

УДК 551.311.8:549.74(477.75)

© М.А. Деяк, В.А.Нестеровський, 2009

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

КАРБОНАТИ ВОДНОЇ ФАЗИ ГРЯЗЬОВИХ ВУЛКАНІВ КЕРЧЕНСЬКОГО ПІВОСТРОВА

В грязьових вулканах Керченського півострова встановлено і досліджено нові для території України та малопоширені у світі карбонати: нортуніт, гейлюсит, пірсоніт, несквегоніт, трона.

Постановка проблеми. Серед продуктів грязьового вулканізму Керченського півострова встановлено понад 100 мінеральних видів, що вказує на активність мінералоутворювальних процесів у цих природних об'єктах [1, 8]. Особливий інтерес являють аутигенні мінерали, що утворюються безпосередньо з водної фази грязьових вулканів. Ці мінерали в більшості є водорозчинними і мають сезонний характер. Їх поява цілком контролюється хімізмом сопоквих вод і кліматичними умовами регіону. Основна маса таких мінералів кристалізується тільки в суху теплу погоду і розчиняється дощами, що суттєво ускладнює проведення їх режимних досліджень. Проте навіть за короткий інтервал існування сезонних мінералів, вивчаючи особливості їхньої конституції, можна отримати дуже важливу для генетичних побудов інформацію.

Аналіз попередніх досліджень та раніше не вирішені задачі. Попередніми дослідженнями, які проводилися ще наприкінці 30-х років П.П. Авдусіним, а потім Є.Ф. Шнюковим у 70-х роках 20 ст., серед карбонатів грязевулканічного походження на Керченському півострові встановлено такі мінерали: кальцит, арагоніт, доломіт, сидерит, родохрозит, магнезит, термонарит, сода, трона [1, 7]. Але з цього переліку лише для безводних карбонатів проводились аналітичні дослідження. Водні карбонати (термонарит, сода, трона) визначались за якісними хімічними реакціями. На жаль для даної групи мінералів цей метод не дає чіткої картини, оскільки поведінка содових мінералів при цьому має подібний характер.

Методика досліджень. Новоутворені мінерали грязьових вулканів відбиралися в місцях розвантаження сопоквих вод в літній період 2008 р. Для цього використовувались м'яка щітка та герметичний скляний посуд. Проби вивчались під бінокуляр. Аналітичні дослідження проводилися в лабораторіях Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України, Інституту геології і мінералогії Сибірського Відділення Російської Академії наук та Київського національного університету ім. Т. Шевченка. При дослідженнях під електронним мікроскопом проби покривались іонами золота та платини. Для діагностики мінеральних фаз використовувалась американська картотека еталонів – PCPDFWIN v.2.0 (ICDD, JCPDS 1998 і 2001 р.).

Виклад основного матеріалу та результати досліджень. В липні-серпні 2008 р. авторами було обстежено 13 грязьових вулканів: Булганацький, Бураський, Мало-Тарханський, Джау-Тепенський, Новоселівський,

Єнікальський, Велико-Тарханський, Владиславовський, Сююртаський, Бурулькайський, Королевський, Ак-Тубинський, Чонгелецький. Всі вулкани розташовані в різних структурно-тектонічних блоках Керченського півострова і нині перебувають у газо-грифонній стадії розвитку. На денну поверхню постачають сопкову воду, газ і рідку грязь, утворюючи на грязевулканічних спорудах сальзи та грифони. Найбільша активність спостерігається на Булганацькому грязьовому вулкані, де фіксується 8 діючих сопок та сальз. Крім того на Джау-Тепенському, Бурулькайському, Сююртаському, Тарханському, Ак-Тубенському та сопці Обручева (Булганацький вулкан) діють сірководневі джерела. Вода, що витікає з вулканів до понижених ділянок рельєфу, поступово висихає і залишає на поверхні ґрунту білий, сірчато-білий осад різної консистенції (кірки, нальоти, землісті виділення). Грубізна цих виділень в окремих місцях досягає 1 см, а довжина потоків — до 30 м. Макроскопічно – це прихованокристалічні, в більшості пухкі, пористі агрегати, які візуально не мають ознак полімінеральності.

Під бінокляром серед цієї маси можна встановити лише поодинокі кристали розміром від часток до 1 мм і лише в електронному мікроскопі чітко помітно, що будова агрегатів є полімінеральною.

Методами електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу серед новоутворених полімінеральних агрегатів встановлено декілька нових для території України мінералів класу карбонатів: нортупіт, гейлюсит, пірсоніт, несквегоніт, трона. Наводимо їх детальну характеристику.

Нортупіт – $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$. Куб. сингонія. Рідкісний. Вперше знайдений на оз. Сирлс, шт. Каліфорнія американським мінералогом К.Х. Нортупом, на честь якого й названо цей мінерал. Дослідження нортупіту проведені В.М. Футом у 1895 р. Зараз у світі відомо біля десяти знахідок цього мінералу (США, Єгипет, Боснія і Герцеговина, Уганда, Угорщина). Один з найбільших кристалів нортупіту (1,5 см) знайдено в Уганді.

Нами нортупіт встановлено в полімінеральних новоутвореннях 7-ми грязьових вулканів (Булганацький (сопка Обручева), Бураський, Мало-Тар-

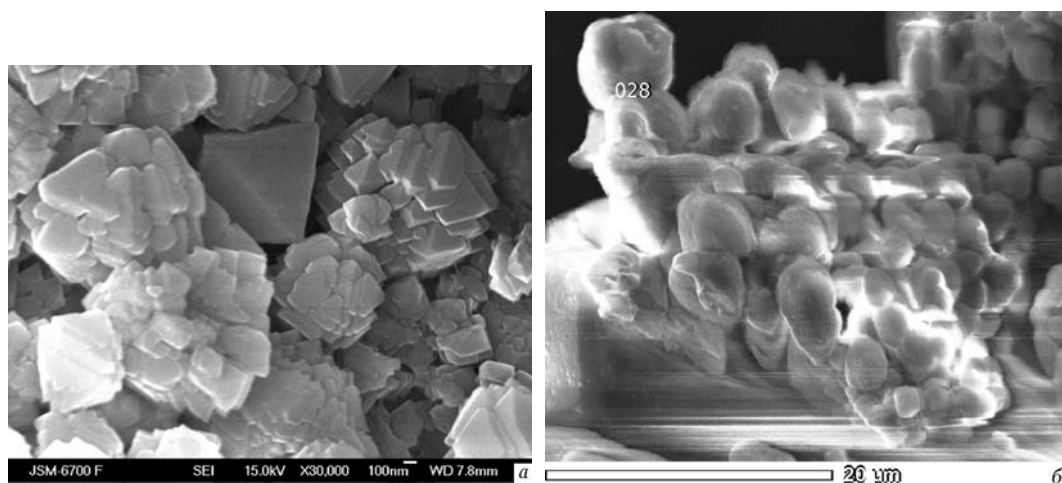


Рис.1. Морфологія кристалів нортупіту (сопка Обручева): а – індивідуальні октаедричні кристали та їх паралельні зростки; б – розчинені кристали нортупіту

ханський (сопка Трубецького), Джау-Тепе, Новоселівський, Єнікальський, Велико-Тарханський), де він перебуває в різних мінеральних асоціаціях. На сопці Обручева (Булганацький вулкан) зафіксовано найбільшу кількість нортупіту. Він займає друге після бури місце, утворюючи разом з нею матрицю полімінеральних агрегатів. Крім бури тут також встановлено тинкалконіт, галіт, тенардит, трону, гейлюсит та пірсоніт. Але всі вони є в підпорядкованій кількості.

На Новоселівському вулкані, крім цієї асоціації, разом з нортупітом встановлено несквегоніт, а на сопці Трубецького – пробертит.

Нортупіт представлений добре огранованими індивідами октаедричного габітусу, їх паралельними зростками (рис.1а) та частково розчиненими кристалами ізометричного обрису (рис.1б). Розмір кристалів – від 0,001 до 0,007мм. Головні лінії на рентгенограмах 8,07(33), 4,98(19), 4,04(6), 3,54(24), 3,24(19), 2,871(16), 2,7(42), 2,48(53), 2,14(26), 2,112(17), 1,961(9), 1,754(13), 1,617(2). Хімічний склад нортупіту за даними мікрозонду наведено на рис. 2.

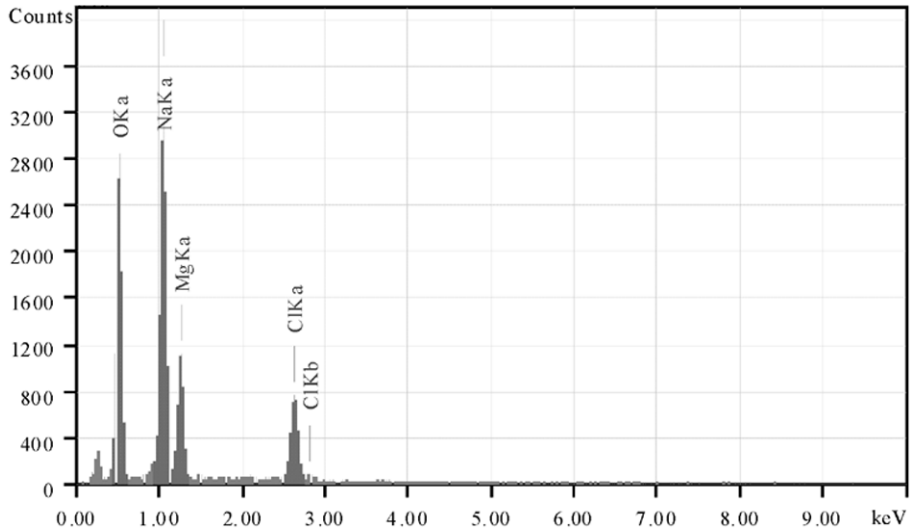


Рис. 2. Хімічний склад кристалів нортупіту (сопка Обручева)

Гейлюсит – $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Мон. сингонія. Рідкісний. Вперше описаний Ю. Б. Бусінгаультом у 1826 р. серед відкладів озера Лагунілья у Венесуелі. Названий на честь французького хіміка Л. Гей-Люсака. Нині цей мінерал знайдено в Аргентині, Центральній Африці, Єгипті, Італії, Кенії, Мексиці, Монголії, Росії (Хібіни), Словаччині, ПАР, Швейцарії, США. Найбільші кристали гейлюситу (до 2,5 см) трапляються на території Кенії та Венесуели.

На Керченському півострові цей мінерал зафіксовано лише на двох грязьових вулканах – Булганацькому (сопка Обручева) та Велико-Тарханському.

Гейлюсит спостерігається у вигляді поодиноких, добре огранованих індивідів призматично-біпірамідального габітусу в матриці агрегатів бури та нортупіту. Розмір кристалів в перетині до 0,005 мм. (рис. 3а). Головні лінії на рентгенограмах 6,417(10), 6,325(11), 5,68(27), 5,483(3), 4,484(),

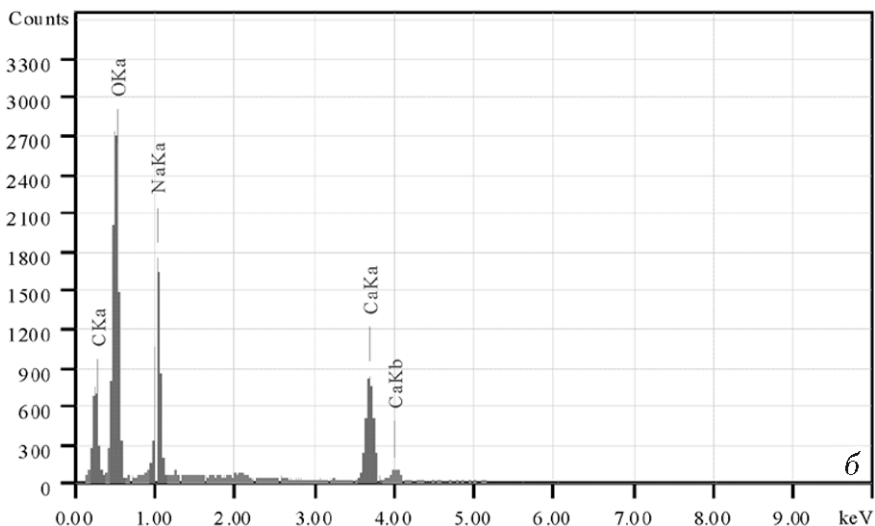
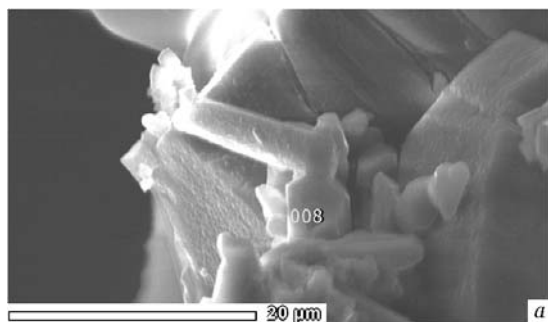


Рис. 3. Кристал гейлюситу (а) та його хімічний склад (б) (сопка Обручева)

3,948(13), 3,29(3), 3,215(20), 3,18(24), 2,863(14), 2,502(7), 2,413(2), 2,273(5). Хімічний склад гейлюситу за даними мікрозонду наведено на рис. 3б.

Пірсоніт – $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ромб. сингонія. Рідкісний. Вперше знайдений і описаний Ю.Х. Праттом у 1896 р. серед озерних відкладів шт. Каліфорнія (США) в асоціації з нортупітом, гейлюситом та тихітом. Названий на честь американського петрографа і мінералога Л.В. Пірсона. Знахідки пірсоніту відомі в Канаді, Єгипті, Намібії, Росії (Хібіни), США. Найбільші кристали пірсоніту (до 8 мм) знайдені в Каліфорнії.

Нами цей мінерал встановлений лише на сопці Обручева за результатами рентгеноструктурного аналізу в асоціації з бурою, тинкалконітом, тенардитом, галітом, нортупітом, гейлюситом та треною. Головні лінії на рентгенограмі 5,137(2); 5,067(3); 4,98(19); 4,152(4); 2,88(24); 2,58(55); 2,56(34); 2,16(20); 2,054(2); 1,794(59); 1,53(2). Його кристали під електронним мікроскопом не зафіксовані.

Несквегоніт – $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Мон. сингонія. Вперше описаний Ф.А. Гендом та С.Л. Пенфілдом у 1890 р. на вугільному родовищі Несквегонінг у штаті Пенсільванія (США). Кращі кристали несквегоніту призматичного габітусу (до 12 мм) знайдені в Греції.

В досліджених грязьових вулканів Керченського півострова несквегоніт встановлено тільки серед новоутворень Новоселівського вулкану в асо-



Рис. 4. Морфологія кристалів трона з грязьових вулканів Керченського півострова: а – сопка Ольденбурзького; б – сопка Трубецького; в – сопка Центральне Озеро

ціації з тинкалконітом, галітом, нортупітом та тенардитом, де він займає домінуюче положення. Але, на жаль, зафіксувати кристали цього мінералу під мікроскопом нам не вдалося, оскільки на поверхні ґрунту він утворює пухку борошністу масу. Головні лінії на рентгенограмі 6,54(100); 4,88(6); 4,37(14);

3,85(80); 3,56(13); 3,22(13); 3,02(30); 2,62(16); 2,50(17).

Трона – $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Мон. сингонія. Перші припущення присутності цього мінералу в відкладах грязьових вулканів Керченського півострова зроблені С.П. Поповим у 1939 р. на підставі аналізу водних витяжок з сопкової брекчії, проведених В. Грушвицьким у 1937 р. [4]. Але аналітичні дослідження цього мінералу пізніше не проводились.

У 2008 р. авторами трону встановлено на рентгенограмах серед новоутворень Булганацького та Мало-Тарханського грязьових вулканів [2, 3], а у 2009 р. її знахідки доповнились Велико-Тарханським, Бураським та Єнікальським вулканами. В електронному мікроскопі зафіксовано чудові кристали призматично-пінакоїдального габітусу, що мають сплюснено-видовжений обрис (рис. 4 а, б). Поширені також футлярovidні кристали (рис. 4в). Розмір кристалів по довгій осі складає від 0,02 до 0,08мм. Головні лінії на рентгенограмах 9,93(10), 3,9(4), 3,18(13), 3,06(26), 2,76(9), 2,64(41), 2,44(11), 2,25(14), 2,03(7), 2,02(9), 1,77(6).

Обговорення результатів досліджень і висновки. Всі вищеописані мінерали встановлені на грязьових вулканах, сопкові води яких за хімічним складом належать до двох типів: 1 – хлоридно-гідрокарбонатно-натрієвий (Булганацький (сопка Центральне Озеро, Ольденбурзького), Мало-Тарханський (сопка Трубецького), Велико-Тарханський, Бураський); 2 – гідрокар-

бонатно-хлоридно-натрієвий (Булганацький (сопка Обручева), Єнікальський, Джау-Тепе, Новоселівський) [7]. Найбільша концентрація новоутворених карбонатів, крім несквегоніту, спостерігається на Булганацькому грязьовому вулкані.

В 2007–2008 рр. нами було проведено контрольні аналізи хімічного складу сопкових вод вулканів, де виявлено новоутворені карбонати. Вони відносяться до слабо мінералізованих в межах від 8,3 (Джау-Тепе) до 47 г/дм³ (сопка Центральне Озеро). Водневий показник (рН) змінюється від 7,2 (Великий Тархан) до 8 (сопка Обручева). Встановлено, що в катіонній частині всіх сопкових вод цих вулканів переважає Na⁺ – від 1,7 (Джау-Тепе) до 29,7 г/дм³ (сопка Центральне Озеро). Вміст Mg²⁺ – від 0,045 (Єнікале) до 0,5 г/дм³ (сопка Центральне Озеро) та Ca²⁺ – від 0,022 (Джау-Тепе) до 0,052 г/дм³ (сопка Обручева). В аніонній частині переважає Cl⁻, вміст якого коливається від 1,36 (Єнікале) до 29,6 г/дм³ (сопка Центральне Озеро). Вміст гідрокарбонат-іону (HCO₃²⁻) – від 1,34 (Бураський) до 6,1 г/дм³ (сопка Обручева), SO₄²⁻ – від 0,008 (Бураський) до 0,187 г/дм³ (сопка Обручева). Для всіх сопкових вод відмічається присутність В, вміст якого коливається від 0,19 (Джау-Тепе) до 3,6 г/дм³ (сопка Центральне Озеро) та NO₃⁻ – від 0,34 (Джау-Тепе) до 4,7 г/дм³ (сопка Центральне Озеро).

Контрольні результати хімічного складу сопкових вод за основними іонами добре збігаються з замірами, проведеними в 30-х, 60-х та 70-х роках [7], що вказує на певну стабільність їх хімізму за останні 80 років.

Процес кристалізації мінералів з комплексних розчинів залежить від насиченості його певними катіонами й аніонами, їх розчинності, умов середовища розвантаження.

Температура сопкових вод досліджених вулканів коливається в інтервалі 19–21 °С, а температура повітря 35–45 °С (середня 40 °С).

В сопкових водах жоден з іонів не досягає межі насичення для формування мінералів безпосередньо в тілі вулкану. Але після того, як вода розвантажується на поверхні і починає інтенсивно випаровуватись під дією температури, вона стає перенасиченою і в ній відбувається мінералоутворення.

Мінералом, який викристалізовується першим, є бура, оскільки поріг насиченості тетраборату натрію в даних умовах серед всіх встановлених мінералів є найнижчим і для температури 40 °С складає 67 г/дм³. Утворюються добре індивідуалізовані кристали бури розміром до 1мм.

Далі, з залишкового розчину, залежно від співвідношення гідрокарбонат-іонів (HCO₃²⁻) і сульфат-іонів (SO₄²⁻), з нього послідовно утворюються карбонати – трона, нортупіт, гейлюсит та пірсоніт (при переважанні HCO₃²⁻) або тенардит, а потім карбонати (при переважанні SO₄²⁻). Послідовність випадіння карбонатів, крім цього, залежить від вмісту катіонів. Першими кристалізуються натрові, потім натрій-магнієві, останні – натрій-кальцієві. При однаковій концентрації обох аніонів першими кристалізуються сульфати натрію і магнію.

Останнім кристалізується галіт. Він не утворює добре огранованих кристалів, а формує різноманітні неправильні агрегати, що займають вільний простір між вже сформованими кристалами.

Таким чином, ми маємо типову ситуацію кристалізації природних комплексних солей в умовах жаркого сухого клімату.

Перевірка висновків щодо послідовності кристалізації комплексних солей була підтверджена також через перерахунки добутку розчинності та насиченості.

1. Авдусин П.П. К петрографии продуктов извержений грязевых вулканов. – В кн.: Результаты исследования грязевых вулканов Крымско-Кавказской геологической провинции. Изд-во АН СССР, 1939.
2. Нестеровський В.А., Деяк М.А. Сезонні мінерали грязьових вулканів Чокраксько-Булганакської антиклінальної зони Керченського півострова // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. -2008, №3. -С.76-83.
3. Нестеровський В.А., Деяк М.А. Дослідження сезонних мінералів грязьових вулканів Керченського півострова // Зб. наукових праць Ін-ту геол. наук НАН України “Сучасні проблеми літології та мінерагенії осадових басейнів України та суміжних територій”. –К., 2008. -С 121-126.
4. Попов С.П. Минералогия Крыма. – М., Л.: Изд-во АН СССР, 1938. – 358с.
5. Шнюков Е. Ф., Гнатенко Г. И., Нестеровский В. А и др. Грязевой вулканизм Керченско-Таманского региона. – Киев: Наук. думка, 1992. – 200с.
6. 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.
7. Шнюков Е.Ф., Науменко П. И., Лебедев Ю. С. и др. Грязевой вулканизм и рудообразование. – К.: Наук. думка, 1971. – 332с.
8. Шнюков Е. Ф., Шереметьев В. М., Маслаков Н. А. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона. – Краснодар: ГлавМедиа, 2006. – 176 с.

В грязевых вулканах Керченского полуострова установлены и изучены новые для территории Украины и редкие в мире карбонаты: нортупит, гейлюссит, пирссонит, нескегонит, трона.

Minerals of carbonate class were founded and researched in mudflow volcanoes in Kerchian Peninsula. They are: northupite, gaylussite, pirssonite, nesquehonite, trona. These minerals are new for Ukraine and rare for the world.