

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 550.42

А.В. Савенко¹, А.Ю. Бычков², С.В. Полтавская³, В.С. Савенко⁴ФТОР В ВОДАХ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ
КЕРЧЕНСКО-ТАМАНСКОГО РЕГИОНА*ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1**Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1*

Определено содержание растворенных фторидов в водах 13 грязевых вулканов Керченско-Таманского региона, которое составило 0,13–2,00 мг/л при среднем значении 0,87 мг/л ($n = 37$). Установлена достаточно плотная корреляция концентрации фтора с величиной pH ($r = 0,80$) при отсутствии взаимосвязи с минерализацией и содержанием компонентов основного солевого состава. Сделано предположение, что концентрация фтора в грязевулканических водах контролируется реакцией обмена $\bar{F} + OH^- = F^- + OH$ где $\bar{F}$ и OH — содержание адсорбированного и структурного фтора (гидроксил-ионов) в глинистых минералах; F^- и OH^- — концентрация фторидов (гидроксил-ионов) в водной фазе.

Ключевые слова: фтор, грязевой вулканизм, грязевулканические воды, Керченско-Таманский регион.

Content of dissolved fluorides in the waters of 13 mud volcanoes of the Kerch-Taman region was determined: 0,13–2,00 mg/l with average value of 0,87 mg/l ($n = 37$). A fairly close correlation was established between the fluorine concentration and pH value ($r = 0.80$) in the absence of correlation with mineralization and content of components of the basic salt composition. It was suggested that the fluorine concentration in mud-volcano waters is controlled by the exchange reaction $\bar{F} + OH^- = F^- + OH$ where $\bar{F}$ et OH is content of adsorbed and structural fluorine (hydroxyl ions) in the clay minerals; F^- et OH^- is concentration of fluorides (hydroxyl ions) in the aqueous phase.

Key words: fluorine, mud volcanism, mud-volcano waters, Kerch-Taman region.

Введение. Несмотря на то что геохимия фтора в процессах современного вулканизма в целом изучена достаточно хорошо [Геохимия..., 1965; Мархинин, 1967, 1985; Меняйлов и др., 1980], некоторые аспекты этой проблемы до сих пор остаются почти не исследованными. Один из таких вопросов касается распространенности и закономерностей миграции фтора в областях развития грязевого вулканизма. С целью восполнения этого пробела авторами было изучено распределение растворенного фтора в водах грязевых вулканов Керченско-Таманского региона, в пределах которого расположена вторая по величине после азербайджанской наземная грязевулканическая провинция [Шнюков и др., 1986, 1992; Холодов, 2002а, б; Лаврушин, 2012].

Материалы и методы исследований. Характеристика объектов исследований. Было обследовано 13 очагов грязевулканической деятельности в апреле

2018 г. (Булганакский, Чонгелекский), марте 2019 г. (Чонгелекский, Азовское пекло, Западные Цимбалы, Гефест (Гнилая гора), Шуго, Гладковский, Семигорский) и сентябре 2020 г. (Насырский, Королёвский, Буражский, Еникальский, скв. Глазовская), в которых отобрано 37 проб воды. Расположение мест пробоотбора показано на рис. 1.

Насырский грязевой вулкан опробован на вершине грязевулканической постройки. Пробы 20-01, 20-02 и 20-03 отобраны из мелких грифонов, окруженных битуминозными отложениями. На поверхности воды наблюдалась пленка нефти. В Королёвском грязевом вулкане проба 20-04 взята из единственной сальзы. В Буражском грязевом вулкане опробованы мелкие грифоны на вершине грязевулканической постройки (пробы 20-06, 20-07, 20-08 и 20-09).

В пределах Еникальского грязевулканического района обследовано несколько центров: проба 20-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, ст. науч. с.; e-mail: alla_savenko@rambler.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, профессор; e-mail: andrewbychkov@rambler.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, аспирант; e-mail: svetik-flower23@mail.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра гидрологии суши, профессор, вед. науч. с.; e-mail: alla_savenko@rambler.ru

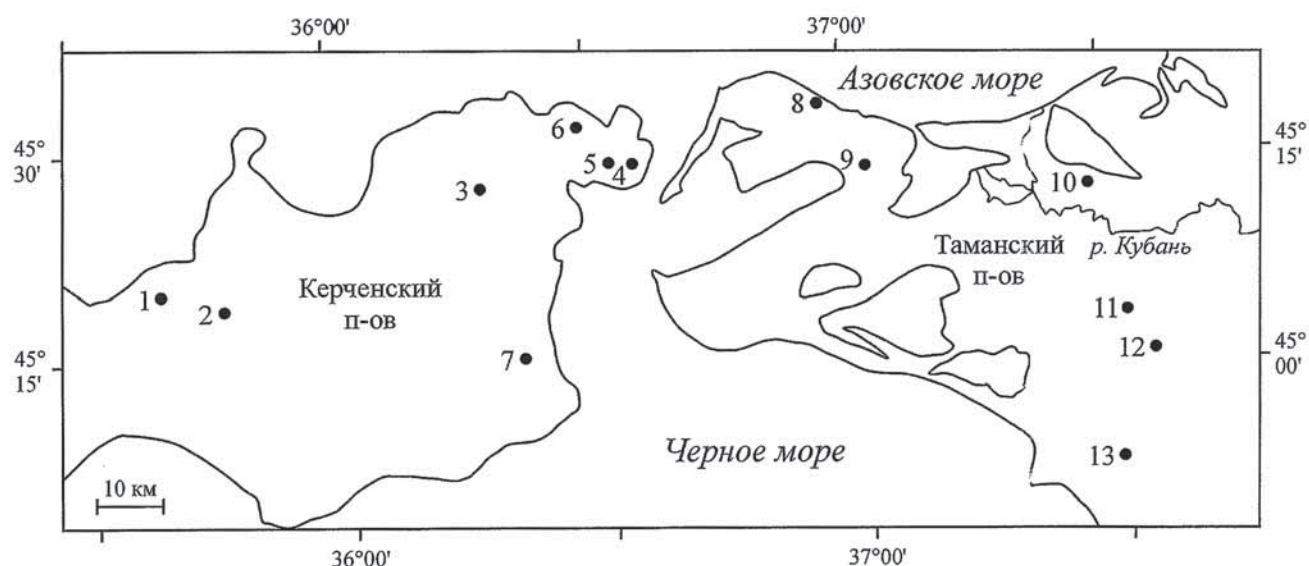


Рис. 1. Расположение опробованных грязевых вулканов Керченско-Таманского региона: 1 — Насырский, 2 — Королёвский, 3 — Буражский, 4 — Еникальский, 5 — скв. Глазовская, 6 — Булганакский, 7 — Чонгелекский, 8 — Азовское пекло, 9 — Западные Цимбалы, 10 — Гефест (Гнилая гора), 11 — Шуго, 12 — Гладковский, 13 — Семигорский

10 взята из северной сальзы; пробы 20-11, 20-12, 20-14 и 20-15 отобраны из мелких грифонов на сопочном поле; проба 20-16 взята из южной сальзы. Проба 20-17 отобрана из заброшенной скважины около с. Глазовка, из которой изливаются нефть и вода. В Булганакском грязевулканическом центре опробованы небольшие грифоны на склоне сопки Андрусова (пробы 18-05 и 18-08), сопка Абиha (проба 18-09), сальза сопки Вернадского (проба 18-10) и сопка Павлова (проба 18-11).

В Чонгелекском грязевулканическом центре взяты пробы воды из единственного грифона на берегу оз. Тобечикское (19-02), а также из выходов вод с пленкой нефти и выделением газа в оголовках скважин и вблизи них на окраине дер. Костырино (19-01, 19-03 и 18-12). На территории грязевого вулкана Азовское пекло водная проба (19-09) отобрана в вытекающем из сальзы потоке жидкой грязи.

В результате мощного извержения грязевого вулкана Западные Цимбалы в феврале 2002 г. произошло образование огромного языка брекчии длиной 1000 м и шириной 100 м и кальдеры проседания площадью 45 га. После извержения в кальдере вулкана возникали эпизодически возгоравшиеся факелы, оставившие пятна обожженных шлаков диаметром 1–3 м. В настоящее время здесь встречаются только небольшие грифоны, из которых изливается жидкая грязь (проба 19-10).

Грязевой вулкан Гефест представляет собой плоскую сопку с многочисленными грифонами и сальзами. Пробы воды отобраны из сальзы в южной части вулкана (19-15), из активно газирующей сальзы в 50 м на север (19-16), с края заполненной глиной купальни с пятью газирующими сальзами в 30 м на север (19-17) и у подножия сопки из

самой большой сальзы Любовь диаметром 8–9 м с выходами газа (19-22).

В кальдере грязевого вулкана Шуго, также испещренной грифонами и сальзами, водные пробы взяты из грязевых выделений грифона (19-12) и водно-грязевых потоков из сальз (19-12N и 19-12W).

В грязевом вулкане Гладковский, включающем в себя кальдеру диаметром 250–300 м и вулканическое поле, в пределах которого находится более 20 слабо газирующих маленьких озер, опробованы озера глубиной 70 см (проба 19-14/1) и 10 см (проба 19-14/2), а также вода из сальзы (проба 19-13).

Активность Семигорского грязевого вулкана невелика и проявляется в виде отдельных небольших выходов воды, в одном из которых была отобрана проба 19-11.

Методы исследований. Опробование заключалось в отборе жидкой грязи в полипропиленовые центрифужные пробирки объемом 50 мл и последующем отделении водной фазы. В случае осветленной суспензии раствор сразу отфильтровывали через мембранный фильтр с размером пор 0,22 мкм. В случае значительного содержания твердых компонентов суспензию вскоре после отбора центрифугировали в лаборатории, а затем также фильтровали через мембранный фильтр.

В фильтрате измеряли величину pH, концентрацию фторидов методом прямой потенциометрии [Савенко, 1986], общую щелочность ($\text{Alk} \approx 0,07 \text{ HCO}_3^-$) объемным ацидиметрическим методом [Лурье, 1971] и содержание других главных ионов (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) методом капиллярного электрофореза [Комарова, Каменцев, 2006]. Погрешность определений составила $\pm 0,005 \text{ pH}$ и $\pm 3\%$. Расхождение сумм эквивалент-

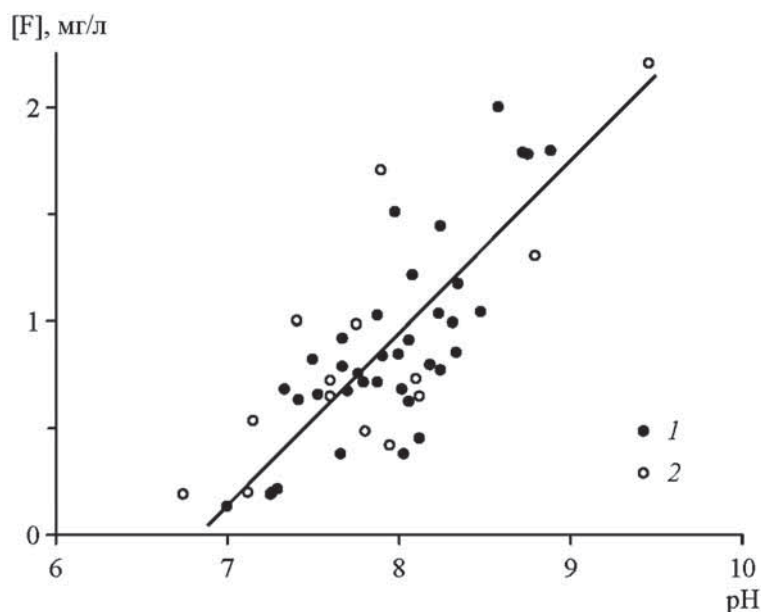


Рис. 2. Зависимость между содержанием фторидов в водах грязевых вулканов Керченско-Таманского региона и величиной pH: 1 — эта работа; 2 — [Лаврушин, 2012]

ных концентраций катионов и анионов основного солевого состава не превышало 5%.

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты измерений приведены в таблице. Содержание растворенных фторидов в 37 пробах воды из 13 изученных грязевых вулканов Керченско-Таманского региона изменяется в сравнительно небольшом диапазоне: от 0,13 до 2,00 мг/л, составляя в среднем 0,87 мг/л, что близко соответствует концентрации фторидов в морской воде (1,3 мг/л). При этом концентрация фтора хорошо коррелирует с величиной pH ($r = 0,80$), тогда как ее взаимосвязь с минерализацией (М) и содержанием главных ионов практически отсутствует:

Компо- нент	pH	М	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
r	0,80	-0,11	-0,15	0,01	0,13	-0,14	0,08	-0,41	0,06

Интересно, что установленной положительной корреляции F^- —pH хорошо соответствуют данные, полученные в 2001 г. В.Ю. Лаврушиным [2012] для 4 опробованных нами и 10 других грязевых вулканов Таманского п-ова (рис. 2), вместе формируя следующую зависимость:

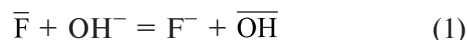
$$[\text{F}^-, \text{мг/л}] = 0,73 \text{ pH} - 4,93, \quad r = 0,78.$$

Кроме того, нет также значимых корреляционных связей с минерализацией и ее отдельными составляющими. Это свидетельствует о пространственном единстве закономерностей миграции фтора в грязевулканических водах рассматриваемого региона и стабильности его распределения в многолетнем плане, что ранее было отмечено для макрокомпонентов [Лаврушин, 2012] и подтверждается нашими данными по основному солевому составу.

Корни грязевых вулканов Керченско-Таманского региона находятся в глинистых толщах раннемелового—раннеплейстоценового возраста на глубине от 3–4 до 8–10 км [Шнюков и др., 1986,

1992], причем воды, как и в других грязевулканических областях мира, облегчены по дейтерию и утяжелены по ^{18}O относительно SMOW [Лаврушин, 2012]. Такое смещение изотопного состава указывает на формирование вод грязевых вулканов в результате взаимодействия подземных флюидов с глинистыми породами или (и) при дегидратации последних при температуре свыше 100 °С [Лаврушин, 2012; Киквадзе и др., 2014].

В морских осадках и осадочных породах фтор присутствует в двух основных формах: в структуре глинистых минералов и апатита, где он изоморфно замещает гидроксил-ионы, и в адсорбированном состоянии. В щелочной среде при увеличении концентрации гидроксил-ионов должно происходить вытеснение иммобилизованного фтора в раствор согласно реакции обмена



где $\overline{\text{F}}$ и $\overline{\text{OH}}$ — содержание адсорбированного и структурного фтора (гидроксил-ионов) в глинистых минералах соответственно; F^- и OH^- — концентрация фторидов (гидроксил-ионов) в водной фазе. В этом случае между содержанием растворенных фторидов и величиной pH в водах грязевых вулканов должна возникать положительная корреляция, что и наблюдается в действительности. Заметим, что важная роль реакции (1) в процессах мобилизации—иммобилизации фтора подтверждается как данными экспериментального моделирования [Савенко, 2001; Савенко, Савенко, 2020], так и результатами натурных наблюдений [Савенко и др., 2014].

Заключение. В ходе опробования в 2018–2020 гг. определено содержание растворенных фторидов в водах грязевых вулканов Керченско-Таманского региона, которое составило 0,13–2,00 мг/л при среднем значении 0,87 мг/л.

**Величина pH, минерализация (М), содержание растворенных фторидов и ионов основного солевого состава в водах
грязевых вулканов Керченско-Таманского региона**

№ точки на рис. 1	Название вулкана	Номер про- бы*	pH	M	F ⁻	Cl ⁻		SO ₄ ²⁻		HCO ₃ ⁻		Na ⁺		K ⁺		Mg ²⁺		Ca ²⁺	
				г/л	мг/л	мг/л	%-экв.	мг/л	%-экв.	мг/л	%-экв.	мг/л	%-экв.	мг/л	%-экв.	мг/л	%-экв.	мг/л	%-экв.
1	Насырский	20-01	7,30	18,6	0,21	8740	41,4	54,1	0,2	2960	8,2	6670	48,6	7,64	<0,05	95,6	1,3	29,6	0,2
		20-02	7,27	16,3	0,19	7260	39,5	6,09	<0,05	2990	9,5	5880	49,4	6,84	<0,05	67,6	1,1	48,6	0,5
		20-03	7,26	15,7	0,19	7700	42,9	11,2	<0,05	2280	7,4	5590	48,0	11,3	0,1	74,8	1,2	43,4	0,4
2	Королёвский	20-04	7,00	23,2	0,13	12380	45,5	1,08	<0,05	2040	4,4	8360	47,4	82,5	0,3	130	1,4	165	1,1
3	Буражский	20-06	8,03	18,1	0,38	8860	42,8	0,72	<0,05	2540	7,1	6540	48,7	3,65	<0,05	82,3	1,2	25,5	0,2
		20-07	8,18	19,0	0,79	9500	43,6	0,57	<0,05	2540	6,8	6830	48,3	4,59	<0,05	84,1	1,1	24,3	0,2
		20-08	8,12	15,1	0,45	7470	43,7	4,81	<0,05	2290	7,8	5210	47,0	1,80	<0,05	70,5	1,2	24,7	0,3
		20-09	8,06	13,2	0,62	6340	41,9	27,6	0,1	1840	7,1	4860	49,5	1,65	<0,05	52,7	1,0	27,3	0,3
4	Еникаль- ский	20-10	7,50	12,2	0,82	1600	14,1	36,7	0,2	6880	35,2	3580	48,6	24,8	0,2	32,8	0,8	54,8	0,9
		20-11	8,32	11,1	0,99	2900	25,2	807	5,2	3660	18,5	3670	49,1	0,81	<0,05	58,6	1,5	30,6	0,5
		20-12	8,34	10,4	0,85	2550	24,9	42,9	0,3	4490	25,4	3250	48,8	0,61	<0,05	15,9	0,5	11,8	0,2
		20-14	8,23	10,7	1,03	2470	23,3	568	4,0	4360	23,9	3200	46,6	0,31	<0,05	62,9	1,7	30,9	0,5
		20-15	8,24	8,7	0,77	2020	23,3	2,34	<0,05	3900	26,2	2740	48,9	8,33	0,1	27,7	0,9	27,3	0,6
		20-16	7,77	8,7	0,76	2040	23,8	0,86	<0,05	3960	26,9	2640	47,4	9,88	0,1	27,5	0,9	40,6	0,8
5	. Глазовская	20-17	8,02	7,2	0,68	2230	30,1	1,60	<0,05	2690	21,1	2230	46,4	12,6	0,2	28,3	1,1	42,3	1,0
6	Булганак- ский	18-05	7,68	19,2	0,79	6950	34,0	671	2,4	5090	14,5	6370	48,0	16,8	0,1	55,1	0,8	28,0	0,2
		18-08	8,06	15,1	0,91	3780	24,4	539	2,6	5590	20,9	5160	51,2	14,6	0,1	33,3	0,6	18,4	0,2
		18-09	7,68	14,0	0,91	3830	27,0	209	1,1	5470	22,4	4460	48,5	11,4	0,1	32,8	0,7	17,5	0,2
		18-10	7,91	26,4	0,84	8150	29,9	739	2,0	8910	19,0	8540	48,3	22,1	0,1	39,4	0,4	30,1	0,2
		18-11	7,41	14,2	0,63	3670	25,9	663	3,4	5390	22,1	4340	47,2	14,5	0,1	56,2	1,2	16,6	0,2
7	Чонгелек- ский	19-02	8,89	17,4	1,79	6630	35,3	8,83	<0,05	4660	14,4	5980	49,0	36,4	0,2	55,4	0,9	25,0	0,2
		19-01	8,00	16,3	0,84	4530	27,2	195	0,9	6170	21,6	5290	49,0	22,2	0,1	58,6	1,0	22,9	0,2
		19-03	7,88	8,3	0,71	2860	32,0	5,83	<0,05	2450	15,9	2980	51,4	6,67	0,1	11,4	0,4	9,23	0,2
		18-12	8,35	92,4	1,17	54320	49,0	835	0,6	3810	2,0	30720	42,7	525	0,4	1840	4,8	334	0,5
8	Азовское пекло	19-09	7,53	12,9	0,66	4170	30,6	74,9	0,4	4140	17,6	4440	50,2	12,1	0,1	46,0	1,0	14,6	0,2
9	Западные Цимбалы	19-10	8,48	13,3	1,04	3340	24,8	191	1,0	5400	23,4	4350	49,8	15,8	0,1	27,2	0,6	16,9	0,2
10	Гефест	19-15	8,72	16,0	1,78	7070	39,5	47,7	0,2	3090	10,1	5770	49,7	12,8	0,1	12,9	0,2	17,9	0,2
		19-16	8,75	15,0	1,78	6580	39,5	22,1	0,1	3040	10,6	5320	49,2	11,1	0,1	17,0	0,3	17,5	0,2
		19-17	8,25	12,8	1,44	5440	37,9	40,3	0,2	2590	10,5	4740	51,0	8,57	0,1	11,0	0,2	9,11	0,1
		19-22	7,80	14,7	0,71	4730	31,2	40,1	0,2	5200	19,9	4660	47,4	13,0	0,1	54,6	1,1	19,9	0,2
11	Шуго	19-12	7,34	21,1	0,68	8710	37,0	48,2	0,2	4460	11,0	7650	50,1	55,5	0,2	107	1,3	32,2	0,2
		19-12N	8,08	20,9	1,21	8980	39,0	73,8	0,2	4610	11,6	7080	47,4	60,5	0,2	98,2	1,2	43,1	0,3
		19-12W	7,71	16,8	0,67	6840	36,9	92,6	0,4	3730	11,7	5940	49,4	57,3	0,3	69,3	1,1	25,6	0,2
12	Гладков- ский	19-14/1	7,98	19,6	1,50	11750	49,1	3,25	<0,05	165	0,4	6140	39,5	181	0,7	90,5	1,1	1240	9,2
		19-14/2	7,88	29,0	1,02	17930	51,0	4,27	<0,05	165	0,3	8900	39,0	236	0,6	134	1,1	1590	8,0
		19-13	7,66	18,1	0,37	11330	51,7	7,88	<0,05	134	0,4	5380	37,9	128	0,5	86,2	1,1	1030	8,3
13	Семигор- ский	19-11	8,58	9,6	2,00	1810	19,6	12,3	0,1	4800	30,2	2930	48,9	10,6	0,1	25,1	0,8	16,2	0,3

Примечания. * Номера 18-, 19- и 20- соответствуют 2018, 2019 и 2020 годам опробования.

В совокупности с литературными данными 2001 г. полученные результаты образуют общую для региона зависимость концентрации фтора от вели-

чины pH: $[F^-, \text{мг/л}] = 0,73 \text{ pH} - 4,93$ ($r = 0,78$) при отсутствии значимых корреляционных связей с минерализацией и содержанием компонентов

основного солевого состава. Предполагается, что распределение фтора в грязевулканических водах контролируется реакцией обмена $\bar{F} + OH^- = F^- + OH^-$ где $\bar{F}$ и OH^- — содержание адсорбированного и структурного фтора (гидроксил-ионов) в глинистых минералах соответственно, а F^- и OH^- —

концентрация фторидов (гидроксил-ионов) в водной фазе.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 18-05-01133 и № 18-05-00818).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Геохимия современных поствулканических процессов. М.: Мир, 1965.

Киквадзе О.Е., Лаврушин В.Ю., Покровский Б.Г., Поляк Б.Г. Изотопный и химический состав грязевулканических газов Таманского полуострова и проблемы их генезиса // Литология и полезные ископаемые. 2014. № 6. С. 525–538.

Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ». СПб.: Вода, 2006.

Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его обрамления (Тр. ГИН РАН; Вып. 599). М.: GEOS, 2012.

Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971.

Мархинин Е.К. Роль вулканизма в формировании земной коры. М.: Наука, 1967.

Мархинин Е.К. Вулканизм. М.: Недра, 1985.

Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н. Геохимические особенности эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, 1980.

Савенко А.В. Взаимодействие глинистых минералов с фторсодержащими водными растворами // Водные ресурсы. 2001. Т. 28, № 3. С. 306–309.

Савенко В.С. Введение в ионометрию природных вод. Л.: Гидрометеиздат, 1986.

Савенко В.С., Зезин Д.Ю., Савенко А.В. Фтор в поверхностных и грунтовых водах бассейна среднего течения р. Клязьмы // Водные ресурсы. 2014. Т. 41, № 5. С. 544–552.

Савенко А.В., Савенко В.С. Перспективы использования геохимических барьеров на основе глинистых минералов для оптимизации содержания фтора в природных и сточных водах // Научные технологии. 2020. Т. 21, № 2–3. С. 88–94.

Холодов В.Н. Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис. Ст. 1. Грязевулканические провинции и морфология грязевых вулканов // Литология и полезные ископаемые. 2002а. № 3. С. 227–241.

Холодов В.Н. Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис. Ст. 2. Геолого-геохимические особенности и модель формирования // Литология и полезные ископаемые. 2002б. № 4. С. 339–358.

Шнюков Е.Ф., Гнатенко Г.И., Нестеровский В.А., Гнатенко О.В. Грязевой вулканизм Керченско-Таманского региона. Киев: Наукова думка, 1992.

Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гнатенко Г.И. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманской области (атлас). Киев: Наукова думка, 1986.

Поступила в редакцию 02.07.2020

Поступила с доработки 30.10.2020

Принята к публикации 30.10.2020