

УДК 550.47:502:911.2:551.21:550:370

**А.Е. Козаренко,
Ю.Л. Мельчаков,
В.Т. Суриков**

Химические элементы в солянокислых вытяжках грязевых вулканов Булганакского сопочного поля в Крыму

В статье предпринята попытка оценить геохимические особенности грязевого вулканизма на основе анализа концентраций химических элементов в солянокислых вытяжках. Глины отбирались в Крыму, в пределах Булганакского очага. Собранные образцы анализировались методом масс-спектрометрии с аргонной индуктивно связанной плазмой (ИСП). Были определены соединения семидесяти химических элементов в солянокислых вытяжках. По полученным данным предпринята попытка определить геохимическую специализацию продуктов извержения грязевых вулканов.

Ключевые слова: грязевые вулканы; геохимия; Булганакское сопочное поле; кларки концентрации; солянокислая вытяжка.

Введение

О том, что представляет собой грязевой вулкан, написано немало. Грязевые вулканические провинции в России известны в северо-западной части Кавказа и в Крыму. Грязевой вулканизм является одним из источников процесса дегазации земных недр. Каковы источники вещества этих образований, в настоящее время достоверно неизвестно. Часть химических элементов, содержащихся в майкопских глинах, в прошлом приносилась с прилегающих территорий [4].

Считается, что корни Керченских грязевых вулканов располагаются на глубине 5–8 км [6], а выносимый материал включает находящиеся выше горные породы, главной частью которых являются майкопские глины. Поэтому нами были взяты за местный фон именно майкопские глины в городе Керчь и на значительном удалении от грязевых вулканов в Лисьей бухте. Подробная информация об этом дана в работе [3].

Методы

Собранные пробы сальзы из грязевых вулканов и майкопских глин местного фона (Лисья бухта) обрабатывались однопроцентным раствором соляной кислоты и анализировались методом масс-спектрометрии, обстоятельно описанным в статье [3].

Подкисление вытяжек ведет к увеличению доли элементов в ионном состоянии и, следовательно, полноте их использования в индуктивно связанной плазме (ИСП). Кроме того, в сосудах нейтральные коллоидные жидкости могут терять часть элементов за счет их осаждения на стенках. То же самое можно сказать и о внутренних поверхностях трубок, переносящих жидкость в распылитель. При использовании смеси кислот с плавиковой (фтороводородной кислотой) происходит образование плохо растворимых фторидов некоторых элементов, например редкоземельных и кальция. Несмотря на прозрачный вид растворов, полученных в смеси кислот, некоторая часть солей и коллоидов элементов может осаждаться на стенки сосудов, хотя их не видно ввиду прозрачности.

Результаты

В собранных образцах были определены валовые концентрации химических элементов, их содержание в водных и солянокислых вытяжках. Ранее опубликованы результаты по валовым концентрациям [3], в печати находятся материалы по водным вытяжкам. В предлагаемой статье основное внимание уделяется солянокислым вытяжкам.

В таблице 1 показаны результаты извлечения солянокислой вытяжкой 70 химических элементов. Наибольшие концентрации химических элементов в сальзе и в майкопских глинах фона отмечены для макроэлементов, а минимальные — для *Ru*, *Rh* и *Re*. В глинах местного фона минимальные концентрации характерны для *Mo*.

Таблица 1

Концентрации химических элементов в солянокислой вытяжке
в массовой доле %

Элемент	Сальза	Лисья бухта	Элемент	Сальза	Лисья бухта
<i>Li</i>	0,004	0,0018	<i>I</i>	0,000007	0,000016
<i>Be</i>	0,00015	0,0001	<i>Sn</i>	0,0005	—
<i>B</i>	0,035	—	<i>Sb</i>	0,0008	0,0008
<i>Na</i>	0,88	0,35	<i>Te</i>	0,000026	0,000025
<i>Mg</i>	0,85	0,42	<i>I</i>	0,0005	0,000013
<i>Al</i>	2,40.	1,1	<i>Cs</i>	0,00035	0,00026
<i>P</i>	0,044	0,034	<i>Ba</i>	0,015	0,0046
<i>K</i>	0,85	0,54	<i>La</i>	0,007	0,08
<i>Ca</i>	1,01	0,43	<i>Ce</i>	0,007	0,002
<i>Sc</i>	0,0005	0,001	<i>Pr</i>	0,00087	0,0003
<i>Ti</i>	0,11	0,036	<i>Nd</i>	0,003	0,0013
<i>V</i>	0,01	0,003	<i>Sm</i>	0,00057	0,0003

Элемент	Сальза	Лисья бухта	Элемент	Сальза	Лисья бухта
<i>Cr</i>	0,005	0,0015	<i>Eu</i>	0,00013	0,00009
<i>Mn</i>	0,098	0,023	<i>Gd</i>	0,00067	0,00095
<i>Fe</i>	3,5	0,64	<i>Tb</i>	0,00038	0,000059
<i>Co</i>	0,0019	0,0014	<i>Dy</i>	0,00047	0,00028
<i>Ni</i>	0,004	0,05	<i>Ho</i>	0,00024	0,00018
<i>Cu</i>	0,0027	0,003	<i>Er</i>	0,00021	0,0001
<i>Zn</i>	0,003	0,0048	<i>Tm</i>	0,000032	0,00001
<i>Ga</i>	0,00098	0,00046	<i>Yb</i>	0,00019	0,0001
<i>Ge</i>	0,00009	0,00002	<i>Lu</i>	0,000028	0,0008
<i>As</i>	0,0023	0,0001	<i>Hf</i>	0,0028	0,000037
<i>Se</i>	–	0,00014	<i>Ta</i>	0,000095	0,000018
<i>Br</i>	–	–	<i>W</i>	0,0037	0,003
<i>Rb</i>	0,004	0,00278	<i>Re</i>	0,0000008	–
<i>Sr</i>	0,022	0,007	<i>Os</i>	–	–
<i>Y</i>	0,0033	0,002	<i>Ir</i>	0,000002	0,000008
<i>Zr</i>	0,0029	0,0013	<i>Pt</i>	–	0,00001
<i>Nb</i>	0,0003	0,000055	<i>Au</i>	0,00004	0,00001
<i>Mo</i>	0,00018	–	<i>Hg</i>	0,001	–
<i>Ru</i>	–	–	<i>Tl</i>	0,000023	0,000016
<i>Rh</i>	0,0000003	–	<i>Pb</i>	–	0,0034
<i>Pd</i>	0,000036	0,00027	<i>Bi</i>	0,00034	0,0004
<i>Ag</i>	–	–	<i>Th</i>	0,00056	0,00029
<i>Cd</i>	–	–	<i>U</i>	0,000055	0,000024

Примечание. – — означает ниже чувствительности определения.

Расчеты содержания солянокислых соединений в процентах от их валовых концентраций в сальзе показали, что большинство химических элементов находятся преимущественно (более 50 %) в солянокислой форме. Из этой группы выделяется ряд химических элементов, концентрации которых в солянокислой вытяжке выше в несколько раз, чем их валовые содержания. Это связано как с высокой вариабельностью этих химических элементов, так и с особенностями их определения методом масс-спектрометрии [2].

Ранее нами отмечалось, что валовые концентрации некоторых химических элементов значительно выше в сальзе, а многие химические элементы находятся преимущественно в водорастворимой форме или в виде солянокислых соединений. В солянокислой вытяжке концентрация большинства химических элементов выше, чем в водной. Для *Li, Na, Al, K, Ti, Cr, Ni, Ga, Ge, Rb, Nb, Mo, Sb, Cs, Ba, Pr, Hf, Ta, W* и *Au* отмечено примерно равное или более низкое содержание в солянокислой вытяжке.

Исключения составляют *B, Al, Sc, Nb, Rh, Sb, La, Ta, Hg, Tl, Pb*, и *U*. Их концентрации — от 0,4 до 41 % от валового. В майкопских глинах в целом большинство химических элементов, извлекаемых солянокислой вытяжкой, содержатся менее чем в 50 % от их валового содержания. Более

50 % составляют концентрации *Ca, V, Y, I, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Ta* и *Pb*.

В солянокислых вытяжках из глины грязевого вулкана концентрация главных элементов выше, чем в майкопских глинах фона в 1,6–3,1 раза. Такая же закономерность отмечена и для рассеянных химических элементов. Концентрация главных элементов в них в два и чуть более раз выше, чем в майкопских глинах. Это характерно для *Li, Ga, As, Zr, Pr, Er, Nd, Ir, U*. Содержание *Sc, V, Cr, Mn, Ge, Sr, Nb, Ba, Ce, Tb, Tm, Ta, Pt, Pb* в 3–6 раз более высокое в сальзе по сравнению с фоном. Концентрации *B, Mo, I*, и *Hf* в солянокислой вытяжке из сальзы в десятки раз превышают таковые фона (Лисьей бухты). Концентрации *Ni, Zn, Pd, In, La, Gd, Lu, Au, Bi* более высокие в майкопских глинах фона, чем в сопочной глине. Имеются данные по редкоземельным химическим элементам щелочных массивов Хибинских и Ловозерских тундр [1], в которых по глубинным разломам эти химические элементы с флюидами поступают на поверхность.

Химические элементы, концентрации которых в три и более раз выше в сальзе грязевых вулканов в сравнении с майкопскими глинами, показывают, что, кроме этих глин, есть другие источники поступления химических элементов в сальзу грязевых вулканов, что требует дополнительных исследований. Это может быть морская вода древних захороненных бассейнов, нефть и природный газ, минеральные воды и флюиды, древние горные породы, основания грязевых вулканов и неизвестные ныне источники.

Заключение

Резюмируя, отметим, что представленные материалы доказывают, что феномен грязевого вулканизма требует всестороннего изучения. Достаточно широкий набор элементов (70), не подчиняющийся общей закономерности, свидетельствует о невыясненных причинах, влияющих на обогащение или обеднение сальзы рядом химических элементов.

Литература

1. Козаренко А.Е., Семенов В.А. Особенности химического состава почв Хибинского и Ловозерского массивов // Вестник МГПУ. Серия «Естественные науки». 2016. № 2 (22). С. 62–72.
2. Ладонин Д.В. Формы соединений тяжелых металлов в техногенно загрязненных почвах: дис. ... д-ра биол. наук. М., 2016. 383 с.
3. Мельчаков Ю.Л., Козаренко А.Е., Суриков В.Т. Геохимический эффект грязевого вулканизма Булганакского сопочного поля (Крым) // Труды биогеохимической лаборатории. Т. 26. Современные проблемы состояния и эволюции таксонов биосферы. М.: ГЕОХИ РАН, 2017. С. 355–360.
4. Скорик А.Н., Байраков В.В. Геолого-геохимические особенности алевролитов майкопа Керченского полуострова // Reports of the Nacional Academi of Scientes of Ukraine. 2007. № 10. С. 112–117.

5. Федоров Ю.Н., Маслов А.В., Ронкин Ю.Л. Систематика элементов-примесей в продуктах извержений ряда грязевых вулканов Керченско-Таманской области (по данным *isp-ms*) // Литосфера. 2011. № 5. С. 117–123.

6. Шнюков Е.Ф., Шереметьев В.М., Маслаков Н.А. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона. Краснодар, 2005. 184 с.

Literatura

1. Kozarenko A.E., Semenov V.A. Osobennosti ximicheskogo sostava pochv Xibinskogo i Lovozerskogo massivov // Vestnik MGPU. Seriya «Estestvenny'e nauki». 2016. № 2 (22). S. 62–72.

2. Ladonin D.V. Formy' soedinenij tyazhely'x metallov v texnogenno zagryaznenny'x pochvax: dis. ... d-ra biol. nauk. M., 2016. 383 s.

3. Mel'chakov Yu.L., Kozarenko A.E., Surikov V.T. Geoximicheskij e'ffekt gryazeвого вулканизма Bulganakskogo sopochnogo polya (Kry'm) // Trudy' biogeoximicheskoy laboratorii. T. 26. Sovremenny'e problemy' sostoyaniya i e'volyucii taksonov biosfery'. M.: GEOXI RAN, 2017. S. 355–360.

4. Skorik A.N. Bajrakov V.V. Geologo-geoximicheskie osobennosti alevrolitov majkopa Kerchenskogo poluostrava // Reports of the Nacional Academi of Scientes of Ukraine. 2007. № 10. S. 112–117.

5. Fedorov Yu.N., Maslov A.V., Ronkin Yu.L. Sistematika e'lementov-primesej v produktax izverzhenij ryada gryazevy'x vulkanov Kerchensko-Tamanskoj oblasti (po danny'm *isp-ms*) // Litosfera. 2011. № 5. S. 117–123.

6. Shnyukov E.F., Sheremet'ev V.M., Maslakov N.A. i dr. Gryazevy'e vulkany' Kerchensko-Tamanskogo regiona. Krasnodar, 2005. 184 s.

A.E. Kozarenko,

Y. L. Melchakov,

V. T. Surikov

Chemical Elements in the Hydrochloric Acid Extracts of the Mud Volcanoes of the Bulganaksky Field in the Crimea

In the article the attempt was done to measure geochemical features of mud volcanism on the basis of analysis of concentration of chemical elements in hydrochloric acid extractions. Clays were taken in the Crimea, within Bulganaksk area. The taken samples were analyzed by method of mass spectrometry with argon inductively coupled plasma (ICP). Compounds of seventy chemical elements were identified in hydrochloric acid extractions. According to the received results the attempt was made to determine the geochemical specialization of products of mud volcano eruptions.

Keywords: mud volcanoes; geochemistry; Bulganaksk volcanic field; concentration clarkes; hydrochloric acid extraction.