

УДК 550.47:502:911.2:551.21:550:370
DOI 10.25688/2076-9091.2019.33.1.4

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

Лантаноиды в грязевых вулканах Крыма

В статье рассматриваются валовые концентрации и водорастворимые формы лантаноидов в сопочной глине грязевых вулканов Крыма и в майкопских глинах. В сопочной глине отмечаются повышенные концентрации ряда лантаноидов. Приводится нормирование лантаноидов в сопочных и майкопских глинах к их содержаниям в хондрите, глинах Русской платформы, к верхней части земной коры и нефти. Рассчитан массоэлементоперенос лантаноидов с сопочной грязью в прилегающие ландшафты.

Ключевые слова: грязевые вулканы; сопочная глина; майкопские глины; лантаноиды; водные вытяжки.

Введение

Немало работ посвящено грязевым вулканам [11]. В нашей стране грязевые вулканы распространены в Крыму, на Кавказе, Сахалине, на дне озера Байкал и в других местах. Элементный состав сопочной глины формируется под воздействием многих факторов. Часть химических элементов, содержащихся в майкопских глинах, в прошлом, когда эти глины формировались, привносилась с прилегающих территорий [9].

Одна из задач данной статьи — попытка определить источники поступления лантаноидов в сопочные глины грязевых вулканов Булганакского сопочного поля в Крыму (см. рис. 1). Есть данные, что корни Керченских грязевых вулканов располагаются на глубине 5–8, до 25 и более км [7, 11], а выносимый материал содержит всю совокупность пронизывающих горных пород, главной частью которых являются майкопские глины. Поэтому нами были взяты за местный фон майкопские глины в г. Керчь и на значительном удалении в Лисьей бухте.



Рис. 1. Булганакское сопочное поле Керченского полуострова

Мягкопластичные минерализованные булганакские сопочные грязи обладают целебными свойствами, и в начале XX века их вместе с чокракскими глинами использовали для лечения больных в керченских грязеводолечебницах. Известно, что глины обладают высокой сорбционной способностью. Майкопские глины на 70 % состоят из монтмориллонита, на 20 % — из каолинита, а остальная часть приходится на долю других минералов.

Наименьшей катионообменной емкостью обладает каолинит, наибольшей — монтмориллонит, у которого сильно выражена способность к обмену катионами [6].

Наблюдения и пробоотбор были выполнены в августе 2016 году в пределах Булганакского грязевулканического очага, расположенного на южном крыле Бондаренковской антиклинали, в 10 км севернее г. Керчь, в 2,5 км севернее с. Бондаренково (45°25" с. ш.; 36°28" в. д.) (фото 1). Важно подчеркнуть, что пробоотбору предшествовал длительный период (не менее 2 месяцев) сухой погоды, что исключало эффект разбавления грязевых масс атмосферными осадками.

В сопочных и майкопских глинах определялись лантаноиды — группа из 14 элементов, находящихся в шестом периоде, побочной подгруппе 3-й группы Периодической системы Менделеева. При изучении лантаноидов обычно принято проводить нормирование по составу хондритов (каменных метеоритов). Считается, что состав лантаноидов в хондритах в наибольшей степени отражает их состав в исходном протопланетном веществе [10].



Фото 1. Один из грязевых вулканов Булганакского сопочного поля (фото авторов)

Методы

Пробы анализировали методом масс-спектрометрии с аргонной индуктивно связанной плазмой (ИСП–МС) [5] посредством масс-спектрометра ELAN 9000 (PerkinElmer-Sciex, USA-Canada) (ELAN 9000, 2005). Вещество проб вводили в плазменный источник ионов (ИСП) в виде мелкодисперсного аэрозоля, получаемого пневматическим аргонным распылением растворенных проб угловым (перекрестным) распылителем [8].

Анализ выполняли при стандартных оптимизированных параметрах прибора (в частности: частота и мощность ИСП — 40 МГц и 1,1 кВт; расход аргона (л/мин) на охлаждение плазменной горелки — 15, на плазмообразование — 1, на распыление растворов и транспорт аэрозоля в плазму — 0,9).

На анализ поступали пробы двух типов. Первые представляли собой обломки разных размеров светло-серого цвета, были сухие и механически непрочные. Вторые представляли собой существенно увлажненную пульпу серого цвета. Последние предварительно высушивали при температуре 60° С, после чего они становились похожими на первый тип проб. Затем все пробы измельчали в агатовой ступке до состояния пудры. Для их растворения использовали смесь концентрированных азотной, хлороводородной и фтороводородной кислот (ОСЧ) в соотношении 2 : 2 : 1. Химическая стойкость проб в этой смеси оказалась довольно низкой, поэтому их растворение выполняли открытым способом в стеклоуглеродных чашках, подогреваемых на электроплите. Для дальнейшего разбавления полученных продуктов использовали бидистиллированную воду. Для распыления в ИСП концентрацию растворенных проб доводили до 100 мг/л. Эти растворы хранили в мерных полипропиленовых

или тefлоновых колбах и вводили в распылитель перистальтическим насосом. Для одновременного определения концентрации примесных элементов в пробах использовали программу TotalQuant, обеспечивающую относительную стандартную инструментальную погрешность $\pm 10\text{--}30\%$. Концентрацию главных элементов определяли количественно с использованием групповых и индивидуальных стандартных растворов для концентрационного градуирования измерений для каждого элемента, что обеспечивало относительную стандартную инструментальную погрешность $\pm 1\text{--}3\%$.

Водные вытяжки анализировались теми же методами. Они имеют примерно нейтральную реакцию, при этом они слегка мутноватые, так как не произошло полного растворения. В них вместе с ионами элементов присутствуют коллоидные частицы и части элементов, которым это свойственно. Анализировались майкопские глины окрестностей г. Керчь и Лисьей бухты, а также сопочная грязь без выделения мельчайших обломков горных пород. В крупных обломках химические элементы не определялись. Сопочных глин отобрано 6 образцов, майкопских глин — 15 образцов. Используются средние арифметические значения химических элементов.

Результаты

Валовые концентрации лантаноидов в сопочных глинах колеблются от 0,000032 % для лютеция до 0,002 % для лантана и неодима, а в майкопских глинах — от 0,000017 % для лютеция до 0,002 % для неодима и лантана. В сопочной глине от 1,3 до 2,0 раз больше, чем в майкопских глинах *Tb*, *Du*, *Ho*, *Er*, *Tm*, *Yb*, *Lu*, в 2 раза меньше *Gd* и примерно равные количества *La*, *Ce*, *Pr*, *Nd*, *Sm*, *Eu* (рис. 2).

При нормировании концентраций лантаноидов в сопочной глине на их содержание в хондритах (рис. 3) выявлено, что коэффициенты концентрации уменьшаются от лантана (64,5) до иттербия (8,1), а в майкопских глинах также — от лантана (64,5) до иттербия (4,8). Следовательно, сопочные и майкопские глины существенно обогащены лантаноидами в сравнении с хондритами.

Нормирование лантаноидов в сопочной глине на их содержания в верхней части континентальной земной коры [2] показывает в 1,3–2,0 раза более низкие концентрации всех изученных химических элементов, т. е. изученные сопочные глины обеднены всеми лантаноидами в сравнении с корой. Такая закономерность, за исключением гадолиния, характерна и для майкопских глин (см. рис. 4).

Нормирование лантаноидов в сопочной глине на их содержание в глинах Русской платформы, по [4], показало, что они также обеднены всеми изученными химическими элементами в 1,2–2,0 раза. То же отмечается и для майкопских глин (см. рис. 4).



Рис. 2. Концентрации лантаноидов в сопочной глине, нормированные на их содержание в различных объектах

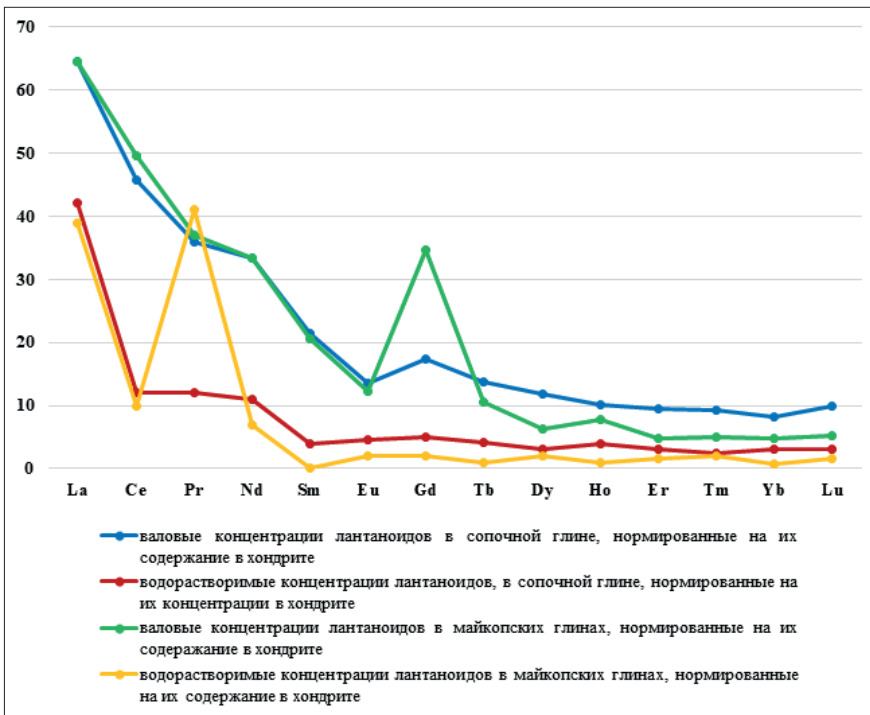


Рис. 3. Нормирование лантаноидов в сопочных и майкопских глинах на их содержание в хондритах

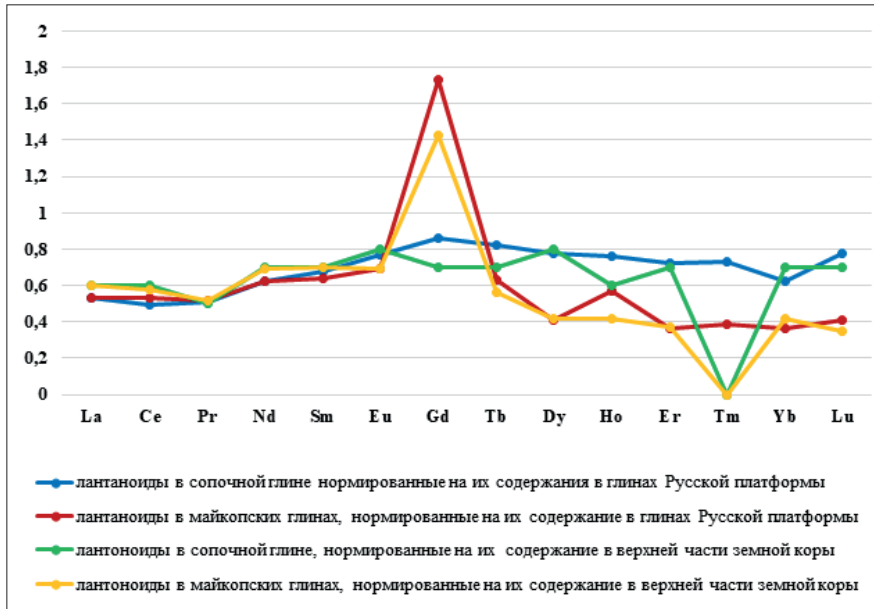


Рис. 4. Валовые концентрации лантаноидов в сопочной и майкопской глине, нормированные на их содержание в различных объектах

Изучение водорастворимых форм лантаноидов в майкопских глинах и в сопочной глине грязевых вулканов показало, что процент водорастворимых соединений от их валовых концентраций (табл. 1) больший в сопочной глине по сравнению с майкопскими для *Nd*, *Sm*, *Eu*, *Gd*, *Tb*, *Ho*, *Yb*, т. е. в половине изученных химических элементов. Равные проценты характерны для *La*, *Ce*, *Dy*, *Er* и меньшие — для *Pr*, *Tm* и *Lu*.

При сравнении водорастворимых форм изученных химических элементов в сопочной глине грязевых вулканов и майкопских глинах (рис. 3) выяснилось, что в сопочной глине в 1,2–4,3 раза больше *Ce*, *Nd*, *Eu*, *Gd*, *Tb*, *Dy*, *Ho*, *Er*, *Tm*, *Yb*, *Lu*, то есть большинства химических элементов. Отмечены примерно равные количества лантана. Празеодима же в сопочной глине меньше в 3 раза, чем в майкопских глинах. В целом характер распределения водорастворимых соединений химических элементов в сопочной глине существенно отличается от таковых в майкопских глинах.

Нами сравнивалось содержание лантаноидов в водной вытяжке из сопочной глины и в нефти (рис. 2). Характер распределения лантаноидов в сравниваемых объектах весьма различен. Так, в сопочной глине в 1,6–8,0 раз больше, чем в нефти, *La*, *Pr*, *Nd*, *Sm*, *Eu*, *Gd*, *Dy*, *Ho*, *Er*, *Tm*, *Yb*, *Lu*. Церия и тербия содержатся примерно равные количества. Таким образом, по содержанию лантаноидов нефть сильно отличается от сопочной глины. Есть данные [1], что элементный состав нефти во многом определяется составом глубинных горных пород, вплоть до мантии.

Таблица 1

Процент водорастворимых соединений лантаноидов от их валовых концентраций

Химический элемент	Процент водорастворимых соединений лантаноидов от их валовых концентраций в сопочной глине	Процент водорастворимых соединений лантаноидов от их валовых концентраций в майкопских глинах
<i>La</i>	65	60
<i>Ce</i>	19	20
<i>Pr</i>	30	100
<i>Nd</i>	32	19
<i>Sm</i>	16	—
<i>Eu</i>	34	14
<i>Gd</i>	22	11
<i>Tb</i>	28	10
<i>Dy</i>	25	30
<i>Ho</i>	40	13
<i>Er</i>	30	30
<i>Tm</i>	10	16
<i>Yb</i>	30	14
<i>Lu</i>	24	36

Примечание. — — отсутствие данных.

В водной вытяжке из сопочной глины в сотни тысяч и миллионы раз больше лантаноидов, чем в морской воде. Следовательно, элементный состав сопочной глины мало зависит от состава морской воды. Некоторые авторы [9] считают, что в сопочной глине присутствует не захороненная морская вода, а вода, высвобождающаяся в результате катагенетической трансформации глинистых толщ.

Нами рассчитан массоэлементоперенос для конкретного вулкана и в целом для Булганакского вулканического очага, площадь которого составляет 4 км² [3]. Такой подход позволяет оценить масштабы явления элементопереноса, мобилизуемого грязевыми вулканами в рассматриваемом районе в настоящее время. По нашим расчетам, изученные грязевые вулканы выносят за год на поверхность десятки кг *La*, *Ce*, *Nd*; единицы кг *Pr*, *Sm*, *Eu*, *Gd*, *Tb*, *Dy*, *Ho*, *Er*, *Tm*, *Yb*, *Lu*.

Заключение

В майкопских глинах окрестностей г. Керчи и удаленной от него Лисьей бухты валовые концентрации лантаноидов практически одинаковы. В сопочной глине от 1,3 до 2,0 раз больше, чем в майкопских глинах, *Tb*, *Du*, *Ho*, *Er*, *Tm*, *Yb*, *Lu*, в 2 раза меньше *Gd* и примерно равные количества *La*, *Ce*, *Pr*, *Nd*, *Sm*, *Eu*.

Нормирование лантаноидов в сопочных и майкопских глинах к их содержаниям в хондрите показало их более высокие (до 64,5 раз) концентрации, т. е. местный материал существенно обогащен лантаноидами в сравнении с хондритами. Нормирование лантаноидов в сопочных и майкопских глинах на их содержание в верхней части континентальной земной коры и в глинах Русской платформы показывает в 1,3–2,0 раза более низкие концентрации всех изученных химических элементов.

В сопочной глине, по сравнению с майкопскими глинами, в 1,2–4,3 раза больше водорастворимых соединений *Ce, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu*, то есть большинства химических элементов.

В сопочной глине в 1,6–8,0 раз больше водорастворимых соединений *La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu*, чем в нефти, церия и тербия содержатся примерно равные количества. Таким образом, по содержанию лантаноидов нефть сильно отличается от сопочной глины. В водной вытяжке из сопочной глины в сотни тысяч и миллионы раз больше лантаноидов, чем в морской воде. Элементный состав сопочной глины мало зависит от состава морской воды.

Рассчитан массоэлементоперенос химических элементов в глинах (в разных формах), что позволяет оценить масштаб данного явления. В год изученные грязевые вулканы выносят на поверхность десятки кг *La, Ce, Nd*; единицы кг *Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu*.

Литература

1. Винокуров С.Ф., Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. Особенности распределения лантаноидов в смолисто-асфальтеновых фракциях — один из геохимических критериев источников микроэлементов в нефти // Геохимия. 2010. № 4. С. 377–389.
2. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 382 с.
3. Мельчаков Ю.Л., Козаренко А.Е., Суриков В.Т. Геохимический эффект грязевого вулканизма Булганакского сопочного поля (Крым) // X Междунар. школа «Современные проблемы состояния и эволюции таксонов биосферы», посвящ. 70-летию ГЕОХИ РАН (12–15 июля 2017 г.): тр. биогеохим. лаборатории ГЕОХИ РАН. Т. 26. М., 2017. С. 355–360.
4. Мигдисов А.А., Балашов Ю.А., Шарков И.В. и др. Распространенность редкоземельных элементов в главных литологических типах пород осадочного чехла Русской платформы // Геохимия. 1994. № 6. С. 789–803.
5. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.
6. Савоненков В.Г., Андерсон Е.Б., Шабалаев С.И. Глины как геологическая среда для изоляции радиоактивных отходов. СПб., 2012. 215 с.
7. Собисевич А.Л., Горбатилов А.В., Овсяченко А.Н. Глубинное строение грязевого вулкана горы Карабетовка // ДАН (геофизика). 2008. Т. 422. № 4. С. 542–546.
8. Суриков В.Т. Пневматические распылители с пересекающимися потоками для спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 3. С. 108–156.
9. Федоров Ю.Н., Маслов А.В., Ронкин Ю.Л. Систематика элементов-примесей в продуктах извержений ряда грязевых вулканов Керченско-Таманской области (по данным isр-ms) // Литосфера. 2011. № 5. С. 117–123.

10. Хендерсон П. Неорганическая геохимия. М.: Мир, 1985. 339 с.
11. Шнюков Е.Ф., Шереметьев В.М., Маслаков Н.А. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона. Краснодар, 2005. 184 с.

Literatura

1. Vinokurov S.F., Gottix R.P., Pisoczkiy B.I. Osobennosti raspredeleniya lantanoidov v smolisto-asfaltenovy'x frakciyax — odin iz geoximicheskix kriteriev istochnikov mikroelementov v nefiti // Geoximiya. 2010. № 4. S. 377–389.
2. Grigor'ev N.A. Raspredelenie ximicheskix elementov v verxnej chasti kontinental'noj kory'. Ekaterinburg: UrO RAN, 2009. 382 s.
3. Mel'chakov Yu.L., Kozarenko A.E., Surikov V.T. Geoximicheskij efekt gryazezovogo vulkanizma Bulganakskogo sopochного polya (Kry'm) // X Mezhdunar. shkola «Sovrem. problemy' sostoyaniya i e'volucii taksonov biosfery'», posvyashh. 70-letiu GEOXI RAN (12–15 iulya 2017 g.): tr. biogeoxim. laboratorii GEOXI RAN. T. 26. M., 2017. S. 355–360.
4. Migdisov A.A., Balashov Yu.A., Sharkov I.V. i dr. Rasprostranennost' redkozemel'ny'x elementov v glavny'x litologicheskix tipax porod osadochnogo chexla Russkoj platformy' // Geoximiya. 1994. № 6. S. 789–803.
5. Pupy'shev A.A., Surikov V.T. Mass-spektrometriya s induktivno svyazannoi plazmoj. Obrazovanie ionov. Ekaterinburg: UrO RAN, 2006. 276 s.
6. Savonenkov V.G., Anderson E.B., Shabalaev S.I. Gliny' kak geologicheskaya sreda dlya izolyacii radioaktivnix otkhodov. SPb., 2012. 215 s.
7. Sobisevich A.L., Gorbatikov A.V., Ovsyuchenko A.N. Glubinnoe stroenie gryazezovogo vulkana gory' Karabetovka // DAN (geofizika). 2008. T. 422. № 4. S. 42–546.
8. Surikov V.T. Pnevmaticheskie raspy'liteli s peresekaushhimisya potokami dlya spektrometrii s induktivno svyazannoj plazmoj // Analitika i kontrol'. 2010. T. 14. № 3. S. 108–156.
9. Fedorov Y.N., Maslov A.V., Ronkin Y.L. Sistematika elementov-primesej v produktax izverzhenii ryada gryazevy'x vulkanov Kerchensko-Tamanskoj oblasti (po dannym isp-ms) // Litosfera. 2011. № 5. S. 117–123.
10. Хендерсон П. Неорганическая геохимия. М.: Мир. 1985. 339 с.
11. Шнюков Е.Ф., Шереметьев В.М., Маслаков Н.А. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона. Краснодар, 2005. 184 с.

**A.E. Kozarenko,
Y.L. Melchakov,
V.T. Surikov**

The Lanthanides in the Mud Volcanoes of the Crimea

The article considers gross concentrations and water-soluble forms of lanthanides in the volcanic clay of the mud volcanoes of the Crimea and in the Maikop clays. Elevated concentrations of a number of lanthanides are observed in the volcanic clay. The article gives information of valuation of lanthanides in the volcanic and Maikop clays to their contents in chondrite, clays of the Russian platform, to the upper part of the earth's crust and oil. Mass transfer of elements of lanthanides with volcanic mud in the surrounding landscapes is calculated.

Keywords: mud volcanoes; volcanic clay; Maikop clays; lanthanides; the aqueous extracts.