

УДК 550.4:551.21(470.7)

DOI 10.25688/2076-9091.2020.37.1.8

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

Геохимическая специфика грязевых вулканов Крыма

В статье рассматриваются содержания широкого спектра химических элементов в сопочной глине грязевых вулканов Крыма. Сравняются их концентрации с содержанием этих же химических элементов в майкопских глинах, верхней части земной коры, сланцах + глинах и почвах.

Ключевые слова: сопочная глина грязевых вулканов; макро- и микроэлементы; майкопские глины; верхняя часть континентальной коры; сланцы + глины.

Введение

География грязевых вулканов и их распространение описаны в целом ряде источников [7, 8]. Основная часть грязевых вулканов в нашей стране расположена на Таманском и Керченском полуостровах и в других местах. Глины грязевых вулканов формируются преимущественно из местных глин при участии нефти, морских и минеральных вод, глубинных флюидов. Процесс преобразования местных глин, в данном случае майкопских, сложный и длительный.

Грязевым вулканам посвятили свои работы выдающиеся ученые Г. В. Абих, Н. И. Андрусов, И. В. Мушкетов, В. И. Вернадский, А. Д. Архангельский, И. М. Губкин, В. В. Белоусов, Н. С. Шатский, А. Б. Ронов, П. Н. Кропоткин, В. Е. Хаин, А. И. Косыгин, Е. Ф. Шнюков и др. [7].

Грязевые вулканы обычно группируются в грязевулканические провинции. Наиболее крупные из них находятся в юго-восточной и северо-западной частях Кавказа.

Сопочная глина содержит включения различных горных пород, вместе с которыми называется сопочной брекчией, насыщенной газами и водой, свободно истекающей на поверхность, либо извергающейся в виде взрывов.

Объектами исследования являются грязевые вулканы Булганака (площадь 4 км²) Керченско-Таманской грязевулканической провинции (фото 1). Газообразные продукты представлены преимущественно метаном и углекислым газом.



Фото 1. Центральная часть Булганакского сопочного поля. Фото А. Е. Козаренко

Есть данные, что корни Керченских грязевых вулканов (фото 2) располагаются на глубине более 25 км [6, 8]. Сопочная брекчия состоит преимущественно из майкопских глин, мощность которых на Керченском полуострове составляет несколько километров [8, 9 и др.] и разнообразных доолигоценых горных пород, включая меловые, и, возможно, более древние горные породы.



Фото 2. Грязевой вулкан Булганака. Фото А. Е. Козаренко

Предметом нашего исследования являются глины грязевых вулканов. Глины обладают высокой сорбционной способностью, что благоприятствует накоплению в них различных химических элементов и соединений. Эти глины на 70 % состоят из монтмориллонита, на 20 % — из каолинита, а остальная часть приходится на долю других минералов. Отбор проб сопочной глины

производился в августе 2016 года. Отбору предшествовал длительный период (не менее 2 месяцев) сухой погоды.

Методы исследования

Собранные образцы сопочных и майкопских глин анализировали методом масс-спектрометрии с аргоновой индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) посредством масс-спектрометра ELAN 9000 (PerkinElmer-Sciex, USA-Canada) (ELAN 9000, 2005). Методика проведения анализов собранного материала подробно описана в [5].

Результаты исследования

В сопочной глине и в майкопских глинах были определены валовые концентрации и содержания водорастворимых форм соединений 70 химических элементов. Из них 7 главных — *Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Ti*, и 63 рассеянных, согласно подходу В. В. Добровольского [3]. Рассеянные элементы не выступают в качестве главных ни в наружных оболочках Земли, ни в массе живого вещества; их концентрация обычно меньше 0,1 %.

Абсолютные валовые концентрации главных химических элементов в сопочной глине колеблются от 0,113 % у марганца до 6,25 % у алюминия. У остальных химических элементов следующее распределение: 0,1–0,01 % — тантал; 0,01–0,001 % — литий, бор, фосфор, хром, барий и торий; 0,001–0,0001 % — *Be, Sc, V, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Sb, I, La, Ce, Pr, Nd, W, Hg, Pb, Bi*; 0,0001–0,00001 % — *Ge, Nb, Mo, Sn, Cs, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Hf, U*; 0,00001–0,000001 % — кадмий, индий, таллий, тербий, гольмий, тулий, лютеций; меньше чувствительности определения — мышьяк, селен, бром, рутений, родий, серебро, рений, осмий, иридий, платина и золото.

Нормирование сопочной глины к майкопским глинам показало близкие концентрации следующих химических элементов: *Li, Be, Mg, Al, K, Sc, Ti, Zn, Ga, Ge, Rb, Y, Zr, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Hf, Tl, Bi, Th, U* (рис. 1). Если учесть, что из 70 определяемых химических элементов содержание двенадцати ниже чувствительности определения, то валовые концентрации почти половины оставшихся в сопочной и майкопских глинах практически равны. Данное обстоятельство указывает на существенное влияние майкопских глин на геохимическую специфику сопочной глины грязевых вулканов Булганака.

Вместе с тем в сопочной глине в 2–3 раза меньше, чем в майкопских глинах стронция, гадолиния, вольфрама, ртути и свинца. В сопочной глине в 2–9 раз больше *B, P, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, Ba, Dy, Er, Tm, Lu*, в 10–100 раз больше сурьмы и йода, и более чем в сто раз больше тантала.

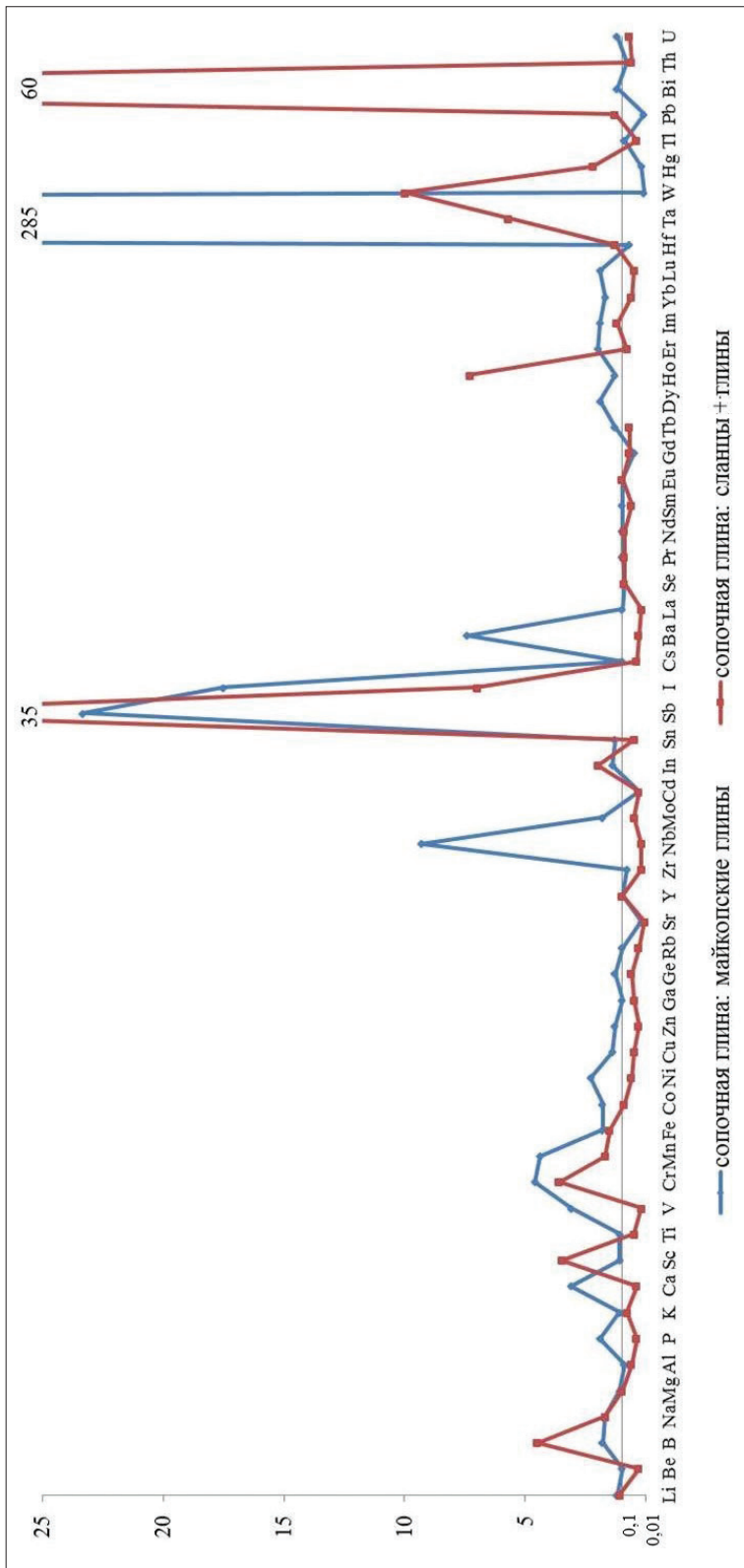


Рис. 1. Валовые концентрации химических элементов в солопочной глине, нормированные на их содержание в майкопских глинах и сланцах + глинах

Все это указывает на иные источники поступления в сопочную глину тех химических элементов, концентрация которых в 2 и более раз выше, чем в майкопских глинах.

Нормирование сопочной глины на сланцы + глины (по Х. Турекян, К. Ведеони, цит. по: [1]) (см. рис. 1) показало, что в данных объектах содержится примерно равное количество валовых концентраций *Li, Mg, K, Co, Y, Ce, Pr, Nd, Eu, Er, Tm, Hf* и *Pb*, что в значительной степени отличается от нормирования по майкопским глинам, то есть сопочная глина геохимически ближе к последним. В сопочной глине в 2–3 раза меньше, чем в сланцах + глинах *Be, Al, P, Ti, Ni, Cu, Ge, Rb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Sm, Yb, Lu, Tl, Th, U*. Стронция в сопочной глине меньше, чем в сланцах + глинах, в сто раз и в 10 раз меньше ванадия, циркония, ниобия и лантана, то есть сопочная глина в несколько раз обеднена почти тридцатью перечисленными химическими элементами, то есть половиной определенных химических элементов. С другой стороны, в сопочной глине в 2–9 раз больше бора, скандия, хрома, йода, гольмия, тантала, ртути и более чем в 10 раз больше олова, вольфрама и висмута.

Нормирование сопочной глины к верхней части континентальной земной коры [2] выявило следующие особенности. В обоих объектах содержится примерно равное количество валовых концентраций химических элементов: *Al, K, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, Sr, Y, Cs, Eu, Dy, Th* и *U*. В сопочной глине меньше в 2–3 раза *Be, Na, Mg, P, Ca, Ti, Cr, Zn, Rb, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tm, Ho, Er, Yb, Lu, Hf*. Следует отметить, что в эту группу попадают почти все редкоземельные химические элементы. Такая закономерность, за исключением гадолиния, характерна и для майкопских глин (рис. 2).

С другой стороны, в сопочной глине в 2–9 раз больше, чем в верхней части континентальной земной коры, лития, скандия, хрома, индия, йода и висмута, в 10–100 раз больше бора, олова, вольфрама и ртути, в 143 раза больше тантала.

Сравнение сопочной глины и почв (рис. 2) выяснило иную геохимическую специфику. Как известно, почвы обогащены органическим веществом, с которым связаны многие химические элементы. В сопочной глине также присутствует органическое вещество, унаследованное от нефтематеринских майкопских глин. Так, в сопочной глине в сто раз меньше, чем в почвах, калия, в 2–3 раза меньше *P, Ca, Ti, V, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Ba, La, Hf*. В сопочной глине и почвах отмечены примерно равные концентрации валовых содержаний *Na, Mg, Al, Mn, Fe, Cu, Cd, Cs, Ce, Th, U*. В почвах в 2–9 раз меньше лития, скандия, кобальта, таллия и висмута, в 10–99 раз меньше бора, сурьмы, вольфрама, ртути, свинца и в сто раз меньше тантала. Майкопские глины, являющиеся основой сопочной глины в Крыму, нормированные на верхнюю часть континентальной земной коры, показаны на рисунке 3.

Концентрации большинства химических элементов в майкопских глинах ниже в 2–3 раза, чем в верхней части континентальной земной коры: *Be, Na,*

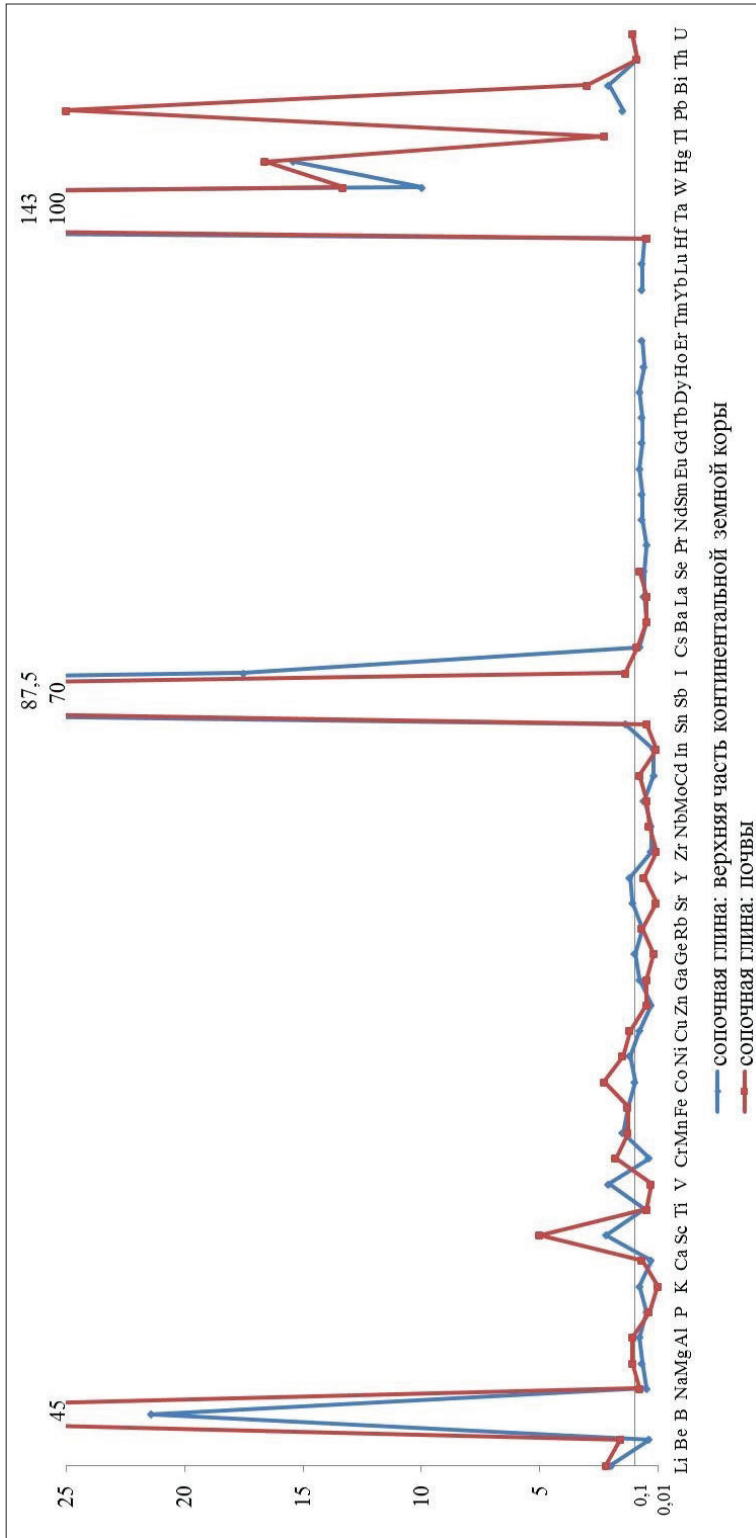


Рис. 2. Валовые концентрации химических элементов в сопочной глине, нормированные на их содержание в верхней части континентальной земной коры и в почвах

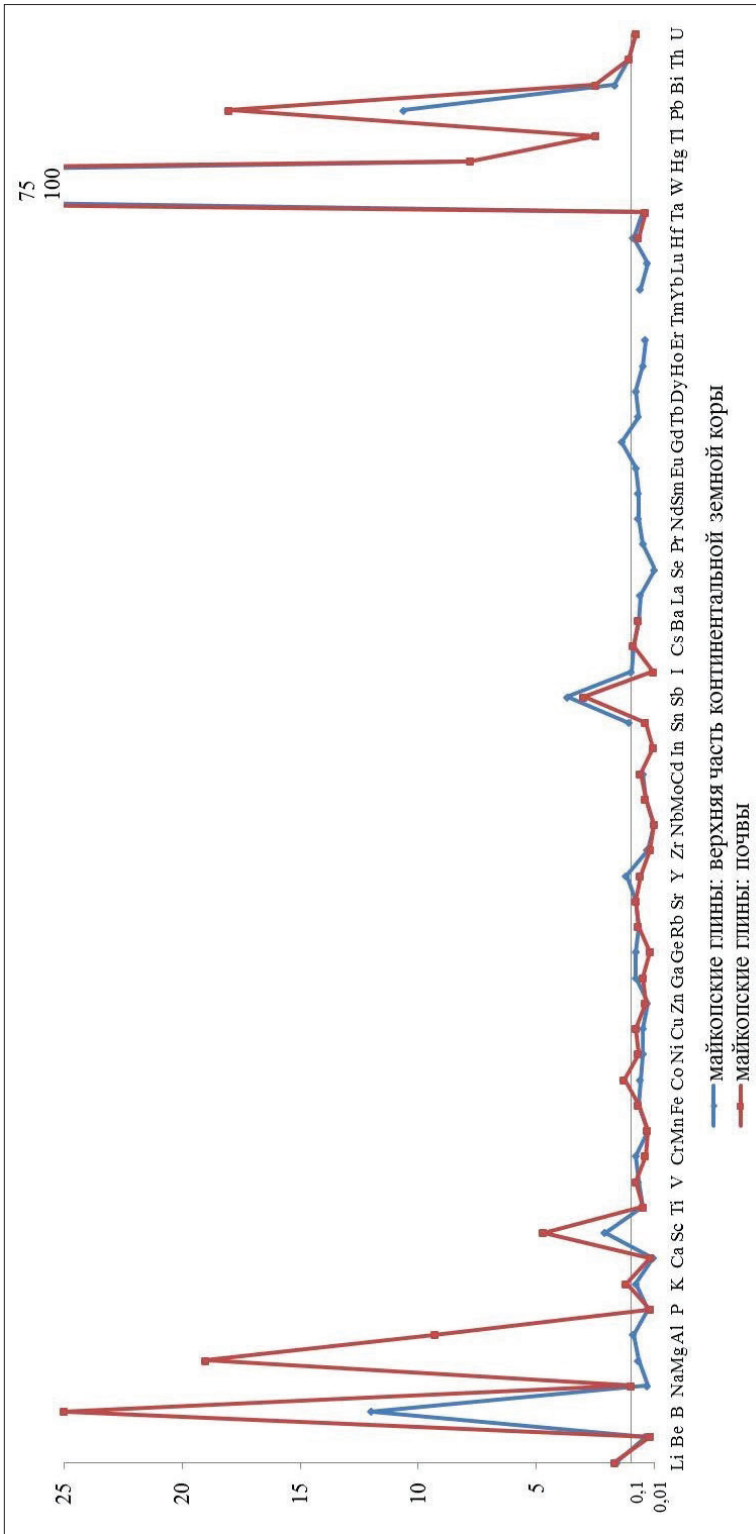


Рис. 3. Валовые концентрации химических элементов в майкопских глинах, нормированные на их содержание в верхней части континентальной земной коры и в почвах

Mg, P, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Mo, Cd, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Ho, Er, Yb, Lu, Ta; меньше в 10 раз кальция и ниобия. Равные количества отмечены для *Al, K, Ga, Ge, Y, Zr, Sn, Cs, Eu, Dy, Hf, Th* и *U*. В майкопских глинах в 2–9 раз больше, чем в верхней части континентальной земной коры, скандия, олова, ртути и в 10 и более раз — бора, вольфрама и свинца.

Сравним майкопские глины с почвами (рис. 3). Равные количества химических элементов в этих объектах отмечены для *Na, K, VCo, Cu, Cs, Eu, Dy, Hf, Th*. Майкопские глины больше обогащены в 2–9 раз магнием, алюминием, скандием, оловом, ртутью и таллием; в 18 раз — свинцом, в 25 раз — бором и в 100 раз — вольфрамом. Обеднены майкопские глины в сравнении с почвами в 2–3 раза *Be, P, Ca, Ti, Cr, Mn, Zn, Ga, Ge, Y, Zr, Mo, Cd, Sn, Ta* и в 10 и более раз — ниобием, индием и йодом.

Учитывая возможное влияние глубоко залегающих мезозойских и палеозойских горных пород, мы нормировали сопочную глину на основные горные породы, так как вулканы дают преимущественно базальты и близкие к ним горные породы. Вулканический пепел имеет тот же состав. В сопочной глине и в основных горных породах оказались практически равные валовые концентрации следующих химических элементов: *Be, Sc, Ti, Mn, Ga, Ge, Ba, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb*. В сопочной глине меньше в 2–3 раза *Na, Mg, Al, P, Ca, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, In, Ho, Lu, Th*, меньше в 10 раз тербия и стронция. Сопочная глина содержит в 2–9 раз больше основных горных пород — калия, хрома, свинца, олова, цезия, вольфрама и таллия; в 10 и более раз — лития, бора, сурьмы, йода, тантала, ртути и висмута.

Ряд химических элементов в водных вытяжках из сопочной глины находятся преимущественно в водорастворимой форме (50 % и более). Это *Be, Mo, W, V, In, Ge, Cs, Ba, Ca, Ga, Lu, Na, Co* и *P*. В майкопских глинах доля водорастворимых соединений химических элементов в процентах от валовых концентраций более низкая. При нормировании водорастворимых соединений в сопочной глине на их концентрации в майкопских глинах установлены примерно равные содержания рубидия, циркония, олова, цезия, лантана, церия, тулия, тантала и таллия. В сопочной глине в три раза меньше иттрия сурьмы и празеодима, в 2–9 раз больше *Li, Na, Mg, Al, P, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Sr, Mo, In, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, W, Hg, Bi, Th, U*, в 10 и более раз больше бора, бериллия и йода (рис. 6).

Нормирование водорастворимых соединений химических элементов в сопочной глине к нефти Западной Сибири [4] показало следующие результаты (см. рис. 4). В нефти в 200–300 раз больше ванадия, меди, индия, олова, таллия и урана; в 10–50 раз больше скандия, хрома никеля и молибдена; в 2–5 раз больше натрия, железа и галлия. Отмечены примерно равные количества титана, кобальта, рубидия, иттрия, циркония, и бария. В водной вытяжке из сопочной глины в 2–9 раз больше *Mg, Mn, Y, Nb, Sb, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Lu* и в десять и более раз выше, чем в нефти, алюминия, вольфрама,

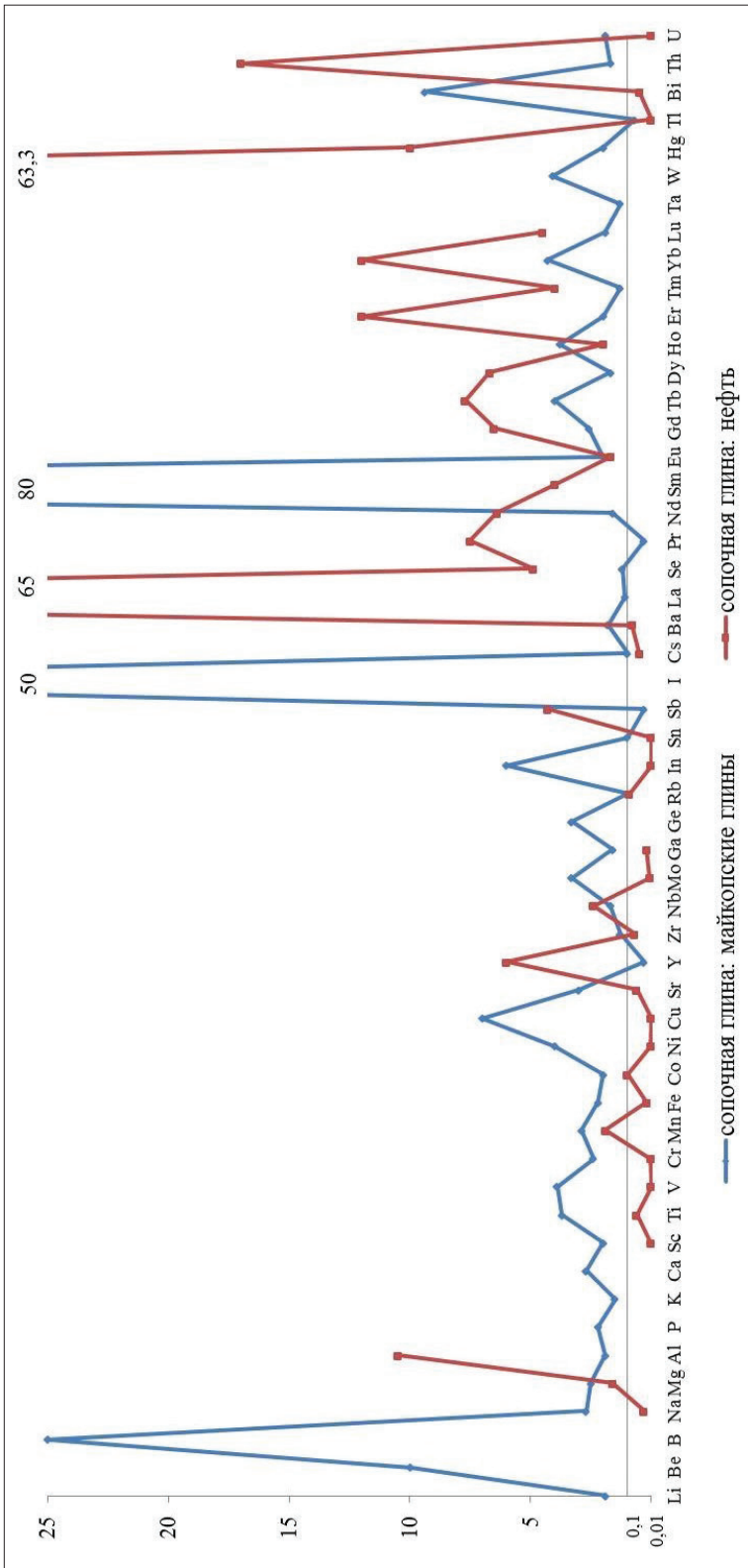


Рис. 4. Водорастворимые концентрации химических элементов, нормированные на майкопские глины и нефти

ртути, тория, лантана, эрбия и иттербия. Почти все редкоземельные химические элементы в водной вытяжке из сопочных глин содержатся в более высоких концентрациях. Ранее, сравнивая водорастворимые соединения с нефтью Татарстана, мы отмечали несколько иную закономерность [5].

Сравнение содержания водорастворимых форм химических элементов из сопочной глины с морской водой (по П. Хендерсону, с дополнениями А. И. Перельмана — цит. по: [1]) показало, что в водной вытяжке из сопочной глины в десятки, сотни тысяч и миллионы раз выше концентрация большинства химических элементов. Например, железа в морской воде в семь миллионов раз меньше, чем в водной вытяжке из сопочной глины. Однако натрия в морской воде оказалось больше почти в три раза. В водной вытяжке больше, чем в морской воде, в 2 раза лития и стронция, в 4 раза — магния, калия, кальция, а бора — в 20 и более раз. Таким образом, морская вода и вода сопочной глины существенно различаются по концентрациям химических элементов.

Выводы

В сопочной и майкопских глинах валовые концентрации почти половины изученных химических элементов практически равны, что указывает на существенное влияние последних на геохимическую специфику сопочных глин грязевых вулканов. В сопочной глине в 2–9 раз больше *B, P, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, Ba, Dy, Er, Tm, Lu*, в 10–100 раз больше сурьмы и йода, и более чем в сто раз больше тантала. Все это указывает на иные источники поступления в сопочную глину тех химических элементов, концентрация которых в 2 и более раз выше, чем в майкопских глинах.

В сопочной глине и сланцах + глинах содержится примерно равное количество валовых концентраций *Li, Mg, K, Co, Y, Ce, Pr, Nd, Eu, Er, Tm, Hf* и *Pb*, при этом только магний, калий, иттрий, церий, празеодим, неодим, европий и гафний содержатся в равных количествах в сопочной глине, в майкопских глинах и сланцах + глинах. Сланцы + глины по сравнению с сопочной глиной в 2–3 раза больше обогащены *Be, Al, P, Ti, Ni, Cu, Ge, Rb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Sm, Yb, Lu, Tl, Th, U*; в сто раз — стронцием и в 10 раз — ванадием, цирконием, ниобием и лантаном.

В сопочной глине и в верхней части континентальной земной коры содержится примерно равное количество валовых концентраций *Al, K, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, Sr, Y, Cs, Eu, Dy, Th* и *U*. В сопочной глине в 2–3 раза меньше *Be, Na, Mg, P, Ca, Ti, Cr, Zn, Rb, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tm, Ho, Er, Yb, Lu, Hf*, т. е. почти половина химических элементов. Бедность сопочной глины многими химическими элементами объясняется в первую очередь недостаточным их содержанием в майкопских глинах. Вместе с тем в сопочной глине в 2–9 раз больше, чем в верхней части континентальной

земной коры лития, скандия, хрома, индия, йода и висмута, в 10–100 раз больше бора, олова, вольфрама и ртути, в 143 раза больше тантала.

В сопочной глине и почвах отмечены примерно равные концентрации валовых содержаний *Na, Mg, Al, Mn, Fe, Cu, Cd, Cs, Ce, Th, U*. Калия в сто раз, а *P, Ca, Ti, V, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Ba, La, Hf* в 2–3 раза меньше, чем в почвах.

В почвах в 2–9 раз меньше лития, скандия, кобальта, таллия и висмута, в 10–99 раз меньше бора, сурьмы, вольфрама, ртути, свинца и в сто раз меньше тантала.

В сопочной глине и в основных горных породах содержатся примерно равные валовые концентрации *Be, Sc, Ti, Mn, Ga, Ge, Ba, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb*. В сопочной глине меньше в 2–3 раза *Na, Mg, Al, P, Ca, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, In, Ho, Lu, Th*, меньше в 10 раз тербия и стронция. Сопочная глина содержит в 2–9 раз больше основных горных пород — калия, хрома, свинца, олова, цезия, вольфрама и таллия; в 10 и более раз — лития, бора, сурьмы, йода, тантала, ртути и висмута.

В водных вытяжках из сопочной глины преобладают водорастворимые формы *Be, Mo, W, V, In, Ge, Cs, Ba, Ca, Ga, Lu, Na, Co* и *P*. Большинство водорастворимых форм химических элементов в сопочной глине превышает такие в майкопских глинах в несколько раз.

В нефти Западной Сибири в 200–300 раз больше ванадия, меди, индия, олова, таллия и урана; в 10–50 раз больше скандия, хрома никеля и молибдена; в 2–5 раз больше натрия, железа и галлия. Отмечены примерно равные количества титана, кобальта, рублидия, иттрия, циркония, и бария. В водной вытяжке из сопочной глины в 2–9 раз больше *Mg, Mn, Y, Nb, Sb, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Lu* и в десять и более раз выше, чем в нефти алюминия, вольфрама, ртути, тория, лантана, эрбия и иттербия. Почти все редкоземельные химические элементы в водной вытяжке из сопочных глин содержатся в более высоких концентрациях.

В водной вытяжке из сопочной глины в десятки, сотни тысяч и миллионы раз выше концентрация большинства химических элементов по сравнению с морской водой. Натрия в морской воде больше почти в три раза. В водной вытяжке больше, чем в морской воде, в 2 раза лития и стронция, в 4 раза — магния, калия, кальция и в 20 и более раз бора. Морская вода и вода сопочной глины существенно различаются по концентрациям химических элементов.

Сопочные глины при нормировании на различные объекты существенно обогащены танталом, отчасти хромом, ниобием, барием, бором. Причины этого, возможно, связаны с глубоко залегающими горными породами мезозоя и палеозоя. Высокие концентрации вольфрама, ртути и лития объясняются их высоким содержанием в майкопских глинах.

Литература

1. Алексеев В. А. Экологическая геохимия. М.: Логос, 2000. 627 с.
2. Григорьев Н. А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 382 с.
3. Добровольский В. В. География микроэлементов: глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. 272 с.
4. Ерохин Ю. В., Ронкин Ю. Л., Федоров Ю. Н. Неорганическая геохимия нефти Западной Сибири // ДАН. 2007. Т. 414. № 3. С. 385–388.
5. Козаренко А. Е., Мельчаков Ю. Л., Суриков В. Т. Лантаноиды в грязевых вулканах Крыма // Вестник МГПУ. Сер. «Естественные науки». 2019. № 1 (33). С. 45–53.
6. Собисевич А. Л., Горбатилов А. В., Овсяченко А. Н. Глубинное строение грязевого вулкана горы Карабетовка // ДАН (геофизика). 2008. Т. 422. № 4. С. 542–546.
7. Холодов В. Н. Грязевые вулканы: распространение и генезис // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2012. № 4. С. 5–27
8. Шнюков Е. Ф., Шереметьев В. М., Маслаков Н. А. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона. Краснодар, 2005. 184 с.
9. Юдин В. В. Геодинамика Крыма. Симферополь: ДИАЙПИ, 2011. 336 с.

Literatura

1. Alekseenko V. A. E'kologicheskaya geokhimiya. M.: Logos, 2000. 627 s.
2. Grigor'ev N. A. Raspredelenie ximicheskix e'lementov v verxnej chasti kontinental'noj kory'. Ekaterinburg: UrO RAN, 2009. 382 s.
3. Dobvol'skij V. V. Geografiya mikroelementov: global'noe rasseyanie. M.: My'sl', 1983. 272 s.
4. Eroxin Yu. V., Ronkin Yu. L., Fedorov Yu. N. Neorganicheskaya geokhimiya nefi Zapadnoj Sibiri // DAN. 2007. T. 414. № 3. S. 385–388.
5. Kozarenko A. E., Mel'chakov Yu. L., Surikov V. T. Lantanoidy` v gryazevy`x vulkanax Kry`ma // Vestnik MGPU. Ser. «Estestvenny`e nauki». 2019. № 1 (33). S. 45–53.
6. Sobisevich A. L., Gorbatikov A. V., Ovsyuchenko A. N. Glubinnoe stroenie gryazevogo vulkana gory` Karabetovka // DAN (geofizika). 2008. T. 422. № 4. S. 542–546.
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., Sheremet`ev V. M., Maslakov N. A. i dr. Gryazevy`e vulkany` Kerchensko-Tamanskogo regiona. Krasnodar, 2005. 184 s.
9. Yudin V. V. Geodinamika Kry`ma. Simferopol`: DIAJPI, 2011. 336 s.

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

Geochemical Specificity of Mud Volcanoes in Crimea

The article deals with the contents of a wide range of chemical elements in the mud clay of mud volcanoes of the Crimea. Their concentrations are compared with the content of the same chemical elements in Maikop clays, the upper part of the earth's crust, shale + clays and soils.

Keywords: hill clay of mud volcanoes; macro- and microelements; Maikop clays; upper part of continental crust; shale + clay.