

**Е.Ф. Шнюков¹, А.А. Юшин², А.А. Парышев¹,
И.Н. Гусаков¹, В.В. Пермяков³**

¹ ГНУ «Отделение морской геологии и осадочного рудообразования НАН Украины», Киев

² Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеново НАН Украины, Киев

³ Институт геологических наук НАН Украины, Киев

СВОЕОБРАЗИЕ СЕМИГОРСКОГО ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНА (СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ КАВКАЗ)

Приведены результаты исследования минерального состава продуктов извержения Семигорского грязевого вулкана. Методом электронной микроскопии изучена акцессорная минерализация тяжелой фракции, выделенной из пород сопочной брекчии. Установлено присутствие индивидов и агрегатов самородных минералов, сульфидов, оксидов, карбонатов, фосфатов, минералов свинца. Изучение минерального состава крупнообломочной фракции позволило выявить две формы проявления минерализации — карбонатную и силикатную. Характерной особенностью рудного грязевулканического процесса в Семигорском вулкане является полиметаллическая специализация меловых отложений.

Ключевые слова: *грязевый вулкан, сопочная брекчия, самородные элементы, физико-химические условия.*

Последние годы ознаменовались определенными успехами в изучении грязевого вулканизма Керченского и Таманского полуостровов. Обнаружены железорудные месторождения в компенсационных структурах грязевулканического происхождения на Керченском полуострове. Найдены десятки грязевых вулканов в акватории Азово-Черноморского бассейна. В итоге вырисовалась целая Азово-Черноморская провинция грязевых вулканов.

Исследование этой провинции показывает своеобразие группы юго-восточных вулканов — Семигорского, Школьного, Гладковского, Шапсугского. Они, в отличие от всех вулканов провинции, приурочены к нижнемеловым отложениям (М.И. Суббота, 1964). Школьный и Шапсугский вулканы не велики по размерам, Гладковский вулкан, возможно, подпитывается не только нижнемеловой, но и майкопской брекчией.

Наиболее типичный грязевулканический очаг, приуроченный к нижнемеловым отложениям, представлен в Семигорском вулкане.

© Е.Ф. ШНЮКОВ, А.А. ЮШИН, А.А. ПАРЫШЕВ, И.Н. ГУСАКОВ, В.В. ПЕРМЯКОВ, 2015

Геологические исследования Семигорского вулкана имеют столетнюю историю. По данным Н.Н.Славянова (1928), Семигорский грязевой вулкан приурочен к западному продолжению одноименной антиклинали и локализован непосредственно над крупным нарушением. Складка северо-запад — юго-восточного простирания ассиметрична (южное крыло крутое, северное пологое) (рис. 1).

Весной 2014 г. Семигорский грязевой вулкан был изучен группой специалистов Отделения морской геологии и осадочного рудообразования НАН Украины и И.Н. Гусаковым. В процессе этих исследований И.Н. Гусакову удалось также обследовать ранее малоизвестный грязевой вулкан Школьный.

Собственно грязевая сопка невелика по размерам и представляет собой холм диаметром 35—40 м, возвышающийся над местностью на 1,5—2 м (рис. 2). Холм преимущественно сложен визуалью довольно обычной для грязевых вулканов сопочной брекчией. Это серая глина, содержащая многочисленные мелкие, не больше 4—5 мм обломки той же глины.

Широко известный минеральный Семигорский источник расположен в полукилometре от сопки. М.И. Суббота (1964) при посещении грязевого вулкана в

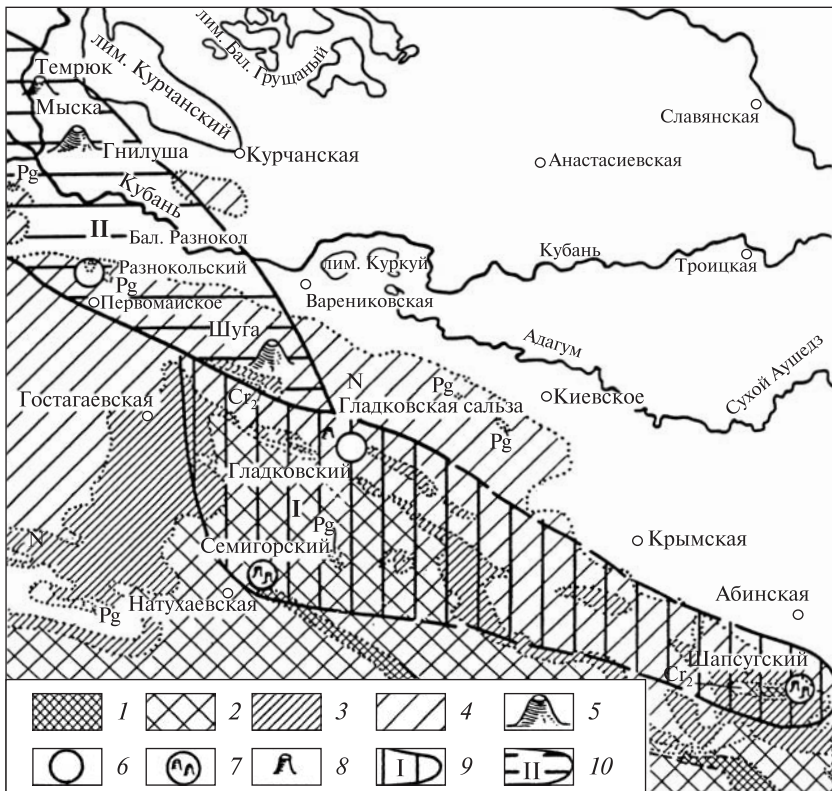


Рис. 1. Геологическая схема северо-западного Кавказа и положение грязевых вулканов (по М.И. Субботе (1964) с дополнениями): 1 — нижний мел; 2 — верхний мел; 3 — палеоген; 4 — неоген; 5 — крупные грязевые вулканы, периодически активно действующие; 6 — грязевой вулкан без сопки, периодически активно действующий; 7 — грязевые вулканы с грифонной деятельностью; 8 — отдельно стоящие грифоны (сользы); 9 — меловые грязевые вулканы с метановым газом; 10 — область развития третичных грязевых вулканов с метановым газом и следами тяжелых углеводов



Рис. 2. Общий вид Семигорского грязевого вулкана



Рис. 3. Один из грифонов Семигорского грязевого вулкана и его обитатель

1952 г. наблюдал 39 небольших действующих грифонов, к 1954 г. число грифонов сократилось. В 1983 г. в пределах сопочного поля наблюдалось 27 мелких грифонов (Е.Ф. Шнюков и др., 1986) (рис. 3).

Газ грифонов Семигорского грязевого вулкана был изучен М.И. Субботой (1964): в основном газы метановые, но в некоторых газ метаново-углекислый. Из пяти изученных грифонов в двух углекислого газа от 3,2 до 8,9 %, в трех — от 12,3 до 14,7 %. В одном или двух грифонах на северо-западе сопки содержался сероводород. Тяжелые углеводороды обнаружены в трех пробах в незначительных количествах (табл. 1).

По данным М. И.Субботы (1964), настоящих извержений вулкан не испытывал, твердый обломочный материал Семигорского грязевого вулкана представлен серыми мергелями и серыми песчаниками нижнего мела, многочисленны белые налеты выцветов.

По нашим наблюдениям, состав обломочного материала гораздо шире. Поверхность действительно усеяна угловатыми обломками желтых и розовых мергелей (рис. 4). Но кроме них были выявлены достаточно многочисленные, тоже угловатые обломки кальцитовых жил и редкие обломки плотных зеленовато-серых пород, которые, возможно, и относились ранее к песчаникам.

Проведено детальное изучение минералого-геохимических особенностей тяжелой фракции как глинистой вулканической брекчии, так и выявленных обломков различных пород.

Минеральные ассоциации тяжелой фракции глинистой брекчии

Проба сопочной брекчии весом около 30 кг отобрана на вулкане и подвергнута отмучиванию. Полученная алеврит-песковая составляющая была классифицирована по размерам, каждая фракция разделена в тяжелой жидкости. Концентраты тяжелых минералов, представленные в основном частицами менее 0,1 мм, изучались под электронным микроскопом GEOL GSM-6490LV с микроанализатором.

Следует отметить некоторые проблемы при изучении концентратов шлиховых проб. Нет достаточно четких критериев для разделения минералов: новообра-

Таблица 1. Химический состав газов, выделяемых грязевыми вулканами Кубани, расположенными на породах мелового возраста

Грифон	Год исследования	Содержание газа, % объемн.					
		O ₂	H ₂	CO ₂	N ₂ +редкие	CH ₄	Тяжелые углеводороды
<i>Гладковский вулкан</i>							
1	1951	0	—	0,1	12,6	86,4	0
2	1951	0	—	0,2	5,6	94,2	0
3	1951	0	—	0,3	7,5	92,2	0,01
7	1951	0	0,06	0,9	4,0	95,1	0,01
11	1951	0	—	0,9	3,3	95,8	0
12	1951	0	—	8,8	6,2	85,0	0,03
14	1951	0	—	0,5	6,6	92,9	0
16	1951	0	—	1,6	4,1	94,3	0,02
19	1951	0	0	1,4	4,7	93,9	0
21	1952	0	—	0,7	6,9	92,4	0
10	1952	0	—	1,9	0	98,1	0
21	1952	0	—	1,5	2,9	95,6	0
22	1952	0	—	0,7	4,0	95,3	0,04
28	1952	0	—	0,9	4,3	94,8	0
33	1954	0	—	0,8	3,2	96,0	0
1	1954	0,4	—	0,9	5,3	93,3	0
2	1954	0	—	1,0	5,2	93,8	0
5	1954	0	—	0,8	5,8	93,4	0
3	1954	0,7	—	0,9	5,8	92,6	0
<i>Шапсугский вулкан</i>							
1	1954	0	0	5,7	3,2	91,1	Следы
2	1954	0,1	0	5,4	4,0	90,5	»
3	1954	0	0	6,2	3,9	89,9	»
4	1954	0,3	0	4,4	2,1	93,2	»
8	1954	0	0	2,5	4,6	92,9	»
10	1954	0	0	4,6	4	91,4	»
5	1954	0,7	0	4,5	9,2	85,6	0
<i>Семигорский вулкан</i>							
1	1952	0	0	3,2	2,4	94,4	0,01
2	1952	0	—	14,3	1,5	84,2	0,02
4	1952	0	—	12,3	1,6	86,1	0,03
3	1954	0	0	14,7	1,6	83,7	0
5	1954	0	0	8,9	1,9	89,2	0
<i>Гладковская сальза (на третичных отложениях, но вблизи Гладковского вулкана)</i>							
1	1951	0,1	—	0,5	10,6	88,7	0,07
1	1951	0	—	0,5	6,3	93,2	0,03
1	1951	0	—	0,4	4,6	95,0	0,02

зованных в грязевулканическом процессе и заимствованных из нижнемеловых, майкопских или других отложений. Степень окатанности минералов обычно принимается в качестве главного критерия, но он несколько размыт и не всегда однозначен. Приходится учитывать и вероятные термодинамические условия образования минералов в «столбе дегазации», завершающиеся более низкотемпературны-



Рис. 4. Характер сопочной брекчии Семигорского вулкана

ми и низкобарическими условиями (Беленицкая, 2008). Очевидны возможности возникновения самородных минералов, сульфидов, карбидов, некоторых окислов. Маловероятно образование многих силикатов. В завершающие этапы внедрения флюидного потока при условии проникновения в зону минералообразования кислорода вероятны новообразования карбонатов, сульфатов, хлоридов, некоторых низкотемпературных (телетермальных) сульфидов и силикатов.

Еще один недостаток — трудность диагностики при исследованиях минералов на микроанализаторе. Объекты изучения достаточно мелкие (обычно доли мм), наблюдать морфологию минерала, его габитус удается далеко не всегда. Химизм минерала простого состава легко расшифровать, но минералы сложного состава и микросростки минералов настолько изменчивы по составу, что надежная диагностика невозможна. Рентгеновская диагностика зерен минералов размером 0,01—0,05 мм весьма затруднительна, поэтому проведена лишь частично, и некоторые минералы остаются неидентифицированными.

Все же изучение аксессуарной минералогии тяжелой фракции сопочной брекчии Семигорского грязевого вулкана показало очень интересные результаты. Установлено, что в брекчиях Семигорского вулкана присутствуют индивиды и агрегаты самородных минералов, сульфидов, оксидов, карбонатов, фосфатов, арсенатов, разнообразные минералы свинца.

В составе сопочной брекчии встречены самородные минералы — свинец и самородное железо. Самородное железо обнаружено во многих вулканах; самородный свинец — довольно редок.

Минералы свинца. Находки самородного свинца — индивидуальная особенность Семигорского вулкана. Попадают довольно крупные зерна — до $0,4 \times 0,2$ мм, но чаще мелкие индивиды, имеющие размеры в первые десятки микронов. Частицы самородного свинца несколько округлы, кажутся слабо окатанными (рис. 5). Часто крупные зерна неоднородны, вместе с самородным свинцом фиксируются продукты его окисления, в частности, массивотит (PbO). На поверхности зерен местами фиксируется ряд линий. Возможно, местами свинец развивается за счет сульфида свинца — галенита, унаследова спайность этого минерала, еще вероятны перемещения в брекчии.

Характерна чаще всего полная стерильность химического состава свинца всех изученных образцов (более 10), примеси фактически отсутствуют. Лишь в одном случае наблюдается предположительно слабозелезистый свинец.

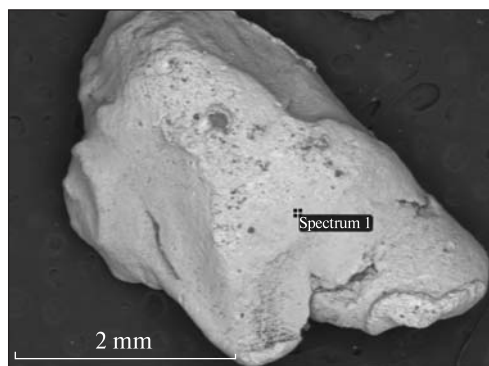
Сомнения в природном происхождении свинца, скорее всего, отпадают, ибо свинец лишен всяких примесей, а свинец, скажем, в дробии имеет примеси сурьмы и других металлов. Кроме того, встречены разнообразные минералы свинца — карбонаты, фосфаты, оксиды, арсенаты, что тоже говорит о природной зараженности свинцом.

Spectrum processing:
Peak possibly omitted: 0.515 keV

Processing option: All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 2

Standard:
Pb PbF2 1-июн-1999 12:00 AM

Element	Weight, %	Atomic, %
Pb M	100.00	100.00
Totals	100.00	



Spectrum processing:
Peak possibly omitted: 0.259, 0.505 keV

Processing option: All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 2

Standard:
Pb PbF2 1-июн-1999 12:00 AM

Element	Weight, %	Atomic, %
Pb M	100.00	100.00
Totals	100.00	

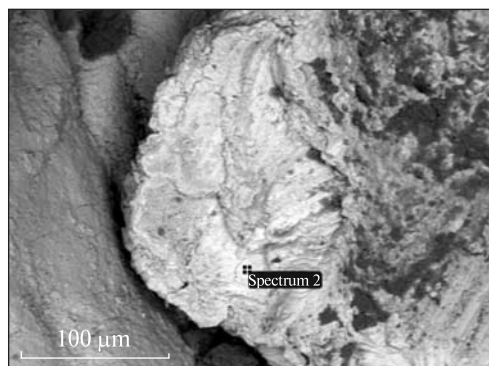


Рис. 5. Самородный свинец (электронный микроскоп с микроанализатором)

Наряду с самородным свинцом был встречен ряд других его минералов. Минералогия свинца насчитывает несколько минералов, в том числе галенит, церуссит, полисферит, тсумебит, арсенат Pb — миметизит.

Галенит представлен железистой разновидностью — железистым галенитом. Это мелкие (10—30 микронов) слабо округленные частицы. Содержание Fe изменяется от 2,56 до 6,72 %, скорее всего это изоморфная примесь. Карбонат свинца, церуссит встречен дважды в виде относительно крупных, до 100 и даже 300 микронов, зерен и агрегатов.

В числе минералов свинца два фосфата. Один из них довольно близок по составу пироморфиту, точнее, его кальциевой, содержащей до 8—9 % CaO, разновидности — полисфериту. Наконец, в трех случаях диагноз минералов даже предположительно поставить не удалось. Скорее всего, это смеси минералов, в каждом случае содержащие от 13,82 до 32,26 % Pb.

Ранее было описано подобие твердого раствора свинца в цинке (Е.Ф.Шнюков, В.В.Иванченко, 2015). В сопочной брекчии вулкана Школьного, расположенного рядом с Семигорским, в аксессуориях преобладает цинк, а не свинец.

Гидроксиды железа, чаще всего замещающие органические остатки, являются, скорее всего, окисленными псевдоморфозами пирита по органике (сферы, изредка пластинки). Размеры их не более 100 микронов. В нескольких случаях вероятен гематит. Это предположительное определение, найденный минерал близок по составу полисфериту, других доказательств нет — из-за очень мелких размеров зерен — около 20 микронов.

Фосфаты. Точно также предположительно определены фосфаты — тсумебита $(Pb, Cu)_5[PO_4]_2 \times 6H_2O$. В нашем случае набор элементов, замещающих Pb, иной — Fe и Ca, поэтому первую часть формулы минерала, возможно, следует написать как (Pb, Fe, Ca) .

Предположительно миметизит $(Pb_5[AsO_4]_3Cl)$ встречается среди агрегатов мельчайших стяжений. Размеры агрегатов 70×40 мкм, содержание железа от 1,69 до 9,60 %.

Встречены минералы вольфрама — вольфраматы. Изучены два небольших (10—20 микронов) зерна, которые по составу элементов близки фербериту — вольфрамату железа. В обоих случаях найденный минерал представлен ферберитом с примесью кобальта. Это предположительно кобальтовый ферберит.

Силикаты. Многочисленны минералы из класса силикатов — пироксены, амфиболы, гранаты и др. Зерна их окатаны, и терригенное происхождение этой группы силикатов особых возражений не вызывает. В то же время часто встречаются такие минералы, как глауконит, сколит, биотит, попадались трудно диагностируемые алюмосиликаты.

Еще раз подчеркнем, что многие определения минералов условны, ибо размеры индивидов не позволяют привести их детальное минералогическое изучение и приходится исходить только из химического состава наблюдаемого минерала.

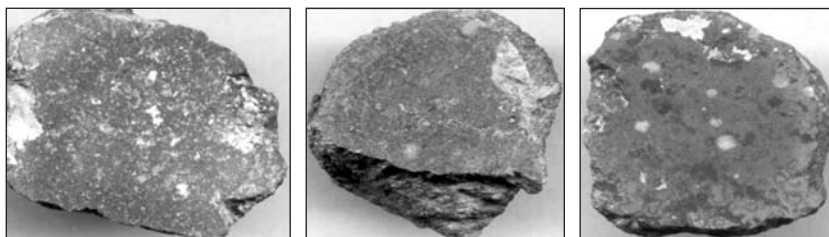
Минералогические особенности обломков

Впервые выявленные в составе грязевулканических брекчий Семигорского вулкана достаточно крупные обломки зеленовато-серых мелкозернистых пород и кальцитовых жил представляют, безусловно, особый интерес.

Обломки размером от 1 до 3 см зеленовато-серых мелкозернистых пород, ранее, вероятно, относимых к песчаникам, иногда незначительно окатаны. В разрезе обломков наблюдается неоднородность текстуры, проявленная присутствием в тонкозернистой матрице более крупных включений белых кристаллических агрегатов (рис. 6).

При более детальном изучении выявляется, что в большинстве случаев белые включения ксеноморфны, возможно они являются измененными кристаллоклетами полевых шпатов. Но в одном из образцов (обр. 3, рис. 6) белые включения представлены сферолитами кремнистого вещества; структура матрицы породы несет явные следы метасоматических преобразований, в том числе — и сульфидную минерализацию (рис. 7).

Обломки кальцита ранее отмечались в сопочной брекчии многих грязевых вулканов. В.А. Калюжный, Л.Ф. Телепко, А.С. Ширица (1984) установили характерную особенность кальцита из грязевых вулканов — наличие включений специфического углеводородного состава. Температуры их гомогенизации в жидкую фазу соответствуют (без поправки на давление) 100—150 °С, в единичных случаях — 210 °С. Кислотность включений близка к нейтральной (рН = 7,0—7,2). Межзерновое пространство кальцита, например, Гладковского вулкана обогащено битумным веществом, газовым анализом установлено значительное содержание метана с примесью этана и пропана. В составе летучих компонентов преобладает метан. Плотность метана высокая, что свидетельствует о высоком давлении флюида (выше 40 МПа) в среде кристаллизации кальцита.



Обр. 1

Обр. 2

Обр. 3

Рис. 6. Типичные обломки хлоритизированных мелкозернистых пород из сопочной брекчии Семигорского вулкана. Увеличение $\times 2$

Включения углеводородов и метана высокой плотности захватывались кальцитовыми агрегатами в период активизации грязевулканической деятельности при выбросе на поверхность вместе с водно-пелитовой сопочной массы (Наумко И.М., Калюжный В.А., Телепко Л.Ф., Сворень И.М., Сахно Б.Э.).

Кальцит содержит газопо-жидкие (гомогенизация происходит при $120\text{ }^{\circ}\text{C}$) и газовые включения. Температура кальцитообразующих растворов — $100\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$, в отдельных случаях — $210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В.А.Калюжный, Л.Ф.Телепко, А.С.Щирица (1984) по данным изучения включений предполагают гидротермальное образование кальцита в водно-пелитовой среде вулканов, содержащей фазовые обособления (потоки, пузырьки) жидких углеводородов и метана. При этом авторы допускают доразщивание обломков кальцита, первично захваченных потоком брекчии при пересечении осадочных толщ.

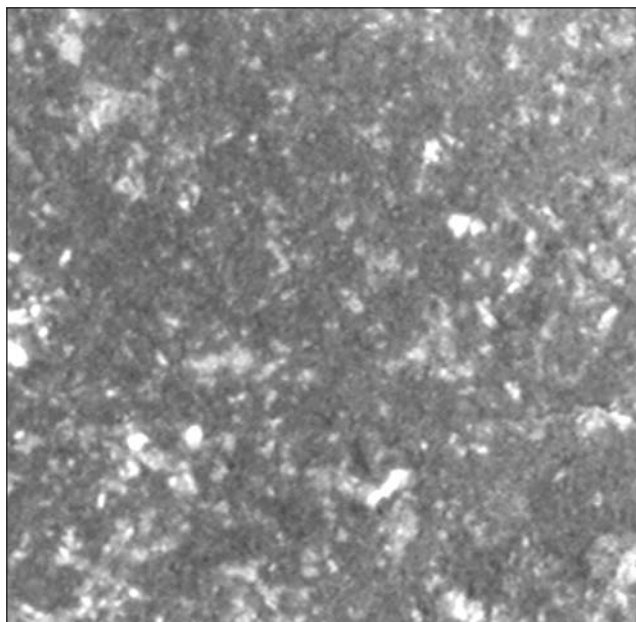
По нашему мнению, такие кальцитовые жилы — продукт грязевулканического процесса в поздние относительно низкотемпературные фазы, хотя, конечно, нельзя исключать и возможность выноса флюидно-глинистым материалом обломков пород (в том числе и жил) из толщ, слагающих более глубокие горизонты фундамента.

Обломки карбонатных (кальцитовых) жил Семигорского вулкана по ряду признаков существенно отличаются от отмеченных выше обломков из грязевулканических брекчий других грязевых вулканов.

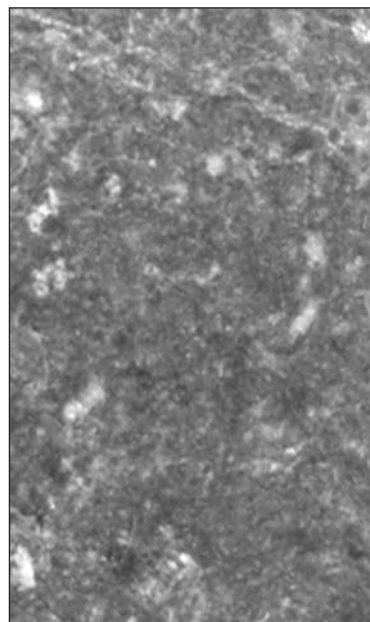
Прежде всего, следует отметить, что в более ранних описаниях Семигорского вулкана обломки кальцитовых жил не отмечались. Также в кальцитовой матрице этих жил не отмечено битумное вещество, в кристаллах кальцита отсутствуют газопо-жидкие включения.

Поэтому находки в сопочной брекчии Семигорского грязевого вулкана многочисленных обломков кальцитовых жил с сульфидной минерализацией размером до 20 см по длинной оси (рис. 8, 9) являются особенно интересными.

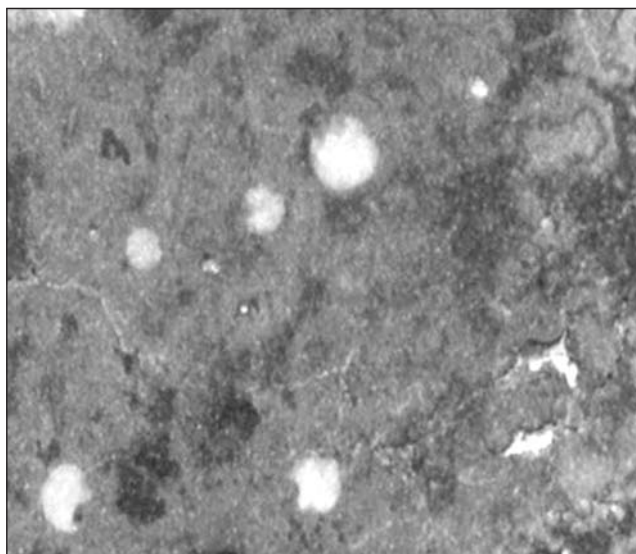
Обломки карбонатных жил представляют собой угловатые пластины толщиной до 3—5 см и неправильной формы обломки таких пластин. Основная минеральная составляющая жил и обломков — крупнозернистый (индивиды до 1,5—2 см) кальцит белого цвета полупрозрачный до прозрачного. Жилы обычно характеризуются крупнокристаллическим строением кальцита (см. рис. 8, 9). Вдоль внешних контактов жил часто наблюдаются тонкие (0,3—1 мм) примазки вмещающей породы и только в единичных образцах — более массивные (до 8—10 мм) реликты такой породы (рис. 5, б).



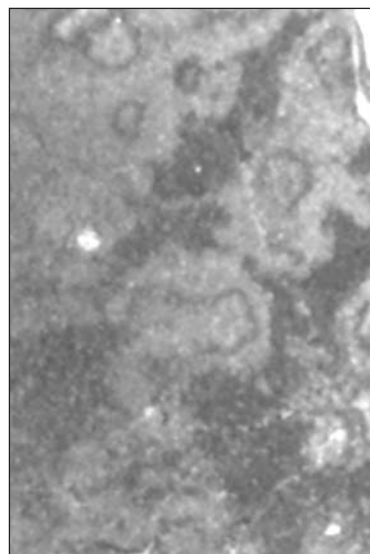
Обр. 1 (фрагмент)



Обр. 2 (фрагмент)



Обр. 3 (фрагмент 3-а)



Обр. 3 (фрагмент 3-б)

Рис. 7. Структуры обломков пород в составе грязевулканической брекчии вулкана (фрагменты, увеличение $\times 30$)

В кристаллической массе кальцита, выполняющего жилы, часто наблюдаются признаки тектонизации, выраженные:

1) резкими изменениями мощности жил, обусловленными, вероятнее всего, процессом будинирования. На возможность именно будинажа указывают и скопления пустот в карбонатной матрице вблизи межбудинных пережимов (рис. 8).

2) развитием вдоль внешних контактов серий тонких субпараллельных контактам трещин, которые трассируются развитием плотных агрегатов мелкозер-

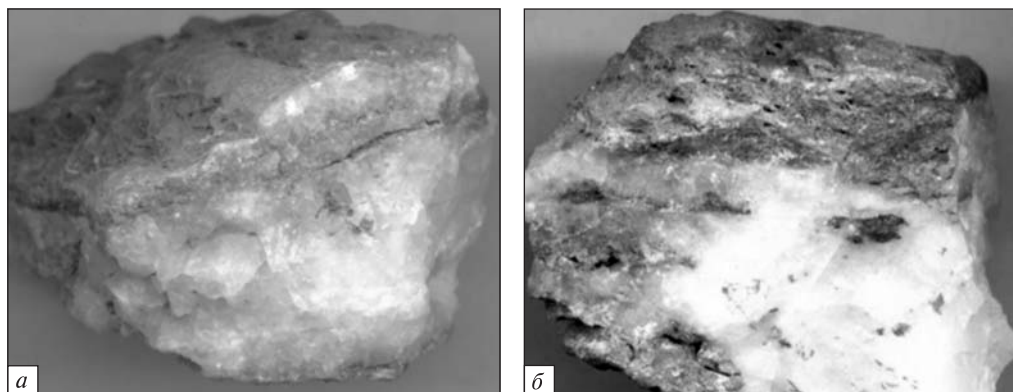
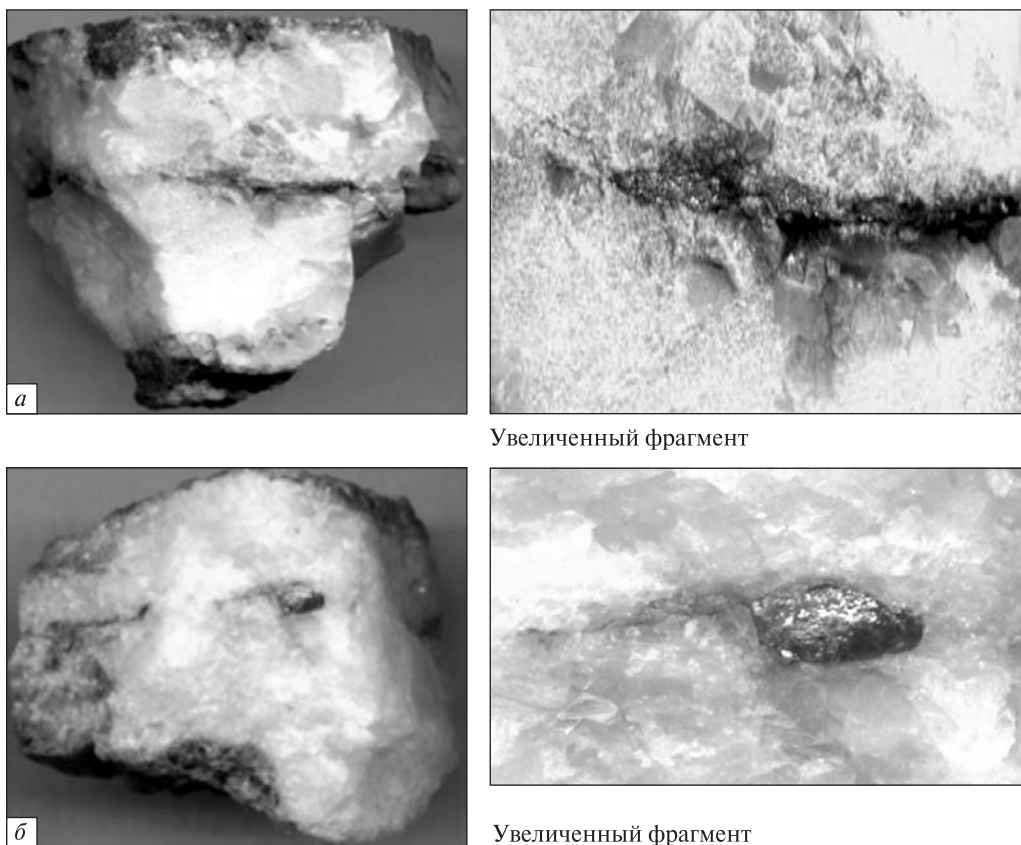


Рис. 8. Внешний вид обломков карбонатных жил. Видны вмещающие породы, полосы трещиноватости с серым мелкозернистым карбонатом, зияющие пустоты изменения в мощности карбонатных жил (вероятно — результат будинирования)



Увеличенный фрагмент

Увеличенный фрагмент

Рис. 9. Характер выделения агрегатов и индивидов пирита по трещинам в центральной части карбонатных жил

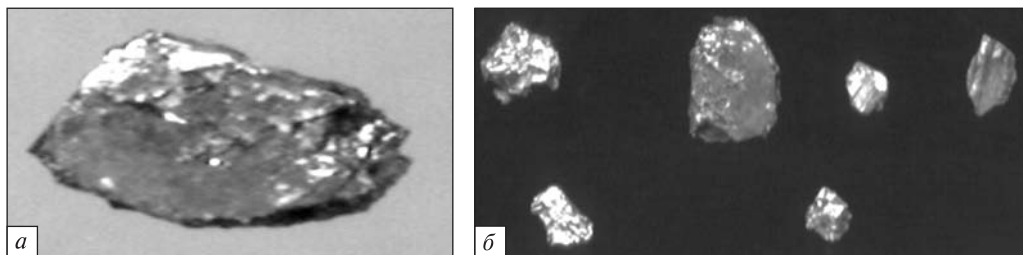


Рис. 10. Морфология крупных (более 1 мм) кристаллов пирита из трещин в центральной части карбонатных жил (бинокуляр)

нистого сероватого кальцита, в результате чего вдоль контактов местами формируется типичная «книжная текстура». Иногда трещины не залечиваются мелкозернистым карбонатом и остаются зияющими (рис. 8).

Во многих обломках вдоль центральной зоны жил наблюдается система трещин, параллельных контактам и выполненными разнозернистыми агрегатами пирита (рис. 8, 9). Иногда наблюдаются и единичные мелкие гнезда пирита вблизи контактов жил.

В основных сульфидных прожилках преобладают кристаллы пирита размером до 3 мм (рис. 9, 10), морфология которых свидетельствует об их образовании в условиях свободного роста.

Электронно-микроскопическое изучение мелко- и тонкозернистых (0,2—0,5 мм и менее) фракций сульфидов, выделенных из карбонатной матрицы жил, также выявляет распространенность идиоморфных и субидиоморфных кристаллов. Сульфиды представлены исключительно пиритом в виде мелких кристаллов или сростков кристаллов, чаще всего кубического габитуса (рис. 11).

Некоторые особенности состава обломков пород и жил

Обломки пород. Структурно-текстурные различия обломков пород весьма четко отражаются и в особенностях их химического состава (табл. 2). Для одних обломков при низком содержании SiO_2 характерны повышенные содержания железа, магния, титана, глинозема, кальция, а также никеля, титана, хрома и цинка. В целом, такой состав обломков соответствует основным породам.

В метасоматически измененных обломках (обр. 3, рис. 6, 7) отмечается увеличение содержания SiO_2 при заметном снижении содержаний железа, никеля, хрома и некотором увеличении содержания цинка, что, вероятно, связано именно с метасоматической переработкой исходных мафических пород.

Следует подчеркнуть, что низкие содержания свинца в этих породах (табл. 3) указывают на отсутствие связи с ними акцессорной минерализации свинца в глинистой матрице сопочной брекчии.

Таким образом, обломки мелкозернистых зеленовато-серых пород из грязевулканических брекчий Семигорского вулкана являются, возможно, результатом брекчирования в разной степени измененных пород (вероятно — туфов) основного состава. Определение их исходной геологической позиции требует проведения более детальных исследований.

Кальцитовые жилы. Химический состав карбонатной матрицы жил отличается некоторым своеобразием. Следует особо отметить некоторую необычность

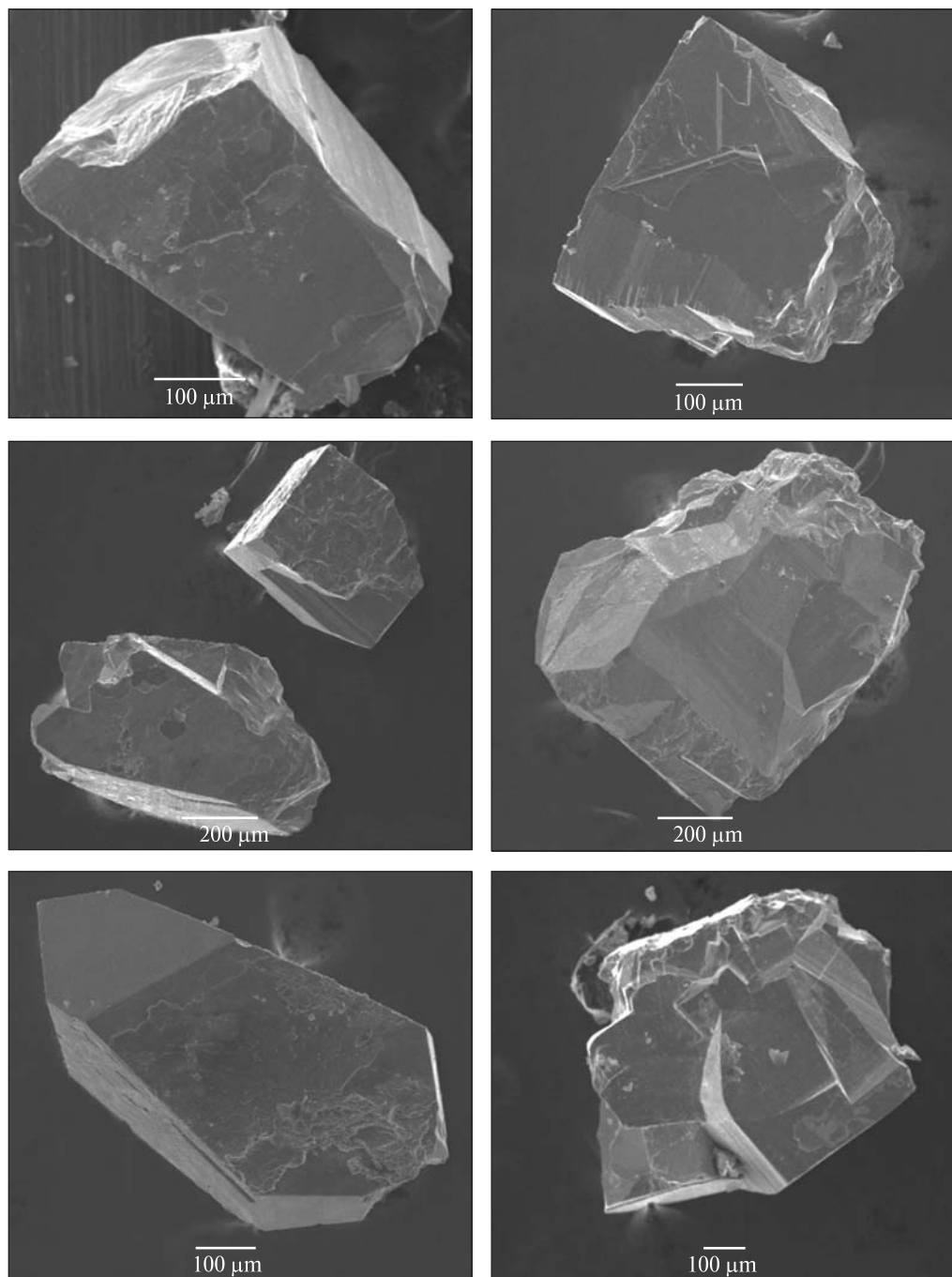


Рис. 11. Морфология мелких (менее 1 мм) кристаллов пирита в карбонатных жилах (электронный микроскоп)

вещественного состава минеральных ассоциаций карбонатных жил. Крупнозернистый карбонат центральной части жил по химическому составу соответствует кальциту с невысоким уровнем магнезиальности (табл. 4). В мономинеральной фракции крупнозернистого карбоната основным компонентом есть CaO , т.е. минерал является кальцитом с несколько повышенной магнезиальностью. Незна-

Таблица 2. Химический состав обломков хлоритизированных пород Семигорского вулкана (рентген-флуоресцентный анализ. Аналитик: В.В. Загородний)

Проба	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	Cl	H ₂ O-	ppp	Σ
Обломок № 1	24,83	1,63	16,40	24,45	0,06	9,28	5,10	0,15	0,12	0,16	0,03	0,17	0,29	10,71	93,37
Обломок № 3	44,69	1,54	13,81	10,60	0,06	8,56	5,10	2,62	0,12	0,29	0,20	0,16	0,29	7,18	95,21

Таблица 3. Элементы-примеси в составе обломков хлоритизированных пород Семигорского вулкана (рентген-флуоресцентный анализ. Аналитик: А.В. Андреев)

Проба	Содержание элементов, г/т													
	Mn	Ni	Ti	V	Cr	Mo	Cu	Pb	Zn	As	Zr	Y	Sr	Ba
Обломок № 1	4416	222	>1 %	Н.опр.	478	3	23	<2	148	5	141	25	94	53
Обломок № 3	2626	85	>1 %	Н.опр.	5	5	23	1	210	13	99	25	91	86

Примечания: Кларковые значения: Nb, Bi, Sn, Ge, Ga, Sc, Be, Yb, Li, Ag, Co; Ниже чувствительности метода: W, Ta, Hf, Sb, Cd, As, Th, Ce, La

Таблица 4. Химический состав (в %) карбоната кальцитовых жил (рентген-флуоресцентный анализ. Аналитик: В.В. Загородний)

Проба	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	Cl	H ₂ O-	ppp	Σ
Кальцит крупно-зернистый	0,70	0,04	0,24	1,82	0,59	1,45	65,78	0,52	0,00	0,01	0,01	0,00	0,04	28,38	99,58

чительные примеси SiO₂, Fe₂O₃, Na₂O отражают, вероятно, присутствие тонкозернистых включений в кристаллах, а MnO является изоморфной примесью.

При явно гидротермальном облике кристаллов кальцита поиск в них газовойжидких включений результатов не дал. Вместе с тем результаты химического анализа фиксируют явный избыток CaO в составе кристаллов, что вынуждает предполагать присутствие резко обогащенной кальцием фазы (табл. 4). Диагностика такой фазы и выяснение условий образования подобной минеральной ассоциации требует проведения специальных исследований.

По уровню концентраций элементов-примесей крупнозернистый кальцит оказывается наиболее «чистым», светло-серый карбонат просечек вдоль контактов («книжная текстура») несколько обогащен цинком, а для серого карбоната тонких секущих прожилков характерны несколько повышенные содержания титана, хрома, меди, скандия, что сближает карбонат этого типа с вмещающими породами, для которых типичны повышенные содержания титана, меди, скандия, иттрия и фосфора (табл. 5, 6).

Состав элементов-примесей в монофракции пирита характеризуется отчетливо повышенным содержанием триады Cu-Ag-Ba. В целом, такой состав примесей характерен для многих гидротермальных пиритов, в том числе — и золоторудных районов.

Как свидетельствуют результаты, приведенные в табл. 6 и 7, повышенные содержания меди и серебра с никелем вполне соответствуют геохимическим ас-

Таблица 5. Элементы-примеси в карбонатных жилах и породах (спектральный анализ)

Характеристика проб	Содержания элементов, г/т												
	Mn	Ni	Ti	V	Cr	Cu	Pb	Ag	Zn	Sc	Y	P	Ba
Вмещающие породы	5000	6	1000	30	10	50	5	<1	—	20	50	>1%	—
К/з кальцит из жил	>10000	5	30	3	—	10	3	Сл	—	—	6	500	200
Карбонат книжной текстуры	>10000	5	10	4	3	10	4	Сл	80	—	—	500	200
Прожилки серого карбоната	>10000	5	100	5	10	30	4	Сл	—	10	10	600	300

Таблица 6. Элементы-примеси в крупнозернистом кальците карбонатных жил (рентген-флуоресцентный анализ, аналитик: А.В. Андреев)

Образец	Концентрации элементов, г/т								
	Fe	Mn	Ni	Mo	Cu	Pb	Zn	Sr	Ba
Кальцит	6527	6821	37	<3	9	<2	7	1697	246

Примечание. Здесь и в табл. 6: Кларковые значения: Zr, Nb, Bi, Sn, Ge, Ga, Be, Yb, Li; Ниже чувствительности метода: Ta, Hf, Sb, Cd, As, Th, Ce, La

социациям гидротермальных образований. Высокое содержание бария (более 1 %) указывает на присутствие в концентрате примеси барита, что тоже соответствует представлению о гидротермальном генезисе сульфидной минерализации.

Вместе с тем, несомненно, гидротермальное происхождение кальцита карбонатных жил еще не свидетельствует о глубинности минералообразующих флюидов. Определенная информация о происхождении карбонатного вещества может быть получена на основании данных изотопно-геохимических исследований. Предварительное изучение вариаций изотопного состава углерода и кислорода выявляет, что в кальцитовых жилах значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ для крупнозернистого кальцита и просечек мелкозернистого серого кальцита практически одинаковы (табл. 8).

Это позволяет предполагать, что жилы формировались за счет переотложения карбоната осадочных карбонатных пород (Галимов, 1967; Устинов, 1976). Некоторое обогащение изотопом ^{18}O карбоната обломков мелкозернистых измененных основных пород указывает на иной, хотя также не глубинный, изотопный состав кислорода метасоматизирующих растворов.

Рассматривая вопрос о роли глубинных газово-флюидных потоков в формировании геохимических парагенезисов грязевулканических брекчий, следует еще раз подчеркнуть высказанное выше предположение, что кальцитовые жилы могут быть либо продуктом наиболее позднего газово-флюидного потока низкотемпературной фазы, либо вообще являются обломками пород, захваченных при миграции глинистой массы.

В любом случае образование кальцитовых жил из грязевулканической брекчии Семигорского вулкана вряд ли связано с эволюцией основного газово-флюидного потока, что подтверждается отсутствием газово-жидких включений с металлом в кристаллах кальцита жил.

Таблица 7. Состав примесей в сульфидном концентрате из карбонатных жил (эмиссионный спектральный анализ)

Образец	Концентрации элементов, г/т								
	Mn	Ni	Co	Cr	Cu	Ag	Zn	P	Ba
Сульфидная фракция из кальцитовых жил	3000	50	5	6	300	1	—	1000	>10000

Таблица 8. Изотопный состав кислорода и углерода различных кальцитов карбонатных жил

Минерал	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW
Кальцит к/з прозрачный	—2,37	24,14
Кальцит м/з серый тонких просечек	—2,24	25,22
Карбонат из обломка породы № 1	—1,48	28,24

Специфическое минералообразование в условиях высоких температур и существенно метанового состава газов могло осуществляться в динамической среде с образованием микрозернистых минералов, не успевающих объединяться в более крупные агрегаты.

Установленное разнообразие микрокристаллических минеральных форм свинца, фосфора (см. выше) отражает, видимо, именно этот этап глубинного минералообразования. В этом процессе могли также формироваться микрокристаллы карбонатов, магнетита, кварца, изотопные характеристики которых будут соответствовать параметрам глубинных флюидов.

Такое предположение возвращает нас к необходимости расширенного изучения минералогии и геохимии именно глинистой фракции брекчии, в составе которой уже обнаружены микрокристаллы довольно редких минералов.

Таким образом, вопрос о присутствии геохимических или изотопных «меток» глубинного флюида в составе обломков пород и кальцитовых жил остается открытым, его решение требует проведения дополнительных исследований.

Вместе с тем, нельзя исключать возможность проявления на Семигорском вулкане иного, более специфического процесса минералообразования — рециклингового. Описанные модели гидротермально-рециклингового механизма рудообразования (Кривцов, 1992; Лисицин и др., 1992) базируются на представлениях о взаимодействии глубинного термально-флюидного потока с пластовыми водами осадочного чехла, в результате которого возникает циклическая гидродинамическая система. Модель минералообразования в рециклинговых системах реализуется как в геодинамических глубоководных океанических обстановках, так и на шельфах, в перикратонных бассейнах.

Таким образом, приведенные выше результаты исследований выявляют в составе грязевулканических брекчий Семигорского вулкана не менее трех специфических минеральных групп, различающихся как составом слагающих минералов, так и геохимическими ассоциациями:

- среди тяжелых минералов, выделенных из глинистой фракции грязевулканической брекчии, распространены различные минеральные формы соединений свинца, фосфаты, самородные металлы;
- мелкозернистые породы зеленовато-серых обломков содержат повышенные (по сравнению с осадочными образованиями) концентрации никеля, хро-

ма, что позволяет предположительно рассматривать их как метасоматически измененные эффузивы (вероятно — туфы) основного состава;

- соответствие изотопного состава углерода и кислорода кальцита жил (табл. 8) изотопным параметрам карбонатов осадочных пород отражают, вероятнее всего, формирование кальцита жил за счет мобилизации карбонатного вещества вмещающих пород, а будинированность карбонатных жил и их насыщенность параллельными контактам тонкими просечками агрегатов мелкозернистого серого карбоната и кристаллического пирита свидетельствует о значительных тектонических напряжениях и их сдвиговом характере.

Таким образом, в составе грязевулканической брекчии Семигорского вулкана фиксируется присутствие минеральных ассоциаций, захваченных или образовавшихся в разной среде и в различных физико-химических условиях.

Обломки измененных туфов основного состава захватывались, вероятно, на значительных глубинах, на уровне горизонтов распространения мезозойских эффузивных образований.

Обломки кальцитовых жил захватывались из глинисто-карбонатных толщ более высоких уровней разреза. Отсутствие в кристаллах кальцита газово-жидких включений и избыточное содержание СаО позволяют предполагать, что образование жил происходило сначала в условиях высоких (до 1000 °С) температур с декарбонизацией карбонатных пород и последующим флюидным ростом кальцита при снижении температуры.

Присутствие в измененной глинистой матрице грязевулканических брекчий микрозерен самородных металлов, различных соединений свинца, фосфатов позволяет предполагать их образование в высоковосстановительной среде газового потока в процессе извержения вулкана.

В заключение отметим следующее:

Семигорский грязевой вулкан, характеризующий вулканы с грязевулканическим очагом в нижнемеловых породах, обладает рядом особенностей. Многолетние геологические наблюдения позволяли предполагать отсутствие в этой морфоструктуре катастрофических извержений (М.И. Суббота, 1964).

Сопки всех грязевых вулканов на нижнемеловых отложениях не велики по размерам и гораздо меньше грязевых вулканов на майкопской основе.

В составе меловых метановых газов Семигорского вулкана содержатся лишь незначительные примеси (следы) тяжелых углеводородов. Газы майкопских вулканов Керченского и Таманского п-овов чаще содержат H_2S .

Своеобразна и минералогия аксессуариев Семигорского грязевого вулкана. Здесь проявлена минералогия свинца — самородный свинец, оксид свинца, карбонат свинца, что явно указывает на участие свинца в разных стадиях развития грязевого вулкана. Брекчия соседнего Школьного вулкана имеет «цинковую специализацию». Наблюдаются структуры распада предположительно твердых растворов свинца в цинке.

Повсеместно во всех вулканах встречено самородное железо.

Фиксируются также силикаты — как высокотемпературные, так и низкотемпературные. Последние явно грязевулканического происхождения, а амфиболы, пироксены, циркон и др. — скорее всего терригенный материал.

Полиметаллическая специализация характерна для грязевых вулканов на нижнем мелу, вулканы на майкопских отложениях имеют другую металлогеническую нагрузку.

Все это позволяет достаточно обоснованно предполагать, что Семигорский грязевой вулкан функционирует, скорее всего, в результате периодической активизации глубинного флюидного потока с эпизодическим выносом на поверхность как продуктов дезинтеграции многокилометровых толщ подстилающих пород, так и аутигенных минеральных образований, формировавшихся в активной флюидно-глинистой среде при повышенных температурах (Кропоткин, Валяев, 1980 и др.). Нельзя исключать, что такая динамическая система эволюционировала под воздействием не только глубинного потока, но и в условиях развития механизма субмаринной рециклинговой системы (Кривцов, 1992; Лисицын и др., 1992).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беленицкая Г.А.* Углеводородные флюиды в системе восходящих разгрузок в областях седиментогенеза // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезисы. М.: Геос, 2008. — С. 62—65.
2. *Белоусов В.В., Яроцкий П.А.* Грязевые сопки Керченско-Таманской области // Пробл. советской геологии. — М.: ОНТИ НКГП СССР. — 1956. — 45 с.
3. *Галимов Э.М.* Об эволюции углерода Земли // Геохимия. — 1967. — № 5. — С. 530—536.
4. *Калюжный В.А., Теленко Л.Ф., Ширица А.С.* Состав и РТ-параметры глубинных флюидов по данным изучения включений в кальцитах из выбросов грязевых вулканов // Минер. сборник. — 1984. — Вып. 2. — С. 32—36.
5. *Кривцов А.И.* Модели субмаринного рудонакопления / Металлогения современных и древних океанов. — М.: Научн. тр. ЦНИГРИ, 1992. — С. 5—13.
6. *Кропоткин П.Н., Валяев Б.М.* Геодинамика грязевулканической деятельности / Сб.: Геологические и геохимические основы поисков нефти и газа. — Киев: Наук. думка, 1980. — С. 148—178.
7. *Лисицын А.П., Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г.* Гидротермы и руды на дне океана / Металлогения современных и древних океанов. — М.: Научн. тр. ЦНИГРИ, 1992. — С. 14—40.
8. *Наумко И.М., Калюжный В.А., Теленко Л.Ф., Сворень Й.М. и др.* Об условиях образования кальцита и гипса из выбросов грязевых вулканов Керченского п-ова (по флюидным включениям) // Мат-лы XIII Междунар. конф. по термобарогеохимии и IV Симпозиума APIS. — Т. 2. — М.: ИГЕМ РАН, 2008. — С. 221—224.
9. *Славянов Н.Н.* О некоторых малоизвестных минеральных источниках Кубанской области // Материалы по общей и прикладной геологии. — 1928. — Вып. 82. — С. 15—25.
10. *Суббота М.И.* Новые данные о газах и типах грязевых вулканов района западной Кубани // Труды ВНИГНИ. — 1964. — Вып. 41. — С. 156—177.
11. *Устинов В.И.* Фракционирование изотопов углерода в процессе декарбонатизации // Геохимия. — 1976. — № 1. — С. 120—124.
12. *Шнюков Е.Ф., Иванченко В.В.* Самородные минералы в сопочной брекчии грязевых вулканов Азово-Черноморской провинции, развитых на нижнемеловых отложениях // Геол. и полезн. ископ. Мирового океана. — 2015. — № 2. — С. 81—91.
13. *Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гнатенко Г.И. и др.* Грязевые вулканы Керченско-Таманской области. Атлас. — К.: Наук. думка, 1986. — 148 с.

Статья поступила 11.08.2015

Е.Ф. Шнюков, О.О. Юшин, О.О. Парышев, И.Н. Гусаков, В.В. Пермьяков

СВОЄРІДНІСТЬ СЕМИГОРСЬКОГО ВУЛКАНУ НА ПІВНІЧНОМУ ЗАХОДІ КАВКАЗУ

Наведено результати дослідження мінерального складу продуктів виверження Семигорського грязевого вулкану. Методом електронної мікроскопії вивчено акцесорну мінералізацію важкої фракції, виділеної з порід сопкової брекчії. Встановлено присутність індивідів і агрегатів самородних мінералів, сульфідів, оксидів, карбонатів, фосфатів, мінералів свинцю. Вивчення

мінерального складу грубоуламкової фракції дозволило виявити дві форми прояву мінералізації — карбонатну та силікатну. Характерною особливістю рудного грязьовулканічного процесу в Семигорському вулкані є поліметалічна спеціалізація крейдових відкладів.

Ключові слова: *грязьовий вулкан, сопкова брекчія, самородні елементи, фізико-хімічні умови*

E.F. Shnyukov, A.A. Yushin, A.A. Parishev, I.N. Gusakov, V.V. Permyakov

ORIGINALITY SEMIGORSKIY VOLCANO IN NORTHWEST CAUCASUS

The results of study of mineral composition of eruption product of Semigorsky mud volcano. Accessory mineralization of heavy fraction extracted from mud breccias was carried out by electron microscopy. It was found the presence of individuals and aggregates of native minerals, sulfides, oxides, phosphates, lead minerals, carbonates. Study on mineral composition of coarse fraction brought out two forms of mineralization — carbonate and silicate. Characteristic feature of ore process in mud volcano is polymetallic specialization in Cretaceous sediments.

Key words: *mud volcano, mud breccias, native elements, physical-chemical conditions.*