

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

Роль флюидов в формировании состава химических элементов грязевых вулканов

В статье рассматриваются различные формы концентрации широкого спектра химических элементов в сопочной глине грязевых вулканов Крыма и в майкопских глинах, принимаемых нами за местный фон. Приводится нормирование химических элементов в глинах к базальтам срединно-океанических хребтов, нефти Западной Сибири и верхней части земной коры.

Ключевые слова: сопочная глина грязевых вулканов; майкопские глины; верхняя часть континентальной коры; базальты срединно-океанических хребтов.

Введение

Грязевые вулканы в России находятся в северо-западной части Кавказа, в Крыму, на Сахалине, на дне озера Байкал и в других местах [7, 8]. Образование вулканической глины — сложный процесс. В нем участвуют седиментация, диагенез, созревание рассеянного органического вещества, истирание, дробление горных пород и другие процессы.

Одним из источников процесса дегазации земных недр является грязевой вулканизм. Главным источником вещества в изученных нами грязевых вулканах являются майкопские глины. Другими источниками могут быть нефть, морская вода, минеральные воды и глубинные флюиды. За местный фон нами были взяты в береговых обнажениях майкопские глины вблизи грязевых вулканов в городе Керчь и на значительном удалении в Лисьей бухте.

Нами были изучены грязевые вулканы Булганакского грязевулканического очага, расположенного вблизи города Керчь и подробно описанного [5]. Считается, что корни Керченских грязевых вулканов располагаются на глубине от 5–8 до 25 и более км [8] и др.

Чокракские и булганакские грязи используются в лечебных целях. Предметом нашего исследования стали глины грязевых вулканов Булганак и майкопские глины. Указанные глины обладают высокой сорбционной способностью различных химических элементов и соединений. Наблюдения и отборы образцов глин были выполнены в августе 2016 г.

Методы исследования

Образцы глин отбирались деревянной лопаткой и помещались в полиэтиленовые пакеты. В лаборатории собранные образцы анализировали методом масс-спектрометрии с аргоновой индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) посредством масс-спектрометра ELAN 9000 (PerkinElmer-Sciex, USA-Canada) (ELAN 9000, 2005). Методика определения подробно приводится в работе [4].

Влажные сопочные глины высушивались, далее все пробы истирались в пудру и растворялись в смеси концентрированных кислот: азотной, соляной и плавиковой (ОСЧ) — в соотношении 2 : 2 : 1. Водные вытяжки анализировались теми же методами. В крупных обломках, встречающихся в глинах, химические элементы не определялись. В статье использованы средние арифметические величины концентраций химических элементов.

Результаты исследования

В сопочной грязи и в майкопских глинах были определены валовые концентрации 49 химических элементов. В тех же объектах химические элементы определялись в водных вытяжках. Выявлено, что в майкопских глинах окрестностей Керчи и удаленной от города Лисьей бухты валовые концентрации большинства химических элементов практически одинаковы.

Из рисунка 1 видно, что почти половина химических элементов в сопочной глине и майкопских глинах имеет близкие концентрации. Однако у них есть

и существенное отличие. Валовые концентрации *V, Cr, Ni, Nb, Sb, Te, I, Ba, Er* в сопочной грязи в 2–23,3 раза выше, чем в майкопских глинах, а *Ta* больше на два порядка. Концентрации *Sr, Cd, W, Hg, Pb* в 5–10 раз более низкие.

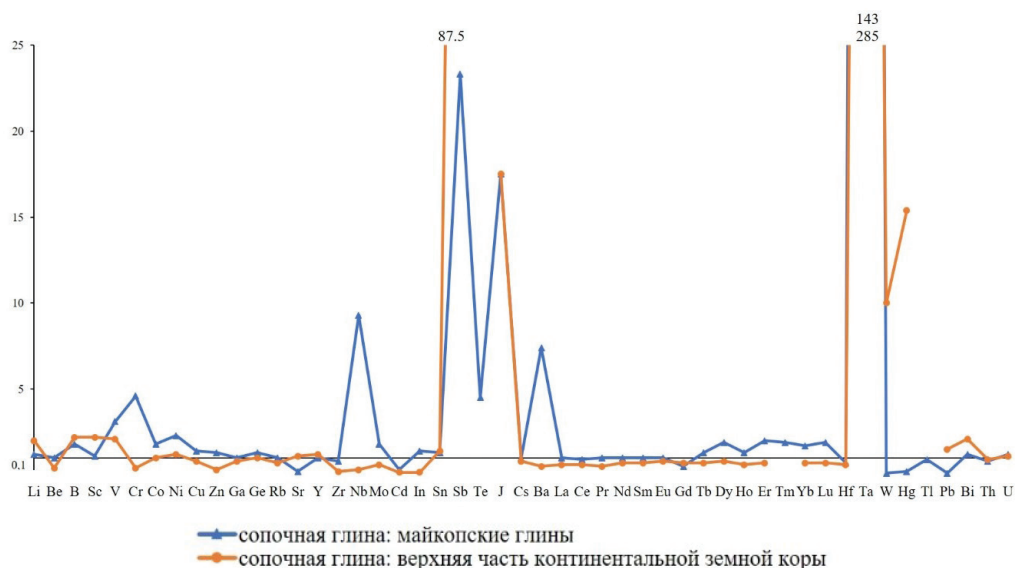


Рис. 1. Валовые содержания химических элементов в сопочной глине, нормированные на их концентрации в майкопских глинах в верхней части континентальной земной коры

Следовательно, по валовым концентрациям большинства изученных химических элементов майкопские глины и глины грязевых вулканов Булганака близки, что указывает на их родство. Отличия показывают на иные источники химических элементов.

Нормирование химических элементов в майкопских глинах на верхнюю часть континентальной земной коры [2] показывает, что концентрации *B, Sb, J, Ta, W, Hg* в 10 и более раз выше, чем в коре (рис. 1). Концентрации *Be, Cr, Cu, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Ba, La, Ce, Pr, Ho, Hf* в 2–10 раз меньше в майкопских глинах. Содержание остальных химических элементов примерно одинаково. Таким образом, по содержанию многих химических элементов отмечается значительное отличие сопочных глин от верхней части континентальной земной коры. Вместе с тем майкопские глины Керченского полуострова и его окрестностей по содержанию большинства химических элементов отличаются от коры в большей степени, чем сопочная глина, что подчеркивает своеобразие последней.

Сравнение валовых концентраций химических элементов сопочных глин и базальтов срединно-океанических хребтов [3], которые по элементарному составу близки к верхней мантии, показывает, что концентрации рубидия, тантала и свинца в сопочной глине в сто и более раз выше, концентрации стронция, лантана, церия, тория и урана в 3,0–57,5 раз выше, а *Y, Zr, Eu, Dy, Er, Tm, Yb, Lu* в 2–5 раз ниже (рис. 2). Сравнение сопочных глин с майкопскими, верхней частью континентальной земной коры и с базальтами показало, что только химический элемент тантал в сотни раз превышает его содержание в сравниваемых объектах.

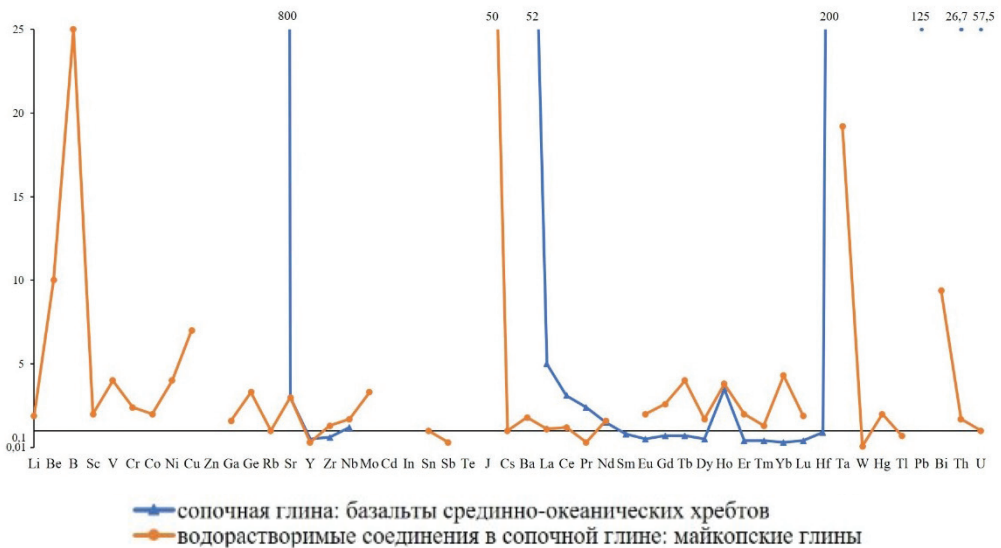


Рис. 2. Концентрация химических элементов в сопочной глине, нормированные на их содержание в некоторых объектах

На рисунке 2 показаны концентрации водорастворимых соединений химических элементов в сопочной глине, нормированные на их содержание в майкопских глинах. Большая часть химических элементов в сопочных глинах превышает их концентрации в водных вытяжках майкопских глин в 1,5–10 раз, а для бора, йода и тантала — более чем в 20 раз. Вместе с тем в водных вытяжках из сопочных глин иттрия, празеодима и вольфрама в 3–10 раз меньше, чем в майкопских глинах.

Таким образом, в сопочных глинах преобладают водорастворимые соединения химических элементов. Нормирование химических элементов в сопочной глине к валовым концентрациям и к водорастворимым соединениям в майкопских глинах показывает большую концентрацию преобладающей

части химических элементов в водной вытяжке. Многие химические элементы в изученных объектах находятся преимущественно в водорастворимых формах.

Сравнение нефти и водных вытяжек показало, что в последней в десятки, сотни и тысячи раз более высокие концентрации большинства химических элементов.

В морской воде Мирового океана по сравнению с сопочной глиной в 1000 и более раз меньше концентрации *Be, Sc, Ti, Y, W*, от 100 до 1000 раз меньше *Cr, Co, Ga, Zr, Nb, In, Sn, Hf, Ta, Hg, Bi, Th*. Вместе с тем в морской воде присутствует больше *Li, B, Zn, Be, Rb, Sr, Mo, U*.

Таким образом, сопочные глины отличаются более высокими концентрациями большинства химических элементов по сравнению с нефтью и морской водой. В сопочных глинах концентрация водорастворимых соединений половины химических элементов в два и более раз выше, чем во вмещающих майкопских глинах. Сравнение же валовых концентраций показало, что содержание примерно трети изученных химических элементов в сопочных глинах более высокое, чем в майкопских. Содержание примерно четверти химических элементов в сопочной глине более высокое, чем в верхней части континентальной земной коры (см. рис. 1 и 2).

Ряд исследователей [8] и др. указывает на то, что глубинные флюиды, питающие грязевые вулканы, в частности Керченско-Таманского поперечного прогиба, находятся за пределами осадочного чехла. Грязевулканические флюиды, поступая из мантии, вероятно, образуют промежуточные скопления в земной коре, вещества которой «разбавляют» элементарный состав глубинных флюидов.

Все грязевые вулканы расположены вдоль тектонических зон и обычно приурочены к глубинным разрывным нарушениям в осадочном чехле [8]. Через глубинные разломы осуществляется связь верхней мантии и глубоких частей земной коры с поверхностью Земли.

Вдоль трещин и разломов с парогазовыми глубинными потоками перемещаются не только глубинные газы, но и ионные парообразные формы практически всех элементов. С газами, поступающими из глубины, выносятся ряд химических элементов — *As, Se, B, Cu, Zn, Fe, Al, Ag, Sn* и др. [5].

К типично «мантийным» элементам [6] относят *Cr, Co, Ni, Cu, Nb* и в меньшей мере *Zr*. Суперглубинные флюиды сложного полиэлементного состава внедряются в верхние слои земной коры, формируя высокое содержание хрома, никеля, платиноидов, золота, РЗЭ, серебра, цинка, ртути, бора, бария,

урана [7]. На Таманском полуострове, согласно [8], проявляются процессы глубинной дегазации Земли. Есть данные [1] и др. о геохимических признаках участия глубинных систем в процессах нефтеобразования. Глубинные флюиды по ослабленным зонам выводят химические элементы в осадочный чехол.

Согласно вышеуказанным источникам, с глубинными флюидами в приповерхностные толщи могут поступать *B, Sc, Cr, Ni, Cu, Zn, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Ba*, редкоземельные химические элементы *Hg, Tl* и *U*. Из перечисленных химических элементов сопочные глины изученных грязевых вулканов обогащены *B, Cr, Ni, Nb, Mo, Ba, Dy, Er* и *Lu*. Тантала очень мало в мантии и нижней части земной коры, но много в гранитных пегматитах. Можно предполагать, что при формировании майкопских глин тантал попал в них из разрушающихся пегматитов. По предварительным данным, требующим дальнейшей проработки, в формировании сопочных глин Булганака принимают участие и глубинные флюиды.

Заключение

Майкопские глины являются геохимической основой для сопочных глин грязевых вулканов Булганака, так как половина изученных химических элементов в них имеет практически равные концентрации. Вместе с тем валовые концентрации *V, Cr, Ni, Nb, Sb, Te, I, Ba, Er* в сопочной грязи в 2–23,3 раза выше, чем в майкопских глинах, а *Ta* больше на два порядка. Концентрации *Sr, Cd, W, Hg, Pb* в 5–10 раз более низкие.

По концентрациям многих химических элементов отмечается значительное отличие сопочных глин от верхней части континентальной земной коры. Вместе с тем майкопские глины Керченского полуострова и его окрестностей по содержанию большинства химических элементов отличаются от коры в большей степени, чем сопочная глина.

В сопочных глинах концентрации рублидия, тантала и свинца в сто и более раз выше, стронция, лантана, церия, тория и урана в 3,0–57,5 раз выше, а *Y, Zr, Eu, Dy, Er, Tm, Yb, Lu* в 2–5 раз ниже, чем в базальтах срединно-океанических хребтов, близких по составу к верхней мантии.

В сопочных глинах преобладают водорастворимые соединения химических элементов. В водной вытяжке из сопочных глин больше, чем в майкопских в 10 и более раз бериллия, бора, йода и тантала, в 2–9,4 раза больше *Sc, V,*

Cr, Co, Ni, Ge, Sr, Mo, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Yb, Hg, Bi. Меньше только иттрия, сурьмы, празеодима, вольфрама и таллия.

Нормирование химических элементов в сопочной глине к валовым концентрациям и к водорастворимым соединениям в майкопских глинах показывает большую концентрацию преобладающей части химических элементов в сопочной глине. Многие химические элементы в изученных объектах находятся преимущественно в водорастворимых формах.

Сопочные глины грязевых вулканов обогащены «мантийными» химическими элементами *B, Cr, Ni, Nb, Mo, Ba, Dy, Er* и *Lu*. Флюиды верхней мантии и нижней части земной коры, проникая вверх, обогащаются ее химическими элементами, а затем приносят все это в майкопские глины — основной поставщик химических элементов в грязевые вулканы Крыма. В глинах преобладает монтмориллонт — сорбент, поглощающий химические элементы. Попутно часть химических элементов попадает в майкопские глины из нефти, подземных и захороненных морских вод. Так формируется неповторимый состав сопочной глины.

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. *Иванов А.В.* Внутриконтинентальный базальтовый магматизм (на примере мезозоя и кайнозоя Сибири): автореф. дис. ... д-ра геолого-минералогических наук. Иркутск, 2011. 31 с.
4. *Козаренко А.Е., Мельчаков Ю.Л., Суриков В.Т.* Лантаноиды в грязевых вулканах Крыма // *Вестник МГПУ. Серия: «Естественные науки»*. 2019. № 1 (33). С. 45–53.
5. *Оленченко В.В., Шнюков Е.Ф., Гаськова О.Л.* и др. Динамика извержения грязевого вулкана на примере сопки Андрусова (Булганакский грязевулканический очаг, Керченский полуостров) // *ДАН*. 2015. Т. 464. № 2. С. 214–219.
6. *Летников Ф.А., Заечковский Н.А., Летникова А.Ф.* К вопросу о геохимической специализации глубинных высокоуглеродистых систем // *Доклады РАН*. 2010. Т. 433. № 3. С. 374–377.
7. *Холодов В.Н.* Грязевые вулканы: распространение и генезис // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2012. № 4. С. 5–27.
8. *Шнюков Е.Ф., Лукин Ф.Е.* О самородных элементах в различных геотектонических зонах Крыма и сопредельных регионов // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2011. № 2. С. 5–30.

Literatura

1. *Vinokurov S.F., Gottix R.P., Pisoczkiy B.I.* Osobennosti raspredeleniya lantanoidov v smolisto-asfal'tenovy`x frakciyax — odin iz geoximicheskix kriteriev istochnikov mikroelementov v nefi // *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. *Ivanov A. V.* Vnutrikontinental'ny`j bazal'tovy`j magmatizm (na primere mezozoya i kajnozoya Sibiri): avtorefiy dis. ... d-ra geologo-mineralogicheskix nauk. Irkutsk, 2011. 31 s.
4. *Kozarenko A.E., Mel`chakov Yu.L., Surikov V.T.* Lantanoidy` v gryazevy`x vulkanax Kry`ma // *Vestnik MGPU. Seriya: «Estestvenny`e nauki»*. 2019. № 1 (33). S. 45–53.
5. *Olenchenko V.V., Shnyukov E.F., Gas`kova O.L.* i dr. Dinamika izverzheniya gryazevogo vulkana na primere sopki Andrusova (Bulganakskij gryazevulkanicheskij ochag, Kerchenskij poluostrov) // *DAN*. 2015. T. 464. № 2. S. 214–219.
6. *Letnikov F.A., Zaechkovskij N.A., Letnikova A.F.* K voprosu o geoximicheskoy specializacii glubinny`x vy`sokouglerodisty`x sistem // *Doklady` RAN*. 2010. T. 433. № 3. S. 374–377.
7. *Xolodov V.N.* Gryazevy`e vulkany`: rasprostranenie i genезis // *Geologiya i polezny`e iskopaemy`e Mirovogo okeana*. 2012. № 4. S. 5–27.
8. *Shnyukov E.F., Lukin F.E.* O samorodny`x elementax v razlichny`x geoformacijax Kry`ma i sopredel'ny`x regionov // *Geologiya i polezny`e iskopaemy`e Mirovogo okeana*. 2011. № 2. S. 5–30.

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

The Role of Fluids in the Formation of Chemical Elements of Mud Volcanoes

The article deals with various forms of concentration of a wide range of chemical elements in the clay of the Crimean mud volcanoes and Maikop clays, which we take for the local background. Rationing of chemical elements in clays to basalts of mid-ocean ridges, oil of Western Siberia and the upper part of the earth's crust is given.

Keywords: hill clay of mud volcanoes; Maikop clay; upper part of continental crust; basalts of mid-ocean ridges.