	63,39	3,83	
21_23	Булганакский очаг	105	27,09	5,04	18,6
		350	19,74	5,15	
23_23	Трубецкого	105	33,93	4,03	11,9
		350	29,65	6,72	
27_23	Владиславовский	105	18,68	1,37	7,3
		350	14,45	3,44	
28_23	Арма-Эли, сальза 1	105	23,16	4,31	18,6
		350	17,92	6,91	
29_23	Насырский	105	25,83	6,29	24,4
		350	19,22	5,86	
34_23	Борух-Оба	105	28,16	8,83	31,4
		350	18,77	3,87	
36_23	Бурашский	105	28,91	3,55	12,3
		350	23,85	5,98	

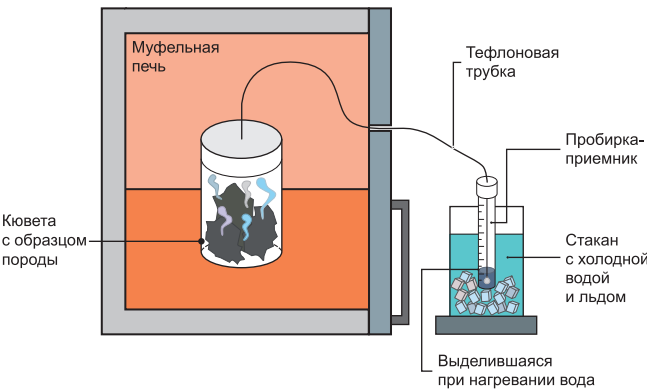


Рис. 3. Принципиальная схема метода испарения [Казак и др., 2022]

Температурно-независимый параметр ¹⁷O_{exh} является полезным инструментом, дополняющим традиционный D-excess для оценки гидрологических процессов, палеоклиматологии и палеогидрологии на основе стабильных изотопов [Aron et al., 2021]. Его чувствительность к диффузионному фракционированию делает его ценным индикатором условий (палео)влажности и местоположения регионов — источников влаги [Surma et al., 2021; Nyamgerel et al., 2021].

Результаты исследования и их обсуждение. Практически все изученные грязевулканические воды являются холодными ($T < 20^{\circ}\text{C}$), исключение составляют вулканы Цымбалы: центральная и западная сальзы ($20,6$ и $21,5^{\circ}\text{C}$), Карabetова гора ($26,0^{\circ}\text{C}$), Гнилая сопка ($29,5^{\circ}\text{C}$), Булганакская ($26,0^{\circ}\text{C}$), Насырский ($24,0^{\circ}\text{C}$), Борух-Оба ($22,7^{\circ}\text{C}$) и Бурашский ($23,0^{\circ}\text{C}$). Наши данные демонстрируют, что pH изучаемых вулканов располагается в диапазоне значений $7,0\text{--}8,9$, окислительно-восстановительный потенциал (Eh) изменяется от -220 до $+430$ мВ. Минерализация водной компоненты демонстрирует значительную вариабельность в зависимости от конкретного вулкана, находясь в диапазоне $5,0\text{--}25,0$ г/л. Максимальные значения минерализации (>15 г/л) выявлены в вулканах Суюрташский (15 г/л), Насырский ($15,3$ г/л) и Гладковский (25 г/л). Предыдущие исследования показали однородность химического состава грязевулканических вод изучаемого района [Лаврушин и др., 2021]. Установлено, что климатический фактор существенно влияет на минерализацию и химический состав водной компоненты вулканов, так как в условиях аридного климата весьма активен процесс упаривания воды, что способствует изменению солевого состава грязевулканических вод.

По макрокомпонентному составу большинство исследуемых вод относится к $\text{HCO}_3\text{--Cl/Na}$ и Cl/Na типам. Соотношение $r\text{Na}/r\text{Cl}$ сильно варьирует в зависимости от химического типа грязевулканических вод и составляет $0,7\text{--}1,44$ для вод Cl/Na типа, и $1,94\text{--}4,12$ для $\text{HCO}_3\text{--Cl/Na}$ вод. В сравнении с морской водой, грязевулканические воды всех изучаемых объектов обогащены B, Br, Ba, I, Li, Hg и As [Лаврушин и др., 2003]. Содержание бора (B)

Таблица 3

Изотопный состав изучаемых вод

Шифр пробы	Название вулкана	Грязевулканическая вода						Вода, экстрагированная при 105 °С						Вода, экстрагированная при 350 °С					
		δ ¹⁷ O	δ ¹⁸ O	δ ² H	Δ ¹⁷ O	Δ ¹⁸ O	D-exc	δ ¹⁷ O	δ ¹⁸ O	δ ² H	Δ ¹⁷ O	Δ ¹⁸ O	D-exc	δ ¹⁷ O	δ ¹⁸ O	δ ² H	Δ ¹⁷ O	Δ ¹⁸ O	D-exc
		‰			ppm		‰	‰			ppm		‰	‰			ppm		‰
Грязевые вулканы Таманского полуострова																			
1_23	Кучугурский	1,82	3,44	-28,8	-0,25	8,3	-56,4	0,63	1,43	-25,48	-121	5,86	-132,6	4,15	8,01	7,66	-69	8,30	-133,3
3_23	Ахтанизов-ский	6,53	12,43	-22,0	-15,4	16,4	-121,4	1,71	3,29	-17,63	-23	6,74	-49,0	4,67	8,64	5,95	114	9,15	44,7
5_23	Цымбалы за-падная	3,98	7,57	-22,3	-12,1	11,6	-82,8	3,43	6,66	-29,44	-78	11,59	-131,4	6,52	12,60	1,40	-115	13,68	-215,6
7_23	Семигорская скважина	5,14	9,78	-18,5	-8,8	13,3	-96,7	4,05	8,01	-23,97	-170	12,26	-233,8	7,25	13,99	6,56	-111	14,42	-222,5
8_23	Семигорский	5,54	10,56	-20,2	-20,3	14,3	-104,6	6,54	12,62	-10,93	-98	15,23	-199,2	10,06	19,16	21,13	-15	17,77	-167,9
9_23	Школьный	3,58	6,82	-17,4	-15,2	10,2	-71,9	3,40	6,63	-16,91	-98	9,99	-151,1	8,28	15,60	26,15	75	13,58	-49,6
10_23	Гладковский	3,44	6,55	-9,3	-14,6	9,0	-61,7	3,06	5,91	-10,94	-51	8,52	-98,3	6,25	11,92	17,32	-22	11,00	-117,6
11_23	Шуго	5,49	10,44	-18,0	-9,3	13,9	-101,5	4,06	7,86	-24,79	-85	12,21	-148,1	7,31	14,15	8,02	-131	14,39	-244,4
12_23	Бугазский	4,77	9,09	-22,8	-17,5	13,2	-95,5	3,38	6,54	-32,53	-63	11,86	-115,5	7,67	14,71	6,55	-67	15,14	-184,5
13_23	Карabetова гора	5,88	11,20	-18,7	-20,1	14,8	-108,3	4,28	8,39	-26,54	-138	12,96	-204,8	6,95	13,42	-1,30	-115	14,83	-222,2
16_23	Гнилая сопка (Гефест)	1,25	2,36	-31,3	4,6	7,5	-50,2	0,56	1,15	-34,51	-44	6,71	-53,7	3,77	7,47	-3,78	-169	9,20	-228,6
17_23	Сююрташский	-0,52	-0,97	-27,6	-8,5	3,7	-19,9	0,28	0,41	-27,50	67	5,10	63,4	14,90	15,95	29,51		13,51	-127,6
Грязевые вулканы Керченского полуострова																			
19_23	Еникальский	6,56	12,48	-23,0	-15,1	16,6	-122,9	5,30	10,19	-29,09	-70	15,07	-151,0	9,35	17,71	8,58	36	17,88	-105,6
20_23	Андрусова	5,29	13,50	-10	-	16,0	-118,1	5,29	10,14	-13,05	-56	13,02	-137,1	8,80	16,77	17,80	-19	15,79	-153,5
21_23	Булганакский очаг	6,84	13,01	-21,7	-15,2	17,0	-125,8	5,04	9,71	-15,58	-74	12,91	-151,5	7,81	14,95	10,41	-58	14,90	-177,9
23_23	Трубецкого	6,93	13,19	-21,7	-11,8	17,1	-127,2	5,36	10,31	-28,47	-64	15,11	-146,9	8,09	15,44	-3,10	-33	17,08	-156,9
27_23	Владиславов-ский	1,60	3,05	-22,5	-7,0	7,1	-47,0	1,24	2,45	-28,46	-52	7,26	-72,0	4,61	8,88	1,55	-62	9,93	-132,6
28_23	Арма-Эли, сальза 1	2,26	4,32	-25,3	-22,6	8,7	-59,9	0,59	1,25	-34,82	-67	6,85	-77,0	3,97	7,69	-3,86	-85	9,42	-146,7
29_23	Насырский	-0,28	-0,53	-19,8	5,3	3,2	-15,5	-1,08	-1,87	-27,86	-91	2,87	-76,0	2,20	4,06	1,17	59	5,16	26,6
34_23	Борух-Оба	6,86	13,09	-5,8	-27,5	15,1	-110,6	4,94	9,55	-16,36	-87	12,85	-163,8	7,90	14,91	10,11	50	14,90	-69,3
36_23	Бурашский	4,19	7,95	-14,4	-2,8	11,0	-78,0	3,16	6,12	-25,63	-68	10,58	-116,5	6,82	13,14	7,12	-98	13,50	-203,5
37_23	Черное море	-1,20	-2,36	-21,0	49,1	1,5	-2,1												
38_23	Кояшское озеро	1,09	1,89	-17,5	90,0	5,3	-32,6												
39_23	Азовское море	-0,87	-1,69	-19,7	28,8	2,0	-6,2												

в опробованных грязевулканических водах сильно варьирует от 0,6 до 1,64 г/л при среднем значении 310 мг/л. Концентрация Ва располагается в диапазоне от 0,04 до 21 мг/л и демонстрирует обратную корреляцию с содержанием SO_4^{2-} . Корреляция бария и гидрокарбонат-иона отсутствует. Содержание Sr демонстрирует широкий диапазон изменчивости от 0,1 до 42 мг/л, наиболее высокие концентрации характерны для вод Cl-Na типа [Лаврушин и др., 2021].

Состав глинистой пульпы. Состав глинистой пульпы изученных вулканов примерно одинаков, они состоят из преимущественно глинистых ми-нералов в разнообразных пропорциях. Основным минералом является смектит (~30–40 масс.%), далее следует каолинит (~10–20 масс.%), хлорит (~1–7 масс.%), кварц (~20–45 масс.%) и плагиоклаз (~5–10 масс.%). В целом, это умеренно песчанистые преимущественно гидрослюдистые осадки майкопской серии с различным соотношением минеральных глинистых фаз. Пробы осадков из вулкана Булганакский очаг обогащены иллитом (~20–35 масс.%) и содержат незначительное количество смектита (до 10 масс.%), а пробы из вулканов Насырский, Владиславовский и Еникальский, наоборот, содер-

жат преимущественно смектит и обеднены иллитом, содержание которого составляет ~15 масс.%, ~13 масс.% и ~9 масс.%, соответственно.

В выбросах рассматриваемых вулканов присутствуют разнообразные аутигенные минералы: доминируют сложные карбонатные соединения, преимущественно Fe–Mg–Ca–(Mn)-карбонаты, часто встречается пирит разнообразной морфологии, кварц. Иногда присутствуют марказит, глауконит, гипс, барит, целестин.

Изотопный состав грязевулканических вод. Свободные (жидкие) воды, полученные в результате отстаивания грязевулканической субстанции, демонстрируют тяжелый изотопный состав: $\delta^{17}\text{O}$ варьирует от $-0,52$ до $+5,88\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ от $-0,97$ до $+13,19\text{‰}$, а δD от $-31,3$ до $-5,8\text{‰}$ (табл. 3). В целом, наши данные по содержанию $\delta^{18}\text{O}$ и δD находятся в соответствии с полученными ранее результатами [Валяев и др., 1985; Селецкий, 1991; Лаврушин и др., 2005, 2015, 2021].

Наиболее «изотопно-тяжелыми» по $\delta^{18}\text{O}$ ($> +13\text{‰}$) являются воды следующих вулканов Керченского полуострова: Борух-Оба, Трубецкого, Булганакский очаг и Андрусова. Избыток $\delta^{17}\text{O}$ ($> +7\text{‰}$) обнаружен в вулканах Ахтанизовский (Таманский полуостров) и Еникальский, Булганакский очаг, Борух-Оба и Трубецкого (Керченский полуостров). Аномально высокое значение δD ($> -15,0\text{‰}$) зафиксировано в водах вулканов Бурашский, Андрусова, Гладковский и Борух-Оба.

Наиболее «изотопно-легкими» являются воды вулканов Сюрташский и Насырский, значения изотопов близки к значениям в водах Черного и Азовского морей. Данные предыдущих исследований показывают, что в грязевулканических водах величина $\delta^{18}\text{O}$ увеличивается параллельно росту концентрации HCO_3^- и бора, и уменьшается с ростом содержания ионов хлора и брома [Лаврушин и др., 2021]. Зависимость $\delta^{18}\text{O}$ –Cl не прослеживается, видимо, вследствие наложенных процессов. Наиболее низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ характерны для вулканов, имеющих связь с подземными водами морского генезиса, а наиболее высокие — для вулканов, подвергшихся процессу значительного испарительного концентрирования. По данным В.Ю. Лаврушина, естественные изотопные значения жидкой фазы изучаемых вулканов (неискаженные наложенными процессами) составляют $\delta^{18}\text{O} > +1\text{‰}$.

В сравнении с локальными атмосферными и морскими водами наблюдается ярко выраженное обогащение $\delta^{18}\text{O}$ (до $+17,1\text{‰}$) и незначительный дефицит δD (до -20‰), что вызывает заметное отклонение от глобальной линии метеорных вод. На бинарной диаграмме δD – $\delta^{18}\text{O}$ воды вулканов отчетливо демонстрируют сдвиг вправо от ГЛМВ, некоторые из вод попадают в поле распространения метаморфических вод (рис. 4).

Наибольший сдвиг вправо ($\Delta^{18}\text{O} > +15\text{‰}$) характерен для следующих вулканов: Борух-Оба, Андрусо-

ва, Ахтанизовский, Еникальский, Булганакский очаг и Трубецкого. Столь отчетливый сдвиг обусловлен, по мнению большинства исследователей, двумя причинами: поступлением гидрационных вод при прогреве глинистых минералов и обменными реакциями $\delta^{18}\text{O}$ воды с силикатами (алюмосиликатами) или карбонатами грязевулканического субстрата. Расчеты температур прогрева вод при их погружении, произведенные по Mg–Li геотермометру, показывают, что наибольший сдвиг по кислороду фиксируется в вулканах с температурой прогрева, более 90°C (табл. 1).

Для вулканов Таманского полуострова, исключая Сюрташский, Гладковский и Шуго, наблюдается прекрасная корреляционная зависимость с $R \sim 0,95$ между $\Delta^{18}\text{O}$ и температурой прогрева, рассчитанной по Mg–Li геотермометру. В водах вулканов Керченской группы корреляционная зависимость тоже просматривается, однако, она менее отчетливая с $R \sim 0,5$.

Изотопный состав экстрагированных вод. Изученные образцы грязевой пульпы содержат некоторое количество поверхностной адсорбированной (рыхлосвязанной) воды, выделение которой происходит в интервале 90 – 105°C . Масса выделившейся воды сильно варьирует в пробах, составляя от $1,37$ до $14,7$ г, и зависит от состава, а также исходной влажности образца (табл. 2). Наименьшее количество воды выделилось из вулкана Владиславовский (влажность $7,3\%$), а наибольшее — из вулкана Школьный (влажность $40,7\%$).

Изотопный состав адсорбированной воды неоднороден, варьирует в достаточно широком диапазоне: от $-34,8$ до $-10,9\text{‰}$ для δD и от $-1,87$ до $+12,62\text{‰}$ для $\delta^{18}\text{O}$. На бинарной диаграмме δD – $\delta^{18}\text{O}$ тренд изменения изотопного состава адсорбированной воды практически идентичен тренду для жидких вод грязевых вулканов (рис. 4). Это свидетельствует о значительном в процентном соотношении вкладе рыхлосвязанных вод в общий баланс гравитационных вод грязевых вулканов и о значительном прогреве исходных вод до 120 – 140°C при их погружении на глубину 1 – 5 км. Расчет температуры прогрева грязевулканических вод, выполненный на основе Mg–Li геотермометра (табл. 1), демонстрирует значения 47 – 138°C . Наибольшие температуры характерны для вулканов Гладковский и Шуго Таманского полуострова и Андрусова, Булганакский очаг, Трубецкого и Борух-Оба Керченского полуострова. Видимо, именно отличие в прогреве глинистого материала, помимо его состава, и определяет исходную влажность пульпы.

По изменению значения δD в эксперименте исследованные пробы делятся на две неравнозначные группы. В первой группе фиксируется закономерное увеличение содержания дейтерия при нагревании исходного субстрата (рис. 5, б). Данная картина характерна для вулканов Кучугурский, Ахтанизовский, Семигорский, Школьный, Сюрташский, Андрусова и Булганакский очаг. Мы полагаем, что

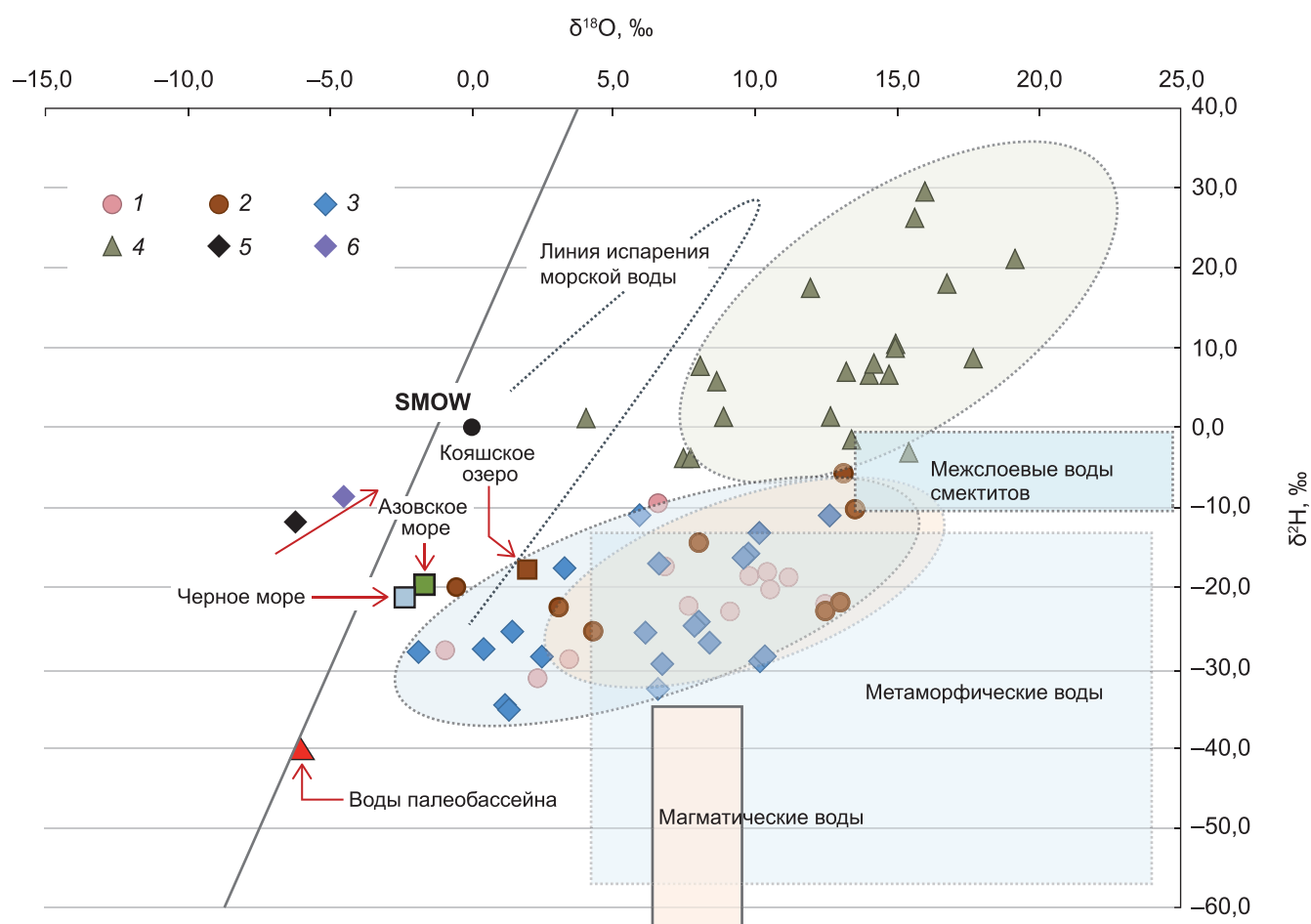


Рис. 4. Изотопный состав изученных вод на бинарной диаграмме в координатах $\delta^{18}\text{O}$ – δD : 1 — пробы грязевых вод вулканов Таманского полуострова; 2 — пробы грязевых вод вулканов Керченского полуострова; 3 — воды, полученные при экстракции 105 °C; 4 — воды, полученные при экстракции 350 °C; 5, 6 — образцы водопроводной воды до опыта и после прогрева до 105 °C, соответственно

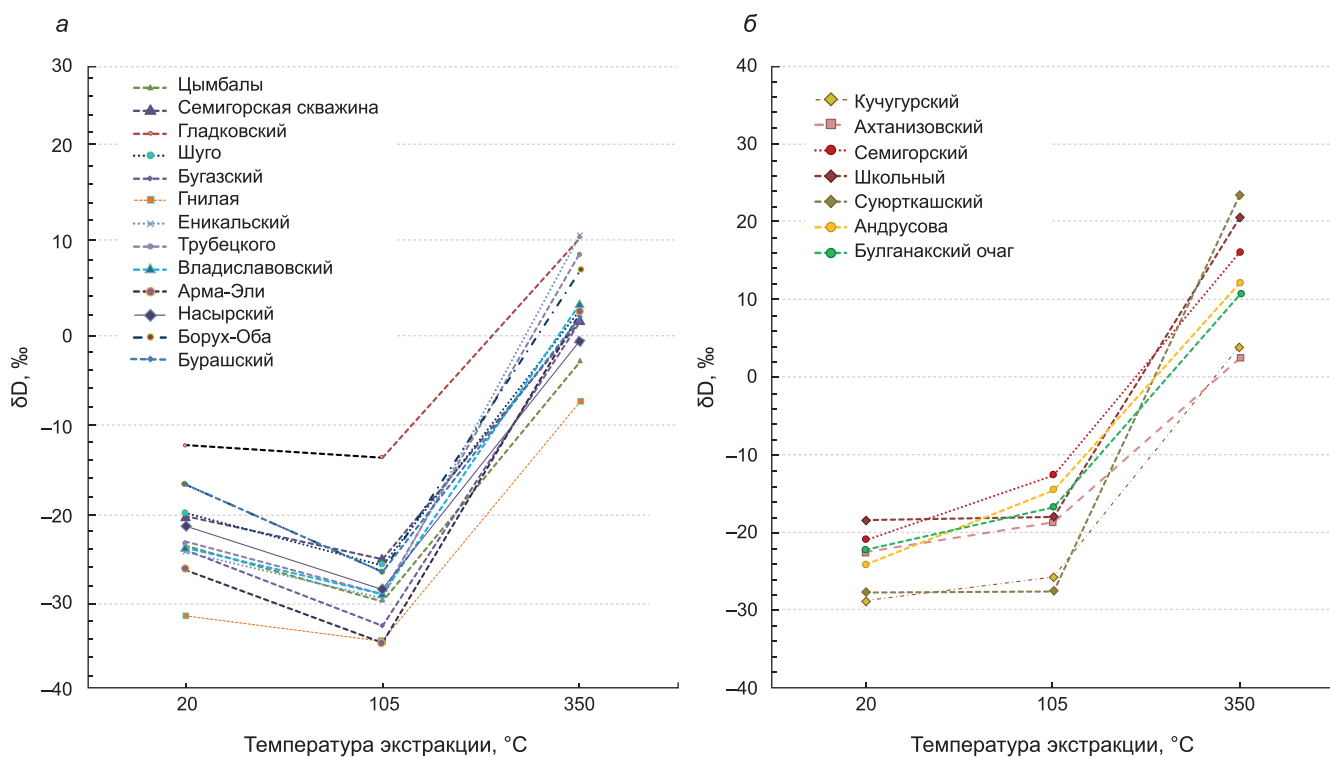


Рис. 5. Изменение изотопного состава дейтерия в изученных пробах в зависимости от температуры прогрева: а — образцы воды, в которых фиксируется дефицит дейтерия при 105 °C; б — образцы воды, в которых наблюдается закономерное утяжеление изотопного состава

наблюдаемый процесс является следствием испарительного концентрирования гравитационных вод, содержащихся в разжиженной глинистой пульпе. Для второй группы вулканов характерна противоположная картина — при прогреве до 105 °C наблюдается заметный дефицит δD выделившейся воды, который может составлять >10‰ (рис. 5, а). Процент дефицита различен для изучаемых вулканов, и, видимо, определяется минеральным составом глинистой пульпы. Наиболее значимое облегчение по водороду характерно для вулканов Насырский, Бугазский, Борух-Оба и Бурашский. На данном этапе исследований мы предполагаем, что наблюдаемый эффект происходит при нагреве в результате выделения значительного количества «изотопно-легкой» по дейтерию адсорбционной воды слюды, смектитов и каолинита, либо высвобождения воды в результате дегидратации гипса. Уровень «дефицита» дейтерия, возможно, регулируется количеством адсорбционной воды в глинистых фазах или количеством гипса. В то же время, зависимость между количеством выделяемой в эксперименте воды и ее измеренным значением δD не просматривается.

В образцах воды, извлеченной при 105 °C, изотопный сдвиг $\Delta^{18}O$ имеет положительные значения, указывая на реакции изотопного обмена с минералами водовмещающей толщи. В большинстве проб (рис. 4) величина параметра $\Delta^{18}O$ близка к его значению в пластовых водах. Исключение составляют вулканы Ахтанизовский и Булганакский очаг, в которых адсорбционная вода демонстрирует значительно меньший показатель $\Delta^{18}O$.

Изотопный сдвиг $\Delta^{18}O$ в водах, извлеченных при 350 °C, значителен и характеризуется положительными значениями, за исключением вод вулканов Ахтанизовский и Булганакский очаг. Анализ закономерности изменения δD от $\delta^{18}O$ всех вод показывает, что выявленный тренд характерен для испарительного концентрирования, угол регрессии составляет ~4–5°. Угол наклона корреляционной зависимости идентичен углу наклона для тестируемой водопроводной воды (рис. 4).

Полученный результат заставляет предположить, что в интервале температуры 300–350 °C не происходит извлечение структурных гидроксильных (ОН) групп из глинистых фракций, а наблюдается испарительное концентрирование извлеченной адсорбированной воды, которая была слабо связана в промежуточном слое («объемная» вода). При трансформации смектита, который может содержать до 25 масс.% кристаллизационных вод, в иллит и другие гидрослюды должно выделяться значительное количество гидратационных вод, которые имеют облегченный состав по дейтерию [Селецкий, 1978; Kanik et al., 2022; Whittaker et al., 2023]. Однако, в нашем эксперименте мы не фиксируем такого облегчения изотопного состава воды дейтерием, а наоборот происходит его утяжеление (табл. 3; рис. 4; 5), что может быть следствием испарительного

фракционирования. Это подтверждается результатами рентгенофазовых исследований глинистой пульпы вулканов — после прокаливании образца до 350 °C в составе глинистой пульпы остается пик смектита, который исчезает только при нагреве образца до 550 °C.

Дейтериевый эксцесс (D-ехс) в изучаемых пробах варьирует очень значительно и располагается в диапазоне значений от –127,2 до –15,5‰ (рис. 6). Наибольший сдвиг параметра демонстрируют воды вулкана Насырский, а наименьший — воды вулкана Трубецкой. По величине D-ехс изученные грязевулканические воды можно разделить на три большие группы: в первую группу попадают воды с D-ехс < –100‰, во вторую вулканы со средним значением D-ехс (–100÷–50‰), а в третью — с D-ехс > –50‰. Большинство исследованных проб отнесены ко второй группе (табл. 2).

Анализ корреляционных связей между $\delta^{18}O$ и D-ехс (рис. 7) демонстрирует линейное уменьшение значения D-ехс при росте содержаний $\delta^{18}O$ для грязевулканических вод с хорошей корреляционной зависимостью ($R \sim 0,97$), что свидетельствует о существенной роли испарения при формировании этих вод. Для адсорбционных вод подобная зависимость также проявляется, однако, она менее отчетливая и с меньшим коэффициентом корреляции. Воды, извлеченные при 350 °C, никакой корреляции между данными параметрами не демонстрируют, однако угол наклона регрессии (~4–5°) между δD и $\delta^{18}O$, а также сильно отрицательные значения D-ехс (табл. 3) свидетельствуют о значительном испарительном фракционировании во время опыта.

Между концентрациями молекул $H_2^{18}O$ и $H_2^{17}O$ в грязевулканических водах наблюдается тесная корреляционная связь, так как для ^{17}O кинетический коэффициент фракционирования при испарении меньше, чем равновесный коэффициент фракционирования. Значения $^{17}O_{ехс}$ для жидких вод варьируют в широком диапазоне от –27,5 до 5,3 ‰. Минимальными значениями характеризуются воды вулканов Семигорский, Карабетова гора, Борух-Оба и Арма-Эли. Максимальные значения выявлены в водах вулканов Гнилая сопка (Гефест) и Насырский (табл. 3). Линия регрессии, аппроксимирующая значения функции $\delta^{17}O(\delta^{18}O)$ в жидких водах вулканов, имеет наклон 0,527 близкий к наклону природных вод (0,528).

Рыхлосвязанная вода, извлеченная при 105 °C, имеет значительно более низкие значения $^{17}O_{ехс}$: от –23 до –170 ‰ (рис. 6). Линия регрессии изменяет свой наклон до 0,521. В то же время наблюдаются практически прямая корреляция между параметрами $^{17}O_{ехс}$ и D-ехс (рис. 8).

Вода, извлеченная при 350 °C, по показателю $^{17}O_{ехс}$ сильно дисперсионная: в некоторых вулканах наблюдаются резко отрицательные значения, в других же зафиксированы положительные значения (рис. 6). Линия регрессии $\delta^{17}O(\delta^{18}O)$ увеличивает

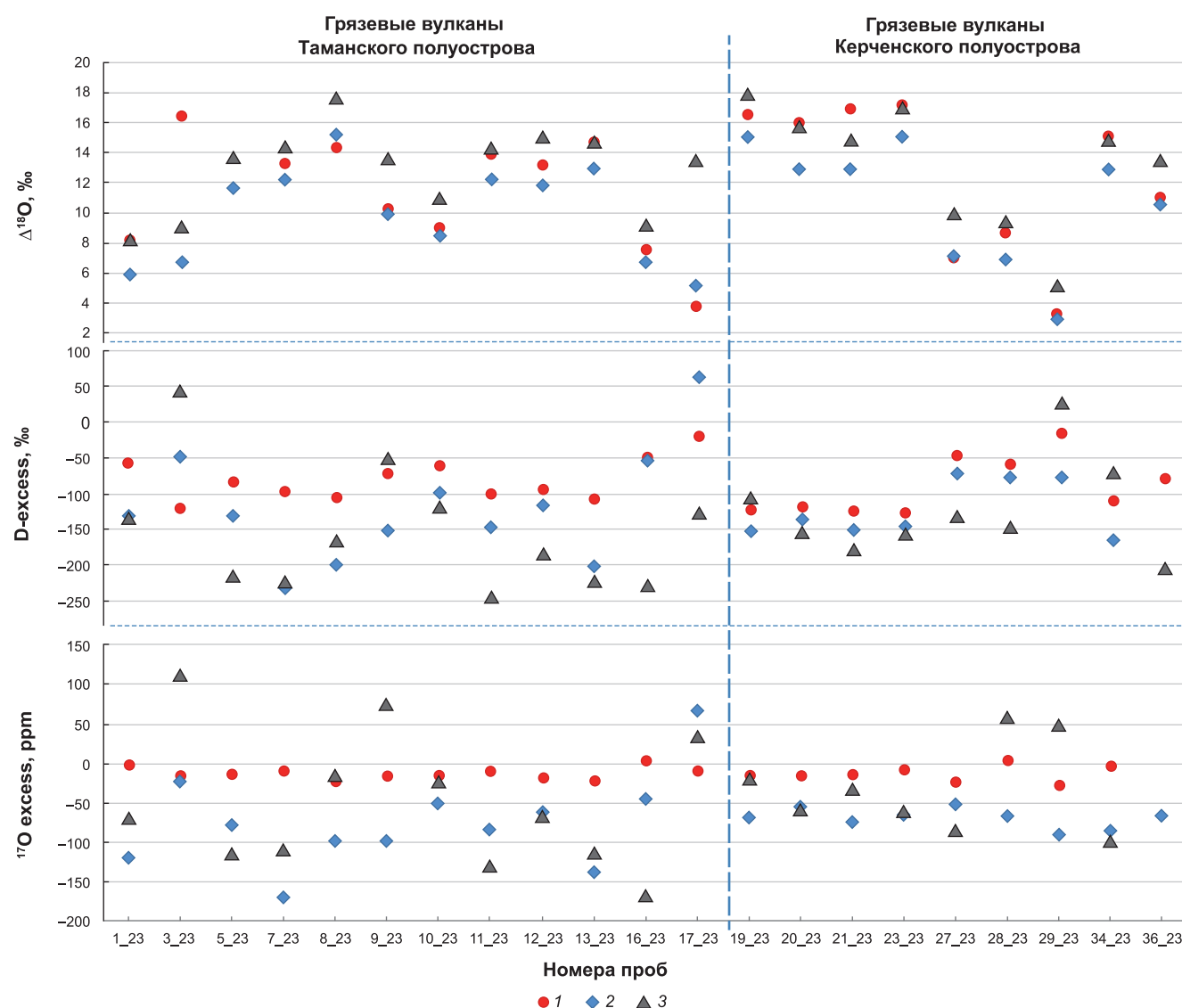


Рис. 6. Вариативность параметров $\Delta^{18}\text{O}$, D-excess и ^{17}O -excess в разных типах экстрагированных вод индивидуальных образцов грязевулканической пульпы: 1 — свободная вода грязевых вулканов, 2 — вода, экстрагированная при 105 °C, 3 — вода, экстрагированная при 350 °C

свой наклон до 0,525, также обнаруживается положительная корреляция между параметрами ^{17}O -excess и D-excess (рис. 8).

В целом, изотопный состав воды демонстрируют различные условия ее формирования, такие как температура и влажность. Таким образом, данные изотопного состава жидких и экстрагированных (смеси поровых и адсорбционных) вод свидетельствуют об их различном генезисе, что позволяет нам предполагать три источника воды в грязевулканических выбросах, а именно локальные морские воды современного или палео возраста, местные атмосферные осадки и адсорбционный комплекс глин. Наши данные поддерживают предположение, высказанное в работе Лаврушина с соавторами [Лаврушин и др., 2021], что на глубине 1–3 км, на которую погружаются исходно морские воды, происходит изотопное фракционирование седиментогенных палеовод в процессе подземного испарения, в результате данного процесса в грязевулканическом

очаге накапливаются воды с избытком кислорода и дейтерия.

На данном этапе исследования значимого вклада структурных вод, высвобождающихся при иллитизации смектита, не просматривается. Возможно, неочевидность вклада ОН-групп в изотопный состав изучаемых грязеваулканических вод, обусловлена смешанной изотопной характеристикой выделяемых нами вод. Для полного извлечения адсорбированной воды с поверхностей глинистых минералов, особенно смектитов, необходим прогрев пробы как минимум до 250 °C [Bauer, Vennemann, 2014; VanDeVelde, Bowen, 2013]. В то время как в присутствии таких межслоевых катионов как K^+ и Cs^+ температура прогрева значительно повышается и может достигать 500 °C [Kuligiewicz, Derkowski, 2017]. В нашем эксперименте подобной температуры прогрева достичь не удалось, поэтому мы считаем, что вся выделенная при экстрагировании вода являлась физически-связанной.

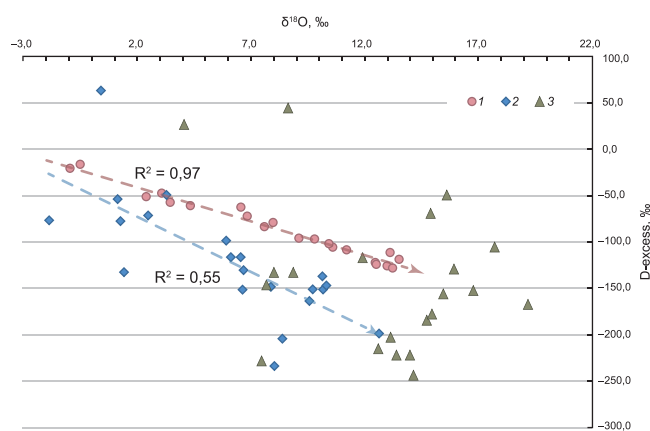


Рис. 7. Корреляционные связи $\delta^{18}\text{O}$ в изучаемых водах от величины D-excess. Условные обозначения см. рис. 6

Выводы. Полученные данные показывают, что как минимум три генетических вида воды участвуют в составе свободной (водной) фазы грязевых вулканов: инфильтрационная (метеорная), морская вода (современная или палео-) и адсорбционная (физически-связанная). Прогрев образца глинистой пульпы до 350°C не вызывает структурную перестройку глинистых фаз и извлечения химически-связанной воды, однако, он способствует значительному фракционированию свободной и физически-связанной воды в процессе испарительного концентрирования. Инфильтрационная вода демонстрирует следы ис-

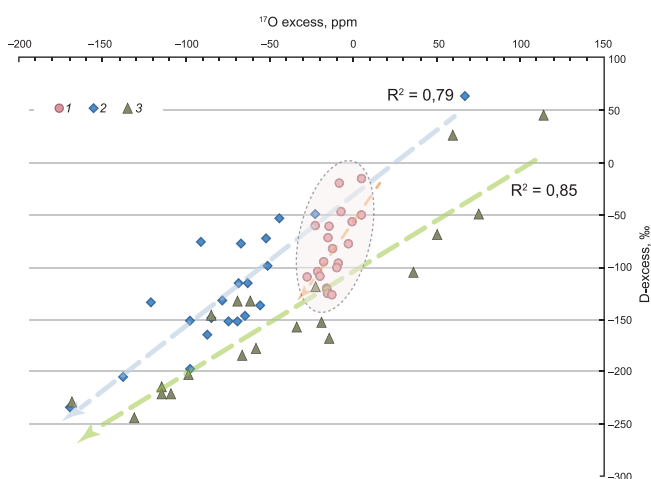


Рис. 8. Корреляционные связи между параметрами $\Delta^{17}\text{O}$ -excess и D-excess для изученных вод. Условные обозначения см. рис. 6

парения, присутствующего в данных ландшафтах. Количество адсорбционной воды определяется типом глинистого вещества грязевой пульпы (иллит, смектит, каолинит). Соотношение инфильтрационной, морской и адсорбционной вод зависят от индивидуального строения вулкана, температуры прогрева исходного вещества и глубины корней вулкана.

Финансирование. Работа выполнена в рамках и при финансовой поддержке проекта РНФ 23-47-00035.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алиев Ад.А., Гулиев И.С., Дадашев Ф.Г., Рахманов Р.Р. Атлас грязевых вулканов мира. Баку: Nafta-Press, 2015. 322 с.

Валяев Б.М., Гринченко Ю.И., Ерохин В.Е. и др. Изотопный облик газов грязевых вулканов // Литология и полезные ископаемые. 1985. № 1. С. 72–87.

Казак Е.С., Казак А.В., Родькина И.А. и др. Вода баженовской свиты. Опыт и результаты комплексных исследований. М.: ООО «Группа Ремедиум», 2023. 151 с.

Казак Е.С., Родькина И.А., Сорокоумова Я.В. Лабораторные методы определения содержания воды низкопроницаемых породах-коллекторах // Вест. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 6. С. 56–70.

Корсаков С.Г., Белуженко Е.В., Черных В.И. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200000. 2-е изд. Серия Кавказская. Объяснительная записка [Электронный ресурс] Минприроды России, Роснедра, ГНЦ ФГУП «Южморгеология», ФГУП «Кавказгеолсъемка». Электрон. текстовые дан. М.: Московский филиал ФГБУ «ВСЕГЕИ», 2021.

Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А.С., Сокол Э.В. и др. 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.

Лаврушин В.Ю., Дубинина Е.О., Авдеенко А.С. Изотопный состав кислорода и водорода вод грязевых вулканов Тамани (Россия) и Кахетии (Восточная Грузия) // Литология и полезные ископаемые. 2005. № 2. С. 143–158.

Лаврушин В.Ю., Конф А., Дейхле А., Степанец М.И. Изотопы бора и формирование грязевулканических флюидов Тамани (Россия) и Кахетии (Грузия) // Литология и полезные ископаемые. 2003. № 2. С. 147–182.

Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. М.: ГЕОС, 2013. 576 с.

Попков В.И., Попков И.В. Структурно-тектонические предпосылки нефтегазоносности и возможные типы ловушек нефти и газа в складчато-орогенных зонах на примере Северо-Западного Кавказа // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2017. Т. 12, № 2. С. 8.

Селецкий Ю.Б. Дегидратация глин как возможный фактор формирования изотопного состава глубоких подземных вод // Водные ресурсы. 1978. № 3. С. 148–152.

Селецкий Ю.Б. Дейтерий и кислород-18 в проблеме формирования вод грязевых вулканов // Известия АН СССР. Серия геологическая. 1991. № 5. С. 133–138.

Челноков Г.А., Харитонова Н.А., Лаврушин В.Ю. и др. Редкоземельные элементы в водах грязевых вулканов Керченско-Таманской области // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2023. № 5. С. 58–71.

Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гнатенко Г.И. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманской области (атлас). Киев: Наукова Думка, 1986. 148 с.

Шнюков Е.Ф., Шереметев В.М., Маслаков Н.А. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона. Краснодар: ГлавМедиа, 2005. 176 с.

Якубов А.А., Григорьянц Б.В., Алиев А.Д. и др. Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазоносностью. Баку: ЭЛМ, 1980. 165 с.

Aron P.G., Levin N.E., Beverly E.J., et al. Triple oxygen isotopes in the water cycle // *Chemical Geology*, V. 565, 2021, 120026, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.120026>.

Bauer K.K., Vennemann T.W. Analytical methods for the measurement of hydrogen isotope composition and water content in clay minerals by TC/EA. *Chemical Geology*. 2014, 363, 229–240. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.039>

Cases J.M., B'erend I., François M., et al. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: 3. The Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} exchanged forms // *Clay Clay Miner.* 1997. 45 (1), 8–22.

Hubert F., Caner L., Meuner A., Ferrage E. Unraveling complex <2µm 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.

Emmerich K., Giaudo N., Schuhmann R., et al. On the Prediction of Water Contents in Na-Saturated Dioctahedral Smectites // *J. Phys. Chem. C*. 2018, 122(13), 7484–7493.

Ferrage E., Lanson B., Michot J. L., Robert J.-L. Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 1. Results from X-ray diffraction profile modeling // *J. Phys. Chem. C*. 2010, 114, 4515–4526.

Kanik N.J., Longstaffe F.J., Kuligiewicz A., Derkowski A. Systematics of smectite hydrogen-isotope composition: Structural hydrogen versus adsorbed water // *Applied Clay Science*. 2022. 216. 106338. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106338>

Kazak E.S., Kazak A.V. A novel laboratory method for reliable water content determination of shale reservoir rocks // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2019, T. 106301.

Kuligiewicz A., Derkowski A. Tightly bound water in smectites // *Am. Mineral.* 2017. 102 (5), 1073–1090.

Nyamgerel Y., Han Y., Kim M., Koh D., Lee J. Review on Applications of ^{17}O in Hydrological Cycle // *Molecules*. 2021. 26. 4468. <https://doi.org/10.3390/molecules26154468>

Srodo'n, J., McCarty, D.K. Surface area and layer charge of smectite from CEC and EGME/H₂O-retention measurements // *Clay Miner.* 2008. 56 (2). 155–174.

Surma J., Assonov S., Staubwasser M. Triple Oxygen Isotope Systematics in the Hydrologic Cycle // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 2021. Vol. 86. P. 401–428, <http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2021.86.12>

VanDeVelde J.H., Bowen G.J. Effects of chemical pre-treatments on the hydrogen isotope composition of 2:1 clay minerals: Clay mineral isotope treatment effects. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2013, 27(10), 1143–1148. <https://doi.org/10.1002/rcm.6554>

Whittaker M. L., Shoaib M., Lammers L.N., et al. Smectite phase separation is driven by hydration-mediated interfacial charge // *J. Colloid Interface Sci.* 2023. 647. 406–420. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.05.085>

Статья поступила в редакцию 20.10.2025,
одобрена после рецензирования 12.11.2025,
принята к публикации 27.02.2026