

СЕЗОННІ МІНЕРАЛИ БУЛГАНАЦЬКОГО Й ТАРХАНСЬКОГО ГРЯЗЬОВИХ ВУЛКАНІВ НА КЕРЧЕНСЬКОМУ ПІВОСТРОВІ

Наведено нові дані про новоутворені сезонні мінерали Булганацького й Тарханського грязьових вулканів, розглянуто їх оптичні та морфологічні властивості, зроблено висновки щодо їх генезису.

Постановка проблеми. Грязьові вулкани є специфічними потужними об'єктами мінералоутворення. У складі продуктів їх діяльності встановлено численні гідротермальні й екзогенні мінерали. Враховуючи довгочасність (понад 25 млн. р.) та глибинність кореневої системи (понад 10 км) грязьових вулканів Керченського півострова, можна прослідкувати їх еволюцію, а також оцінити загальну направленість геологічних процесів в Азово-Чорноморському регіоні. В цьому аспекті особливого значення набуває вивчення новоутворених і сезонних мінералів, які відображають вікову динаміку та хімізм сопкових вод. Ці дослідження також значно розширюють список мінералів, що утворились у перехідних між гідротермальними й екзогенними зонами мінералоутворення.

Аналіз попередніх досліджень та раніше невирішені задачі. В продуктах Булганацького й Чокрацького грязьових вулканів в попередніх роботах [2-7] наводяться чисельні мінерали класу боратів, сульфатів і хлоридів. Проте наявність деяких з них є гіпотетичною і потребує ревізії. Це насамперед стосується мінералів, які були спрогнозовані або встановлені лише дифрактометричним аналізом ще на початку 20-го сторіччя і дотепер не мають інших характеристик. Це ускладнює не тільки діагностику новоутворених мінералів при використанні інших ознак, а й не дає можливості робити висновки про їх генезис і послідовність утворення.

Методика досліджень. Виконані польове, мікроскопічне та рентгеноструктурне дослідження, проведено експеримент з розчинення та кристалізації природних агрегатів.

Виклад основного матеріалу та результати досліджень. Тарханський, Мало-Тарханський і Булганацький грязьові вулкани розташовані у північно-східній частині Керченського півострова (рис. 1).

Вулкани зародилися за чокрацького часу (ранній неоген) і діють дотепер. Матеріалом для сопок є інтенсивно дислокована потужна глиниста товща майкопської серії. У минулому відмічалось декілька періодів їх активізації [1]. Найбільші з них пов'язані з караганським і середньосарматським часом. Про їх активність свідчать величезна площа та потужність

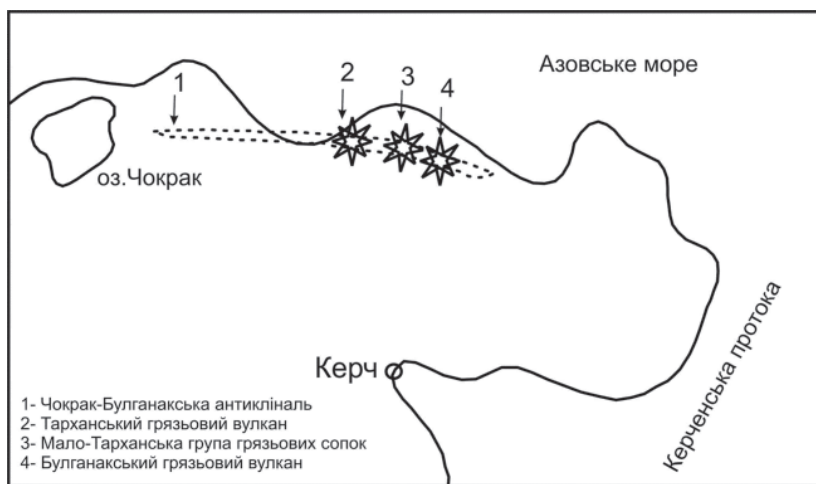
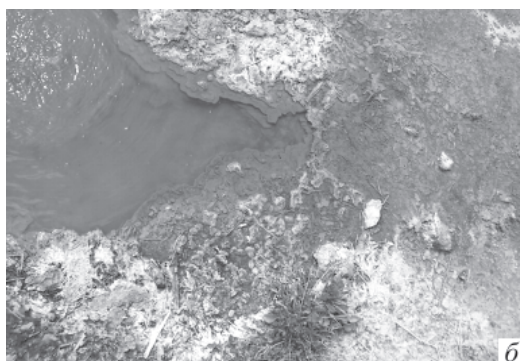


Рис. 1 Схема розташування грязьових вулканів

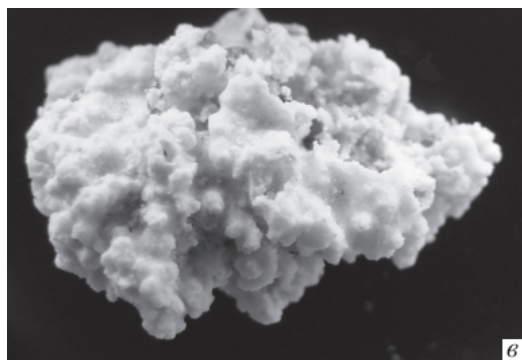
викопних сопоквидкладів, утворення компенсаційних вдавнених синкліналей кальдерного типу. Останні набули особливого розвитку в Тарханському і Булганацькому грязьових вулканах, вони чітко фіксуються на місцевості негативними формами рельєфу. За останні 100 років на Булганацько-



а



б



в

Рис. 2. Виділення полімінеральних утворень з водних джерел грязьових вулканів: а — сопка Ольденбурзького; б — тривертинове джерело; в — фрагмент полімінеральних новоутворень

му грязьовому вулкані зафіксовані активні виверження в 1923, 1926, 1986, 2001 рр. [1, 7]. Нині грязьові вулкани перебувають у газо-грифонній стадії, виділяючи на поверхню воду, газ і рідку грязь.

Матеріал для досліджень відбирався влітку (липень 2007 р.) із продуктів діючих сопок Булганацького (сопки Ольденбурзького, Центральне Озеро), Мало-Тарханського (сопка Трубецького) і Тарханського вулканів

(травертинові джерела). Це білі, сіро-білі, інколи з буро-жовтим відтінком кірково-натічні утворення, короліти, які вкривають поверхню ґрунту навколо сопок на відстані 2-3 м від грязьових джерел (див. рис. 2). Їх товщина сягає 10 мм. Поверхня цих утворень горбаста, ніздрювата, інколи пухка.

Нашими дослідженнями в кіркових утвореннях встановлені: галіт, бура, тинкалконіт, трона, гіпс, астраханіт, сандерит, нітратин.

Галіт — NaCl . Встановлений на всіх діючих сопках Булганацького, Тарханського і Мало-Тарханського вулканів. Галіт у складі полімінеральних новоутворень присутній у вигляді поодиноких безбарвних, водянопрозорих волокнистих агрегатів розміром 0,2-0,8 мм і тонкодисперсних мучнистих виділень (рис. 3 а).

Характерні лінії галіту на рентгенограмах вказані в табл. Показник заломлення волокнистих агрегатів мінералу з усіх точок спостереження приблизно однаковий і відповідає теоретичному значенню ($N-1,544$). Після розчинення полімінеральних утворень у дистильованій воді при $t^{\circ}\text{C}=20$ з загальної маси через декілька хвилин починають кристалізуватися таблитчастого обрису, прозорі, добре ограновані кристали галіту кубічного габітусу. Більшість кристалів виявляє чітку зональну будову. Зони паралельні граням гексаедра. Розмір новоутворених індивідів при одноразовій кристалізації становить 0,2-0,3 мм (рис. 3 б).

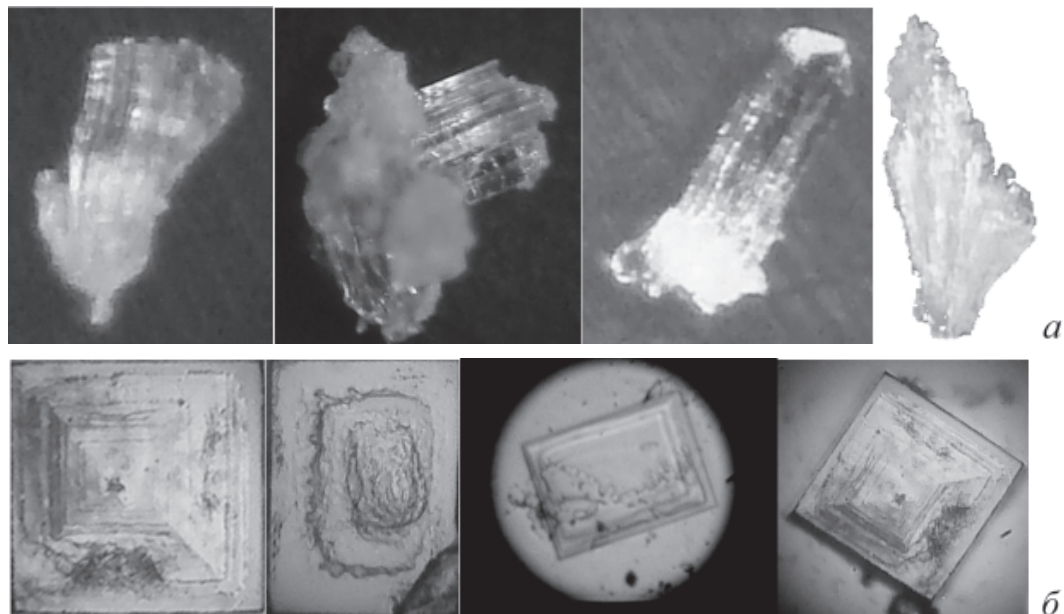


Рис. 3 Галіт: а — волокнисті агрегати в природному стані; б — кристали галіту, отримані при кристалізації природних полімінеральних утворень.

Бура — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Встановлена під біноклем і на рентгенограмах (табл.) у складі полімінеральних новоутворень на всіх сопках Булганацького, Тарханського і Мало-Тарханського вулканів. Утворює поодинокі кристали та цукроподібну тонкозернисту масу. Кристали бури у свіжому стані безбарвні, прозорі, зі скляним блиском, добре ограновані. Мають призматичний, призматично-діпірамідальний габітус. Обрис крис-

талів стовбчастий, ізометричний (рис. 4). Розмір індивідів 0,1-0,7мм. Кристали оптично двовісні (-), $N_g' - 1,470$. На деяких кристалах добре помітні сліди розчинення.

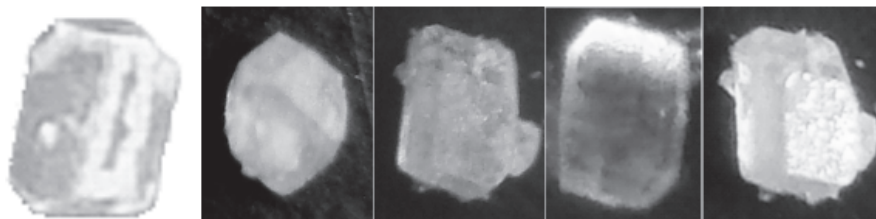


Рис. 4 Морфологія кристалів бури у свіжому стані

На повітрі кристали бури втрачають воду, що супроводжується втратою прозорості і блиску. Вони стають каламутно-білими, білими та більш пухкими. Подальше їх зневоднення призводить до появи нового мінералу — тинкалконіту, який утворює псевдоморфози по бурі (рис. 5).

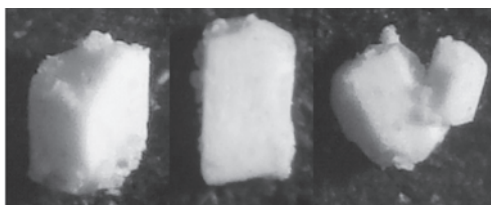


Рис. 5 Псевдоморфози тинкалконіту по бурі

Після розчинення природних полімінеральних утворень у дистильованій воді відразу з розчину починають кристалізуватися добре ограновані кристали бури розміром до 0,3 мм (рис. 6).

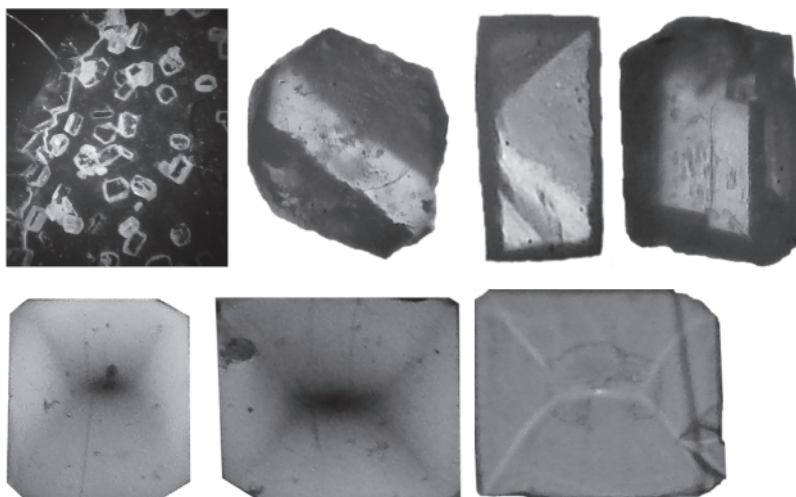


Рис. 6. Кристали бури, отримані при кристалізації природних полімінеральних утворень

На відкритому повітрі новоутворені кристали бури на протязі доби знову починають зневоднюватися, стають мутними, грані втрачають блиск, ребра викривлюються. Буря поступово переходить в тинкалконіт, який утворює по ній псевдоморфози.

Тинкалконіт — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Встановлений разом з бурою на рентгенограмах у природних полімінеральних утвореннях на всіх сопках Булганацького, Тарханського і Мало-Тарханського вулканів (табл.). Візуально цей мінерал можна спостерігати лише у вигляді псевдоморфоз по бурі. Визначити його кристалооптичні параметри в природному стані і отримати кристали після розчинення природних полімінеральних утворень нам не вдалось.

З борно-кислих сполук в продуктах грязьових вулканів, крім бури і тинкалконіту, поширені боронатрокальцит (улексит) — $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ і люнебургіт — $\text{Mg}_3[(\text{PO}_4)_2\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_4]\text{H}_2\text{O}$ [2, 6]. Боронатрокальцит трапляється серед викопних сопкових глин у вигляді тонкодисперсного домішку і в ґрунтах поблизу діючих сопок, де він утворює окремі жовна. У свіжій сопковій грязі та безпосередньо при кристалізації водної фази на поверхні ґрунту цей мінерал не фіксується. Люнебургіт теж не помічений у свіжій сопковій грязі, а фіксується лише у викопних твердих продуктах грязьовулканічної діяльності — сопкових брекчіях сарматського віку. Форма виділення — округлі жовна прихованокристалічної та радіально-променистої будови.

В роботі [6] згадується про присутність у складі водно-борних новоутворень Булганацького вулкану чотириводного борату натрію — керніту. До ліній керніту авторами віднесено слабкі рефлекси (3,22-3,27), (3,09-3,12). Але ці рефлекси також належать галіту (3,26), троні (3,26) і сандериту (3,10), які нами встановлені однозначно і діагностуються на рентгенограмах за багатьма лініями (див. табл.). Чистих ліній керніту в жодному з досліджених зразків нами не зафіксовано.

Нітратин (Натрова селітра) — NaNO_3 . Діагностовано на рентгенограмах у природних полімінеральних утвореннях разом з іншими мінералами, де він перебуває в дисперсному і тонкозернистому стані. Але після проведення експерименту з розчинення і кристалізації цих агрегатів ми отримали добре індивідуалізовані кристали, які утворилися відразу після бури і галіту. Це безбарвні, водяно-прозорі, чітко ограновані індивіди у вигляді плоских правильних шестигранників розміром до 0,1 мм (рис. 7). Кристали дають чітку коноскопичну фігуру, характерну для одновісного негативного мінералу. Показники заломлення становлять $\text{Ne}' = 1,461$, $\text{No}' = 1,470$. Деякі з новоутворених кристалів у схрещених ніколях проявляють повну ізотропність (можливо за рахунок ідеального співпадання осі L_3 з оптичною віссю).

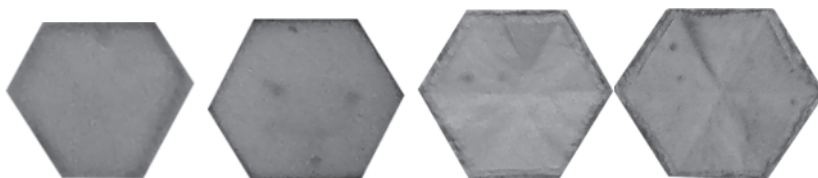


Рис. 7. Кристали нітратину

Трона — $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Встановлена на рентгенограмах на всіх сопках досліджених вулканів (таблиця). Нагромаджується у вигляді тонкозернистої маси і входить до складу полімінеральних агрегатів, де її присутність також фіксується реакцією з розбавленою HCl з виділенням CO_2 .

Дані рентгеноструктурного аналізу полімінеральних утворень Булганацького й Тарханського грязьових вулканів

Назва	Мінерал, формула	Інтенсивність ліній і міжплощинні відстані	
сопка Ольденбургського	Галіт NaCl	еталон	3.260(13), 2.821(100), 1.994(55), 1.628(15), 1.410(6)
		аналіз	3.266(12), 2.825(80), 1.997(42), 1.629(15), 1.412(9)
	Тинкалконіт Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O	еталон	8.750(55), 5.570(25), 4.710(30), 4.380(90), 3.440(55), 3.000(30), 2.920(100), 2.762(20), 2.593(25), 2.260(25), 2.187(40), 2.003(25), 1.794(28)
		аналіз	8.820(33), 5.590(23), 4.716(34), 4.397(93), 3.453(57), 3.009(32), 2.930(100), 2.768(28), 2.597(30), 2.264(34), 2.190(42), 1.997(42), 1.797(29)
	Бура Na ₂ B ₄ O ₇ (OH) ₄ ·8H ₂ O	еталон	5.690(50), 5.200(20), 4.860(80), 3.936(45), 2.980(40), 2.848(65), 2.576(100), 2.565(95), 2.345(30)
		аналіз	5.719(19), 5.205(6), 4.865(19), 3.948(11), 3.009(32), 2.825(80), 2.597(30), 2.564(30), 2.333(17)
	Трона Na ₃ H(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O	еталон	9.770(45), 4.892(55), 3.196(20), 3.071(80), 2.647(100), 2.444(30), 2.254(30), 2.029(30)
		аналіз	9.861(12), 4.865(19), 3.200(14), 3.081(26), 2.651(35), 2.447(14), 2.264(34), 2.044(14)
	Нітратин NaNO ₃	еталон	3.894(4), 3.038(100), 2.806(14), 2.536(8), 2.312(26), 2.125(9), 1.946(3), 1.897(17), 1.881(8), 1.652(5), 1.628(4)
		аналіз	3.890(12), 3.081(26), 2.825(80), 2.564(30), 2.333(17), 2.146(14), 1.942(19), 1.901(15), 1.858(17), 1.662(12), 1.629(14)
сопка Трубенького	Галіт NaCl	еталон	3.260(13), 2.821(100), 1.994(55), 1.628(15), 1.410(6)
		аналіз	3.264(13), 2.824(100), 1.996(49), 1.629(15), 1.411(8)
	Тинкалконіт Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O	еталон	8.750(55), 5.570(25), 4.710(30), 4.380(90), 3.440(55), 3.000(30), 2.920(100), 2.762(20), 2.260(25), 2.187(40), 2.003(25), 1.794(28)
		аналіз	8.820(11), 5.590(8), 4.711(11), 4.392(24), 3.450(16), 3.007(10), 2.930(26), 2.764(15), 2.257(22), 2.189(12), 1.996(49), 1.796(9)
	Трона Na ₃ H(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O	еталон	9.770(45), 4.892(55), 3.196(20), 3.071(80), 2.647(100), 2.444(30), 2.254(30), 2.029(30), 2.040(18)
		аналіз	9.839(13), 4.908(14), 3.202(17), 3.081(38), 2.650(52), 2.447(20), 2.257(22), 2.043(13), 2.030(17)
	Сандерит, MgSO ₄ ·2H ₂ O	еталон	7.150(20), 5.510(30), 4.420(80), 4.250(90), 3.920(40), 3.740(40), 3.430(20), 3.250(30), 3.100(100), 2.841(30), 2.970(10), 2.725(50), 2.630(20), 2.488(10)
		аналіз	7.087(7), 5.590(8), 4.392(24), 4.267(11), 3.887(5), 3.740(40), 3.450(16), 3.264(13), 3.081(38), 2.824(100), 2.970(10), 2.712(10), 2.650(52), 2.490(12)
гравертинові джерела	Галіт NaCl	еталон	3.260(13), 2.821(100), 1.994(55), 1.628(15), 1.410(6)
		аналіз	3.264(15), 2.827(71), 1.998(40), 1.630(14), 1.412(8)
	Тинкалконіт Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O	еталон	8.750(55), 5.570(25), 4.710(30), 4.380(90), 3.440(55), 3.000(30), 2.920(100), 2.762(20), 2.593(25), 2.260(25), 2.187(40), 2.003(25), 1.794(28)
		аналіз	8.838(33), 5.597(22), 4.721(36), 4.401(92), 3.455(58), 3.009(36), 2.932(100), 2.769(26), 2.597(29), 2.266(31), 2.190(43), 1.998(40), 1.798(30)
	Трона Na ₃ H(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O	еталон	4.892(55), 3.196(20), 3.071(80), 2.759(14), 2.647(100), 2.510(12), 2.444(30), 2.254(30), 2.029(30), 1.959(10), 1.778(10), 1.662(14)
		аналіз	4.721(36), 3.197(14), 3.081(11), 2.769(26), 2.656(15), 2.560(17), 2.464(11), 2.266(31), 2.020(18), 1.966(10), 1.798(30), 1.663(10)

Аналіз зроблено в лабораторії геологічного факультету КНУ, Еталон JCPDS, аналітик С.П. Савенок.

Кристали трони в цих утвореннях відсутні. Отримати їх синтетичним шляхом після розчинення полімінеральних агрегатів нам також не вдалось. Трона з розчину випадає в білий осадок. Раніше присутність трони на Керченському півострові припускалась С.П. Поповим [2]. Але точні дані про наявність цього мінералу в продуктах грязьових вулканів у літературі відсутні.

Сандерит — $MgSO_4 \cdot 2H_2O$. Встановлений рентгенометрично у складі полімінеральних новоутворень сопки Трубецького (Мало-Тарханський вулкан) разом з галітом, трonoю і тинкалконітом (таблиця). Для території України — це перша знахідка цього мінералу. В літературі сандерит описаний на соляних родовищах Німеччини. Його морфологічні й оптичні властивості у зв'язку з дисперсністю виділення встановити не вдалось. Також не вдалось отримати кристали сандериту синтетичним шляхом з розчинених в дистильованій воді природних агрегатів. Він разом з трonoю випадає в білий осадок.

Обговорення результатів досліджень і висновки. Спостереження за хімізмом сопкових вод грязьових вулканів Керченського півострова не мають режимного характеру. Але одиничні проби вказують на те, що води мають непостійний склад. Навіть у межах одного вулкану, але на різних сопках, коливання вмісту основних катіонів і аніонів відрізняються, і навіть суттєво. Все це вказує на багатofакторність і складність умов формування гідрохімічного балансу грязьових вулканів. Загальна мінералізація вод досліджених вулканів коливається в межах від 8-9 до 23 г/дм³. Водневий показник (рН) змінюється від 6,5 до 9,4 [6]. З катіонів на всіх сопках різко домінує Na^+ — від 4,83 (сопка Павлова) до 29,7 г/дм³ (сопка Центральне Озеро) (заміри 2007 р.). Вміст Mg^{2+} становить 0,06-0,6 г/дм³, Ca^{2+} — 0,02-0,09 г/дм³. В аніонній частині у водах більшості сопок переважає Cl^- — від 3,42 (сопка Павлова) до 29,62 г/дм³ (сопка Центральне Озеро). Вміст сульфат-іону низький, але на окремих сопках досягає значень 1,9-2,8 г/дм³, а гідрокарбонат-іону — 4,0-7,2 г/дм³ [6]. Всі сопкові води збагачені бором, вміст якого коливається від 0,46 (сопка Павлова) до 3,65 г/дм³ (сопка Центральне Озеро). Замірами 2007 року в сопкових водах встановлено значний вміст нітратів — від 0,56 (сопка Павлова) до 4,7 г/дм³ (сопка Центральне Озеро), хоча раніше присутність їх в грязьових вулканах взагалі не передбачалась. Сопкові води збагачені також метаном, вуглекислим газом, азотом, гелієм.

Виходячи із загальної концепції галогенезу та враховуючи особливості грязьовулканічного процесу, ми можемо припустити наступну схему сучасного мінералоутворення.

Всі складові майбутніх мінералів у сопкових водах перебували в іонному стані. Мінерали утворились безпосередньо з водних розчинів після їх виливу і розтікання на поверхні землі в умовах аридного клімату. Залежно від гідрохімічного складу вод конкретних сопок, розчинності солей і середовища їх розвантаження, мінералоутворення може відбуватись за різними схемами.

Бура, галіт і трона, вірогідно, утворились із сопкових вод гідрокарбонатно-хлоридно-натрієвого складу, збагачених бором і вуглекислою. При цьому бура кристалізується першою, ще з водного розчину, потім трона.

Галіт виділяється останнім, після суттєвого випаровування сопкових вод і збагачення їх хлористим натрієм. Оскільки цей процес відбувається у відкритій системі, нерівномірно, кристалізація хлористого натрію проходить спонтанно, і галіт утворює лише агрегати або просто випадає в осадок. Кристали бури в умовах теплого і сухого повітря швидко втрачають воду і поступово переходять в тинкалконіт.

Механізм утворення боронатрокальциту, на нашу думку, є результатом взаємодії борно-кислих сопкових вод з оточуючими глинами або ґрунтами, багатими на Са. Після розчинення дощовими водами новоутворених бури і тинкалконіту розчин просякає в ґрунти знижених ділянок рельєфу, де і відбувається його агрегація. Люнебургіт, вірогідно, утворився за рахунок взаємодії борно-магнієвих сопкових вод з осадками, багатими на фосфор.

Присутність двогідратного сульфату магнію серед новоутворень сопки Трубецької (Мало-Тарханського вулкану) є дещо несподіваною, оскільки за літературними даними [6] вода в ній має хлоридно-гідрокарбонатно-натрієвий склад. Цей мінерал міг утворитися з сульфатно-хлоридно-натрієвих вод, збагачених магнієм. Подібний склад мають води розташованої в декількох десятках метрів сопки Шилова. Раніше з водних сульфатів магнію був встановлений лише астраханіт (Тарханський грязьовий вулкан) [5].

Натрова селітра (нітротин) в природному стані є рідкістю, оскільки розчинність цієї солі дуже велика, а концентрація нітратів у водах рідко досягає насиченого стану. Основні родовища натрової селітри розміщені в пустелях Чилі, але генезис їх і нині залишається дискусійним. Ймовірно в її осадженні і кристалізації, крім нітрату натрію, важливу роль відіграють інші іони комплексних розчинів. Це можуть бути сульфати, борати, хлориди тощо.

1. *Нестеровский В.А.* Активизация грязевых вулканов Керченско-Таманской области // Геол. журн. — К. — 1990. — №1. — С.138-143.
2. *Попов С.П.* Минералогия Крыма. — М., Л.: Изд-во АН СССР, 1938. — 358с.
3. *Соболевський Ю.В.* Мінералізація самородної сірки вкрапленого типу у неогенових відкладах Керченського півострова // Доп. АН УРСР.-Сер. Б.-1970.-№7.-С.585-587.
4. *Шнюков Е. Ф., Гнатенко Г. И., Нестеровский В. А и др.* Грязевой вулканизм Керченско-Таманского региона. — Киев: Наук. думка, 1992. — 200с.
5. *Шнюков Е.Ф., Кутній В.А., Науменко С.П., Маслаков Н.А.* Травертины и другие минеральные образования газоводных источников Керченского полуострова. // Геология и полезные ископаемые Мирового океана-2007.-№3. — С.5-14.
6. *Шнюков Е.Ф., Науменко П. И., Лебедев Ю. С. и др.* Грязевой вулканизм и рудообразование. — К.: Наук. думка, 1971. — 332с.
7. *Шнюков Е. Ф., Шереметьев В. М., Маслаков Н. А. и др.* Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона. — Краснодар: ГлавМедиа, 2006. — 176с.

Приведены новые данные о новообразованных сезонных минералах Булганакского и Тарханского грязевых вулканов, рассмотрены их оптические и морфологические свойства, сделаны выводы об их генезисе.

New information about neogenetic seasonal minerals of Bulganak and Tarhansk mud volcanoes is presented, their optical and morphological properties are analyzed. The conclusion about their genesis is drawn.