

Е.Ф. Шнюков¹, **Ад.А. Алиев**², **А.Д. Исмаилзаде**²,
Н.А. Маслаков¹, **А.М. Агаев**³, **В.В. Пермяков**⁴

¹ ГНУ «Центр проблем морской геологии, геоэкологии и осадочного рудообразования НАН Украины», Киев

² Институт геологии и геофизики НАН Азербайджана, Баку

³ Азербайджанский Государственный университет нефти и промышленности, Баку

⁴ Институт геологических наук НАН Украины, Киев

СУЛЬФИДЫ ЖЕЛЕЗА КАК ПОКАЗАТЕЛЬ УСЛОВИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНАХ АЗЕРБАЙДЖАНА

Сульфиды железа очень распространены в грязевых вулканах Азербайджана, генетически разнообразны и представлены пиритом, пирротином и марказитом. Кристаллы сульфидов железа зарождаются и растут в сопочной брекчии в условиях пустот и каверн, заполненных газоводными углеродными флюидами содержащими H_2S . Кристаллы пирита характеризуются наличием сложных скульптурных усложнений на гранях ступенек роста. Ступеньки роста, образующие антискелетные формы, сложные ступенчатые грани кристаллов образуются в моменты резкого изменения условий кристаллизации. Штриховка на гранях появляется в условиях загрязнения минералообразующих растворов механическими примесями. В грязевулканических пиритах встречаются Mn, Si и ряд халькофильных элементов.

Ключевые слова: сульфиды железа, грязевые вулканы Азербайджана, условия кристаллизации.

Сульфиды железа пользуются широким распространением в сопочной брекчии Азербайджана, при этом их видовой состав ограничен — пирит, пирротин, редко марказит. Детально эти минералы не изучались, лишь П.П. Авдусин (1939, 1948) отмечает пирит и марказит, возникающие в грязевулканическом процессе и часто сопровождающиеся аморфным сернистым железом — гидротроилитом. Нам наблюдать гидротроилит не удалось. В отличие от керченских грязевых вулканов, где пирротин — редкость, в азербайджанских вулканах этот минерал довольно распространен. Изучен изотопный состав серы пирита из грязевых вулканов Азербайджана [3].

Авторами было проведено минералогическое исследование сопочной брекчии 19 грязевых вулканов Азербайджана. Для изу-

© Е.Ф. ШНЮКОВ, Ад.А. АЛИЕВ, А.Д. ИСМАИЛЗАДЕ, Н.А. МАСЛАКОВ,
А.М. АГАЕВ, В.В. ПЕРМЯКОВ, 2018

чения отбирались пробы сопочной брекчии весом 30–35 кг, они отмывались, полученные материалы разделялись по размерам, выделялись магнитные, электромагнитные, тяжелые, легкие фракции, которые изучались под биноклем и на электронном сканирующем микроскопе SEM JSM 6490ZV Jeol с энергодисперсионным спектрометром JNCA Energy 350 в лаборатории Института геологических наук НАН Украины.

Среди всех сульфидов железа преобладающим развитием пользуется пирит. Он встречается в каждом изученном вулкане, в сопочной брекчии которых образует визуально видимые кристаллы, агрегаты сросшихся кристалликов, ксеноморфные выделения, обрастает обломочные выделения, иногда слагает жилки в обломках. Еще более интересны и наглядны выделения пирита под биноклем и при больших увеличениях в сканирующем электронном микроскопе. В отмытых тяжелой и электромагнитной фракциях многочисленны кристаллы пирита разнообразного облика. Изучение общего морфологического облика кристаллов позволяет зафиксировать в вулканах все три морфологических типа, выделяемых Ч.Д. Джафаровым [7] — кубические, октаэдрические и реже — пентагон-додекаэдрические кристаллы. Наибольшим распространением пользуется кубический тип пирита (рис. 1 *a, б, в*), реже попадаются кристаллы октаэдрического типа (рис. 2) и иногда — пентагон-додекаэдры.

Ад.А. Алиев и др. [3] справедливо констатируют преобладание кристаллов кубической сингонии и преимущественную локализацию крупных кристаллов в сопочной брекчии недавно извергавшихся вулканов. В единичных случаях вершины кубических кристаллов пирита имеют притупленные грани {111}. Микроиндивиды, образующие сростки, чаще всего представлены комбинациями нескольких простых форм {100}, {210}, {110}, {211}, {111}. Отмечено, что морфология кристаллов упрощается по мере их укрупнения.

Для понимания механизма развития сульфидов железа в сопочной брекчии необходимо установить условия их образования. По данным авторов сопочная брекчия состоит из обломочно-глинистой массы насыщенной флюидами, и даже после длительного пребывания образцов брекчии на поверхности, при погружении в воду заметно выделение газов. Р.Р. Рахманов [11] со ссылкой на М.Н. Субботу пишет, что в составе сопочной брекчии грязевого вулкана Локбатан через 8 лет после отбора содержалось до 1,5 см³/кг тяжелых углеводородов и до 0,4 см³/кг метана. Он же приводит сведения Ф.Г. Дадашева о том, что из килограмма сопочной брекчии, извергнутой на поверхность, выделяется 1–2 см³ газа. Присутствие макропор и пустот брекчии можно наблюдать на многих грязевых вулканах, не-

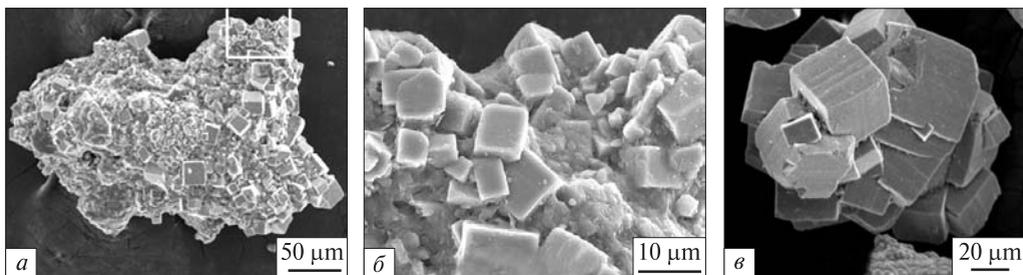
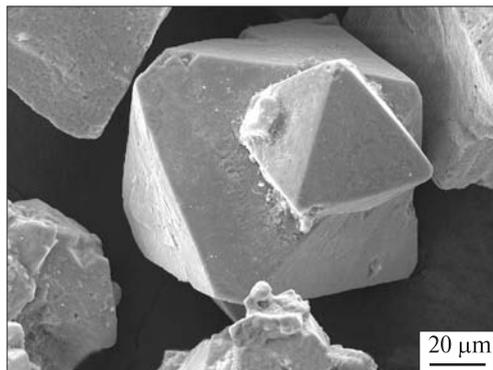


Рис. 1. Кубические кристаллы пирита: *a, б* — грязевой вулкан Дуровдаг, *в* — грязевой вулкан Айрантекен

Рис. 2. Кристаллы октаэдрического типа. Грязевой вулкан Нефтечала Пилпиляси



сомненно также существование более тонкой пористости. Прохождение флюидов через сопочную брекцию поддерживает пористость на достаточно высоком уровне. Пустоты и поры благоприятны для выпадения мельчайших индивидов пирита. Изучение на микроанализаторе брекции грязевого вулкана Булганак (Керченский п-ов) показало частое присутствие индивидов пирита внутри пустот и пор [12].

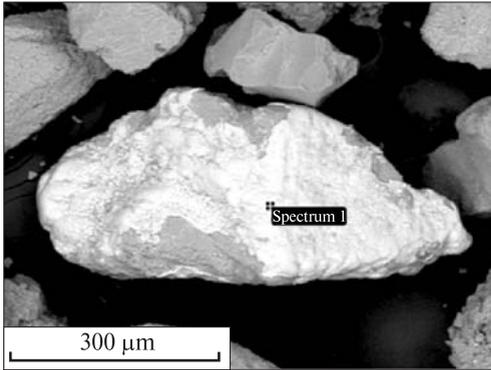
По нашему мнению, кристаллики пирита, зарождаясь в пустотах, насыщенных флюидами (углеводороды, CO_2 , H_2S , N), растут и за счет кристаллизационной силы вырастают за пределы пустот. При движении сопочной брекции вверх содержание H_2S может колебаться, что ведет к образованию не только пирита, но и пирротина, чему благоприятствуют изменение режима серы и значительные температуры флюидов. Иногда в пустотах возникают целые налеты кристалликов пирита. В некоторых случаях отдельные индивиды из состава налетов образуют довольно крупные (до 1 см) кристаллы или агрегаты кристаллов.

Причины избирательного роста кристаллов имеют свое объяснение. Д.П. Григорьев [6] отмечает, что при увеличении объема кристаллов, между индивидами минералов, в нашем случае — пирита, происходит своеобразная борьба за пространство, названная геометрическим отбором. В процессе роста индивидов, зародившихся на одной плоскости, происходит их развитие до соприкосновения друг с другом, дальше расти продолжают только кристаллы, перпендикулярно ориентированные к поверхности нарастания (см. рис. 1, а).

Надо полагать, в пустотах высаживаются и другие сульфиды, и самородные минералы. Обломочный материал в брекции играет важную роль, он способствует возникновению газовых пузырей вокруг обломков. Мелкие обломки служат своего рода центрами притяжения и замещаются или обрамляются сульфидами. Пустоты и поры в брекции часто разобщены, поэтому образующиеся в них минералы могут не иметь геохимической тождественности, хотя общие особенности геохимии флюидного потока сохраняются.

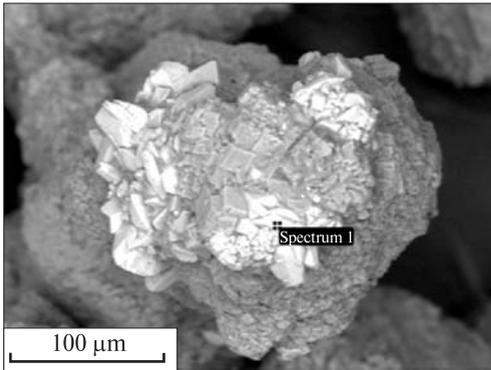
Наблюдавшиеся под электронным микроскопом образования пирита многообразны и зачастую необычны. Отмечаются сплошные выделения пирита, замещающие обломки сопочной брекции (рис. 3), реже это сгустки кристаллов в брекции (рис. 4), иногда просто наросшие кристаллы (рис. 5). Местами пирит образует как бы цемент вокруг обломков в брекции (рис. 6). Попадаются обломки жилок пирита (рис. 7).

Интерес вызывают нередкие шарообразные выделения пирита. Их правильная округлая форма, пустота в центральной части наводит на мысль об их образовании в газовой среде флюида, по аналогии со сферулами самородного железа и окислов железа (рис. 8). Иногда сферулы находятся группами (рис. 9). Встречаются фрамбоидальные стяжения (рис. 10 а, б), перекристаллизовывающиеся в многогранные кристаллы, в октаэдры или кубики (рис. 11, 12). Часто имеет



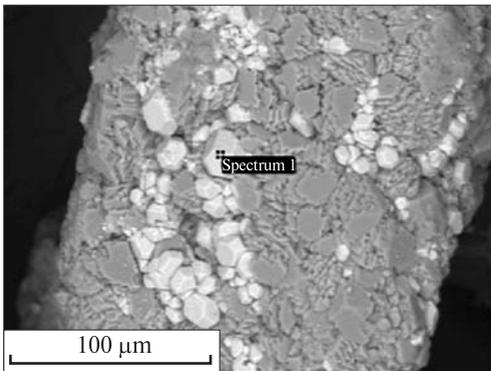
Element	Weight %	Atomic %
S K	55.97	68.89
Fe K	44.03	31.11
Totals	100.00	

Рис. 3. Сплошные выделения пирита на комках сопочной брекчии. Грязевой вулкан Пирекяшкюль



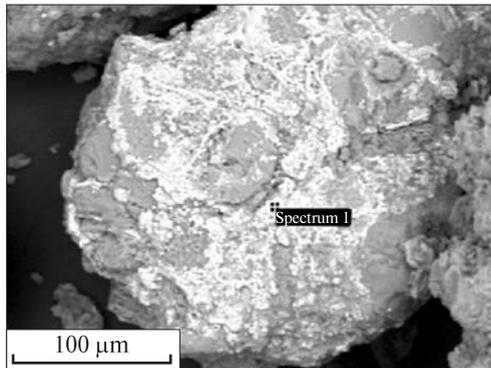
Element	Weight %	Atomic %
S K	54.61	67.67
Mn K	3.13	2.26
Fe K	42.26	30.07
Totals	100.00	

Рис. 4. Сгустки кристаллов пирита в брекчии. Грязевой вулкан Шекихан



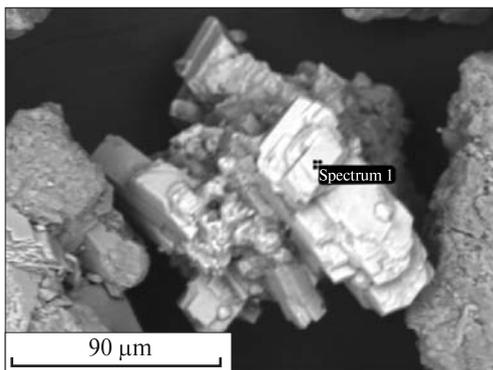
Element	Weight %	Atomic %
S K	54.02	67.17
Fe K	45.98	32.83
Totals	100.00	

Рис. 5. Отдельные наростные кристаллы на обломках сопочной брекчии. Грязевой вулкан Агдам



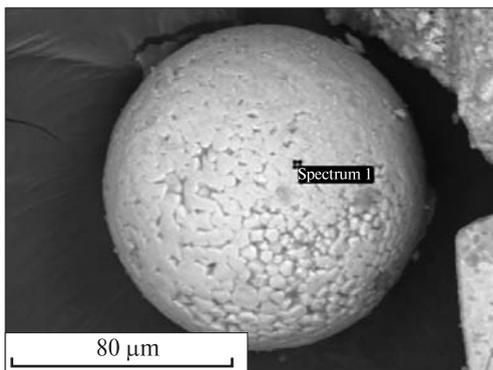
Element	Weight %	Atomic %
Al K	1.09	1.61
Si K	2.16	3.07
S K	48.47	60.34
Ca K	1.67	1.66
Fe K	46.62	33.32
Totals	100.00	

Рис. 6. Пирит в качестве цемента агрегатов обломков брекчии. Грязевой вулкан Шекихан



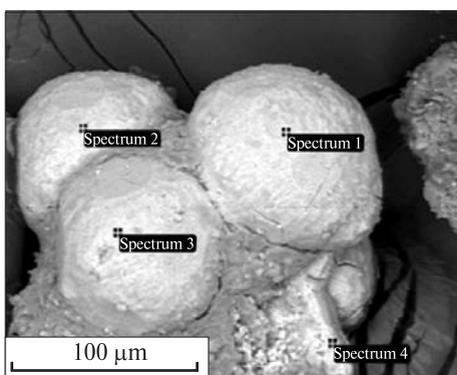
Element	Weight %	Atomic %
S K	54.16	67.30
Fe K	45.84	32.70
Totals	100.00	

Рис. 7. Обломки жилок пирита. Грязевой вулкан Айрантекен



Element	Weight %	Atomic %
S K	55.50	68.48
Fe K	44.50	31.52
Totals	100.00	

Рис. 8. Шарообразные выделения пирита. Грязевой вулкан Пирекяшкюль



Element	Spectr 1	Spectr 2	Spectr 3	Spectr 4
Si K	0.61	0.82	0.79	1.17
S K	54.31	55.54	55.87	53.10
Mn K	0.80	0.94	0.99	1.01
Fe K	44.28	42.70	42.35	44.72
Totals	100.00	100.00	100.00	100.00

Рис. 9. Групповые шарообразные выделения пирита. Грязевой вулкан Пирекяшкюль

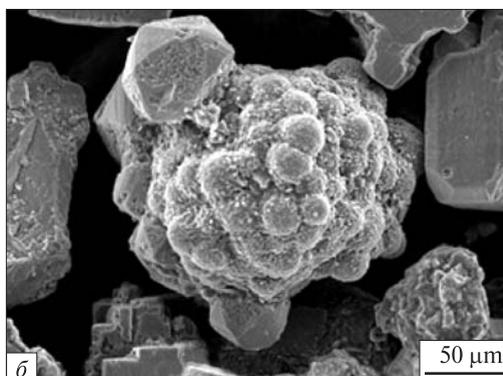
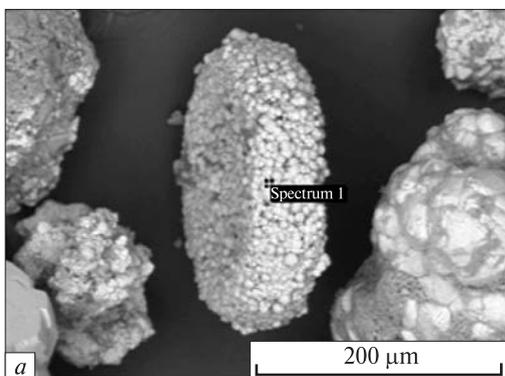
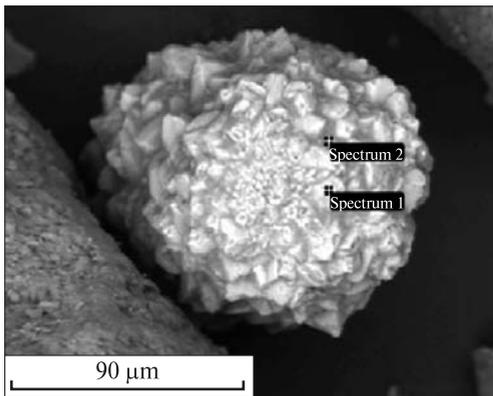


Рис. 10. Фрамбоидальные стяжения пирита. Грязевые вулканы: а — Агдам, б—Айрантекен



Element	Spectrum 1	Spectrum 2
O K	59.11	
Mg K	5.40	
Al K	9.70	
Si K	20.66	
K K	2.77	
Ca K	2.37	
S K		47.39
Mn K		3.77
Fe K		48.84
Totals	100.00	100.00

Рис. 11. Стяжение октаэдрических кристаллов пирита. Грязевой вулкан Агдам

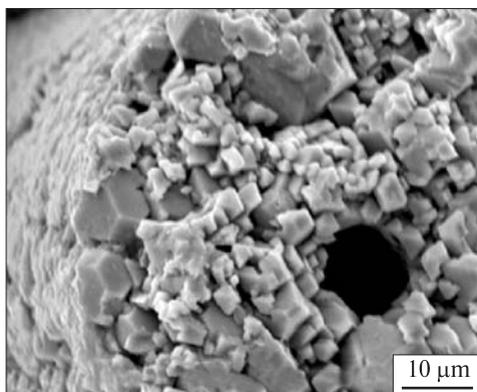


Рис. 12. Трубочатое стяжение кубических кристаллов пирита как показатель движения флюидов. Грязевой вулкан Айрантекен

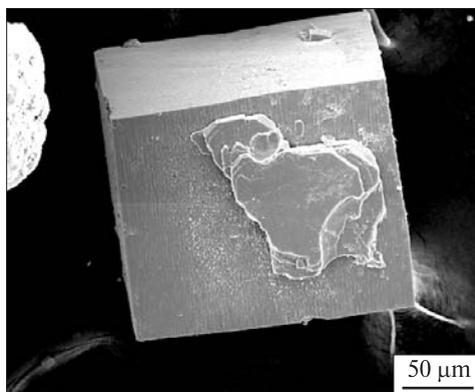


Рис. 13. Антискелетные новообразования на гранях кристаллов пирита. Грязевой вулкан Дуровдаг

место искажение облика кристаллов пирита в связи с изменением силы тяжести. Одни грани растут быстрее, другие медленнее под влиянием силы гравитации. В движущемся массиве сопочной брекчии такие изменения весьма вероятны.

Наряду с разнообразными сложными формами кристаллов установлены сложные скульптурные рисунки на гранях кристаллов минерала. Так, на гранях пирита наблюдаются своеобразные ступеньки. Сложные ступенчатые поверхности кристаллов являются переходными от одной габитусной формы к другой и образуются в моменты резкого изменения условий кристаллизации до наступления относительной стабильности среды. Ступеньки могут быть положительными, когда они спускаются от центра грани к её периферии. И, наоборот, отрицательными при углублении от ребер кристалла пирита. В первом случае они определяются как антискелетные образования, во втором — как скелетные. Примеры антискелетных образований видны на приведенных рисунках кристаллов пирита из Дуровдага (рис. 13) и Девебойну (рис. 14). Это свидетельствует о резком отличии условий образования от равновесных. Характерной особенностью движущейся глинистой массы — сопочной брекчии, как раз и является полная неравновесность и резкие изменения минералообразующей среды — состава, давления, температуры и др.

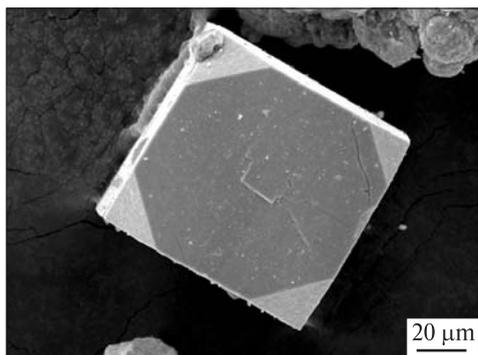


Рис. 14. Антискелетные образования на гранях кристаллов пирита. Грязевой вулкан Девебойну

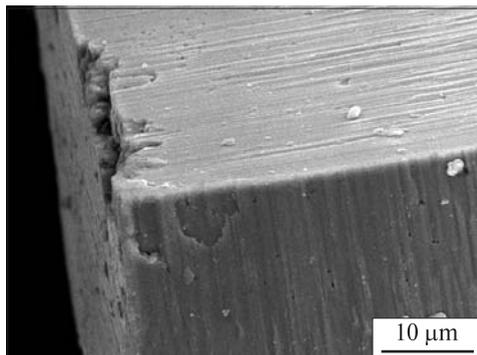


Рис. 15. Новообразованная тонкая штриховка на гранях кристаллов пирита. Грязевой вулкан Девебойну

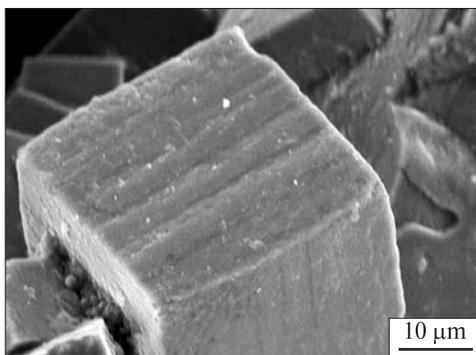


Рис. 16. Грубая штриховка на гранях кристаллов пирита. Грязевой вулкан Девебойну

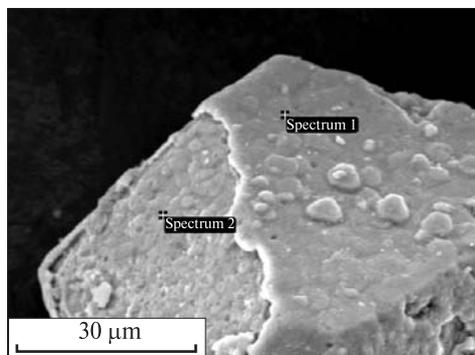


Рис. 17. Скульптуры роста на гранях кристаллов пирита. Грязевой вулкан Девебойну

Кристаллы пирита во многих случаях обладают штриховкой на гранях. Ч.Д. Джафаров [7] считает, что штриховка на гранях кристаллов пирита зависит от загрязненности минералообразующих растворов механическими примесями, степени насыщения растворов и направления их движения. В условиях движущегося к поверхности насыщенного флюидами потока сопочной брекчии — глины с обломками — направление движения флюидов в каждой точке по отношению к кристаллу будет хаотическим, но растворы — флюиды в пустотах в потоке брекчии будут наверняка загрязнены глинистыми минералами, степень насыщения растворов может резко изменяться. Аналитические данные свидетельствуют о наличии в составе пирита Si, Al, иногда Ca и S. Последний, вероятно, существует в виде остаточных включений углеводородов. Остаточные элементы — свидетельство включений глинистых частиц. Ч.Д. Джафаров [7] фиксирует, что при кристаллизации чистых растворов возникает тонкая штриховка, при резком пересыщении растворов образуется грубая штриховка (рис. 15, 16).

В некоторых кристаллах пирита наблюдались зоны роста, имеющие извилистые очертания. Такие зоны роста появляются при изменчивости условий кристаллизации среды, не дающей образоваться строго определенной форме кристалла.

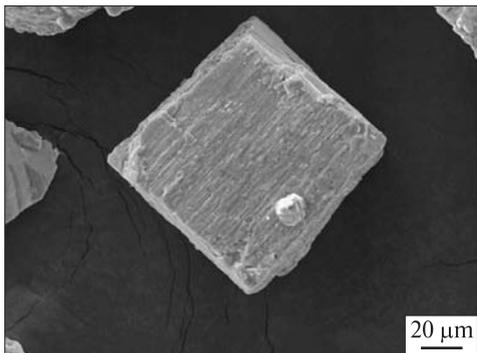


Рис. 18. Скульптура в виде бугорка роста на грани кристалла пирита. Грязевой вулкан Айрантекен

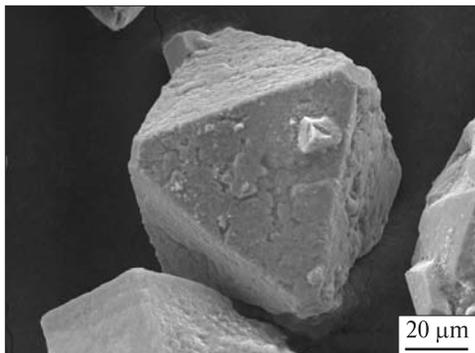


Рис. 19. Скульптуры в виде бугорков округлой формы роста на грани октаэдра. Грязевой вулкан Нефтечала-Пильпиялси

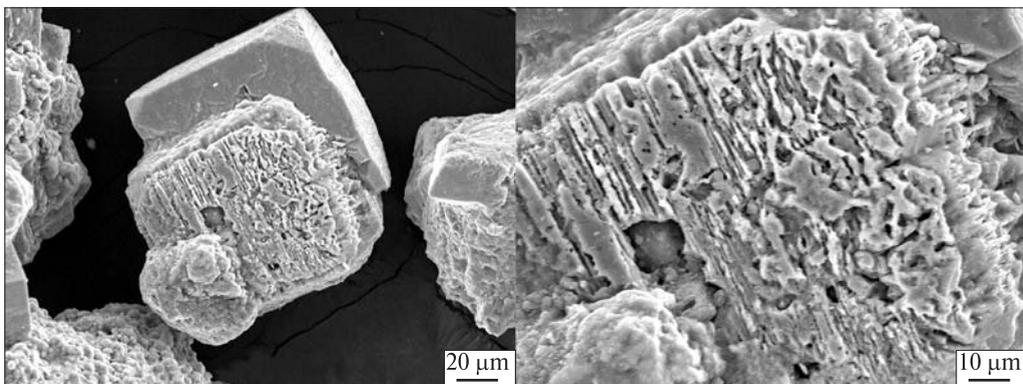


Рис. 20. Корродированный кристалл пирита. Грязевой вулкан Айрантекен. На заднем плане — свежий образец пирита более поздней генерации

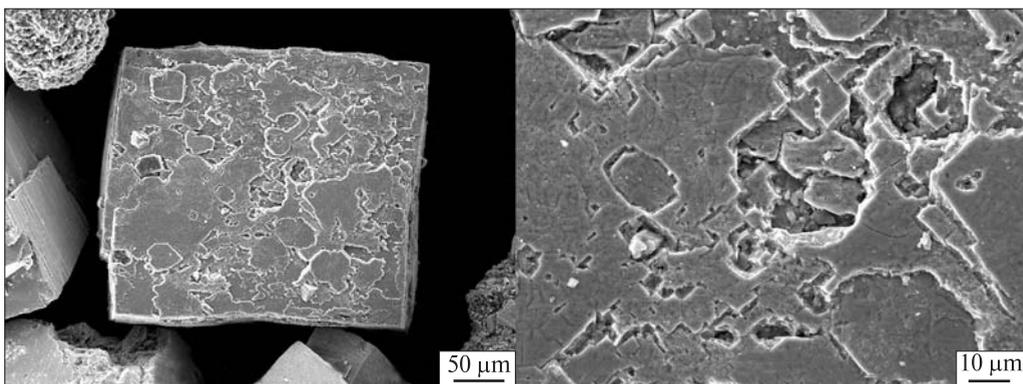
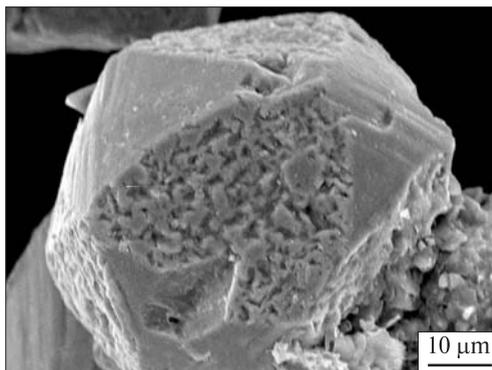


Рис. 21. Корродированный кристалл пирита. Грязевой вулкан Дуровдаг

На гранях кристаллов пирита, кроме отмеченных выше антискелетных усложнений и штриховки, обнаруживаются и другие скульптуры — разного рода формы в виде бугорков роста (рис. 17), указывающие на сложности развития кристаллов. Бугорки роста, пользуются развитием на кубических и октаэдрических гранях кристалла, причем разные грани могут быть покрыты как единичны-

Рис. 22. Отдельные корродированные грани кристалла пирита. Грязевой вулкан Айрантекен

ми, так и многочисленными бугорками. На кубических и более сложных формах из грязевого вулкана Айрантекен (рис. 18) как раз и наблюдаются единичные бугорки роста. На кубическом кристалле нарастает даже сложный бугорок, подобный октаэдрической форме. Бугорки на этой грани часто разноразмерны как по площади, так и по высоте. На кристалле с гранями октаэдра из вулкана Нефтечала Пильпиляси бугорков округлой формы много (рис. 19). Это, скорее всего, зарождающиеся октаэдры.



Как установлено в кристаллографии, скорость роста той или иной части грани кристалла зависит от степени пересыщения тех потоков, которые её питают [7, 9]. В грани, обращенной лицом к потоку, образуются ступеньки роста, смещающиеся от центра грани к её периферии. На противоположных гранях рост идет от рёбер кристаллов и вершин к центрам граней, ибо поток начинает разрушаться от граней к центру. Но в плотной движущейся сопочной глине, в заполненных флюидом пустотах, в которых, скорее всего, нет движущихся потоков, решающим фактором роста кристаллов пирита становится концентрация флюида. Поэтому скелетные формы ростов кристаллов относительно редки. При отсутствии четко выраженного движения флюидов, при его хаотическом характере, появление бугорков роста может свидетельствовать об увеличении пересыщения раствора.

Интересен вывод Ч.Д. Джафарова [7] о том, что колебание содержаний примесей в кристаллах пирита связано с пересыщением, скоростью роста пирита и скоростью движения раствора. При медленном росте кристалл захватывает больше изоморфных примесей, при быстром росте — больше механических примесей. Можно предполагать, что в сопочной брекчии в условиях заполненных газоводными флюидами пустот, скорость движения раствора, очевидно, особой роли не играет, но вот скорость роста кристаллов, надо полагать, является важным фактором формирования кристаллов, обуславливающим постоянную примесь глинистых частиц в пирите (Si, Al).

Наряду с формами роста кристаллов пирита наблюдаются и фигуры растворения, создающие как бы изъеденные поверхности. Такого рода кристаллы пирита свойственны грязевому вулкану Айрантекен, в других вулканах они более редки. Иногда это целиком протравленные кристаллы (рис. 20, 21), местами корродирован не весь кристалл, а лишь отдельные грани (рис. 22). Все это — еще одно свидетельство неравновесных ситуаций в газоводных флюидах, заключенных в пустотах брекчии. Иногда вновь образованный кристалл оказывался в изменившихся условиях среды целиком и подвергался всесторонней коррозии, местами отдельные грани были скрыты в брекчии от воздействия неравновесной среды и сохранились неизменными. Корродировались не только индивиды пирита, но и кристаллы марказита.

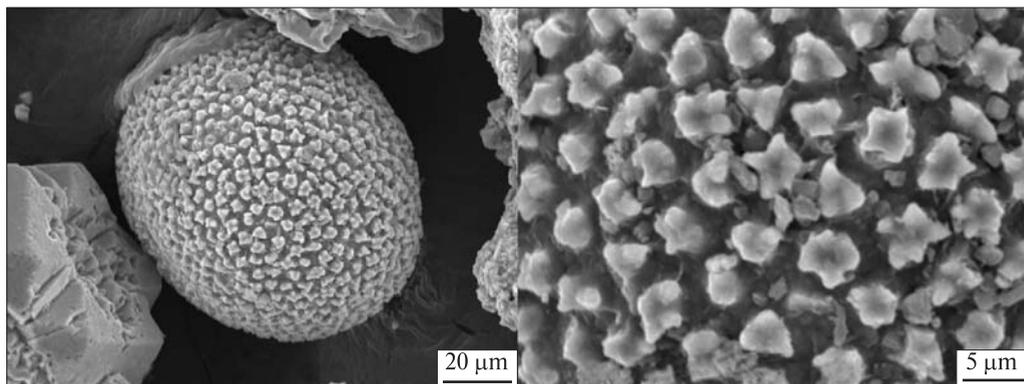
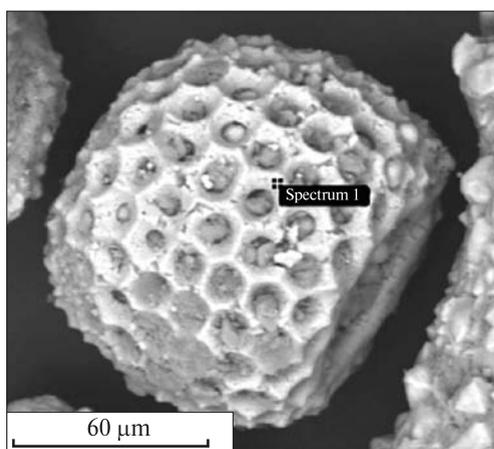


Рис. 23. Пирит по органическим остаткам. Грязевой вулкан Айрантекен



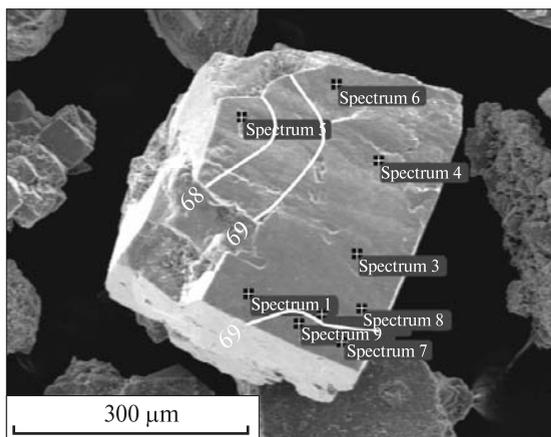
Element	Weight %	Atomic %
S K	52.930	65.64
Fe K	47.70	34.36
Totals	100.00	

Рис. 24. Сотовый пирит. Грязевой вулкан Пирекяшкюль

В целом изучение кристаллов пирита, скульптурных рисунков на его гранях позволяют нам установить общность условий пиритообразования в разных грязевых вулканах, в частности — установить наличие резко неравновесных условий среды развития кристаллов, постоянную изменчивость среды кристаллизации — состава, давления, температуры и других параметров, местами резкое пересыщение флюидов, большую скорость роста, резкое изменение концентрации растворов не только в сторону роста, но и в сторону уменьшения (изъеденность кристаллов).

Среди разнообразных выделений кристаллов и агрегатов пирита довольно часты разного рода псевдоморфозы, обычно биоморфозы агрегатов пирита. Некоторые выделения пирита слагают своеобразные микроподобия початков кукурузы или удлинённые агрегаты (см. рис. 10, а). Впрочем, возможно, это пиритизированные стебельки растений или другие органические объекты или даже не связанные с биологическими объектами агрегаты. По органическим остаткам предположительно развивается пирит в некоторых стяжениях (рис. 23) и «сотовый» пирит (рис. 24). Характерной особенностью всех предполагаемых или определенных биоморфоз является частое наличие примеси Са, явно механической за счет раковин или других карбонатизированных объектов.

Пирит во многих биогенных образованиях подвергается перекристаллизации. При достаточно длительной перекристаллизации фрамбоиды превра-



Spectrum	Instats.	S	Fe
Spectrum 1	Yes	69.21	30.79
Spectrum 2	Yes	69.08	30.92
Spectrum 3	Yes	69.80	30.20
Spectrum 4	Yes	69.51	30.49
Spectrum 5	Yes	67.48	32.52
Spectrum 6	Yes	69.41	30.59
Spectrum 7	Yes	68.50	31.50
Spectrum 8	Yes	69.40	30.60
Spectrum 9	Yes	68.51	31.49
Mean		68.99	31.01
Std. deviation		0.72	0.72
Max.		69.80	32.52
Min		67.48	30.20

Рис. 25. Колебания содержания серы и железа в отдельных точках грани кристалла. Грязевой вулкан Девебойну

щаются в агрегаты кристаллов, органические формы оказываются заполнены кристаллами.

Кристаллы пирита в условиях грязевого вулканизма образуют целый мир, разнообразный, красивый и информативный.

Пирит из грязевых вулканов Азербайджана чаще всего характеризуется стандартными соотношениями Fe и S, но во многих случаях возможны колебания состава минерала обычно за счет небольшого превышения содержания серы или возможных ошибок прибора. Один из кристаллов пирита был изучен на однородность состава граней. Оказалось, что небольшие колебания в соотношениях серы и железа возможны в отдельных частях кристалла (рис. 25).

Состав микропримесей пирита изучен Ад.А. Алиевым, В.Ю. Лаврушиным, С.В. Кохом и др. [3] в 16 образцах. По их данным пириты азербайджанских грязевых вулканов содержат As (от 1,3 до 763 мкг/г, средн. = 170 мкг/г), Mn (от 12,8 до 95,7 мкг/г, средн. = 44,5 мкг/г), Cu (от 3,2 до 11,2 мкг/г, средн. = 5,7 мкг/г), Zn (от 6,1 до 40,7 мкг/г, средн. = 16,3 мкг/г), Sb (от 0,1 до 73,5 мкг/г, средн. = 11,7 мкг/г), Hg (от 0,03 до 2,6 мкг/г, средн. = 0,5 мкг/г), Tl (от 0,16 до 12,5 мкг/г, средн. = 4,1 мкг/г), Pb (от 1,3 до 138 мкг/г, средн. = 17,8 мкг/г), Bi (от 0,007 до 0,074 мкг/г, средн. = 0,033 мкг/г), Th (от 0,04 до 0,644 мкг/г, средн. = 0,2 мкг/г), U (от 0,014 до 0,1 мкг/г, средн. = 0,044 мкг/г).

Авторы статьи констатируют, что примеси халькофильных элементов незначительны. Нам представляется, что важен сам факт их наличия. При этом в составе пирита содержатся и другие элементы. Наши новые спектральные анализы пирита из 10 грязевых вулканов, выполненные в лаборатории ИГГ АН Азербайджана, фактически подтверждают картину, приведенную в предыдущей публикации. Наиболее заметной примесью в пирите является As в количестве 0,01—0,02 %. Кроме выявленных элементов отмечены незафиксированные ранее W (от 0,0001 до 0,0801 %), Cd (от 0,0001 до 0,00215 %), Cr (от 0,0035 до 0,02 %), Mo (от 0,001 до 0,0302 %), V (от 0,001 до 0,07 %), Ni (от 0,0003 до 0,0024 %), Se (от 0,0009 до 0,00217 %).

Небезынтересны гораздо более заметные примеси марганца. Так, содержание Mn в вулкане Шекихан колеблется от 2,26 до 3,13 %, в вулкане Агдам —

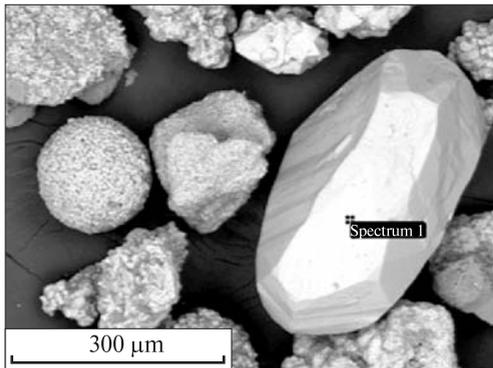


Рис. 26. Марказит(?). Грязевой вулкан Агдам

А.Г. Бетехтин [5] отмечает частое наличие в пирите примесей Co, Ni, As, иногда Sb, Cu, Au, Ag и других. По мнению П. Рамдора [10], химический состав пирита обычно достаточно чистый. Лишь в отдельных случаях фиксируются примеси Ni, реже Co. Остальные элементы содержатся в виде следов и обычно являются механическими примесями.

В грязевых вулканах Керченско-Таманского региона пирит содержит Mn в четверти изученных образцов, часты примеси As, Zn, Pb, Cu, Sn, причем содержание As достигает 2,63 %, обычно 0,04–0,22 %.

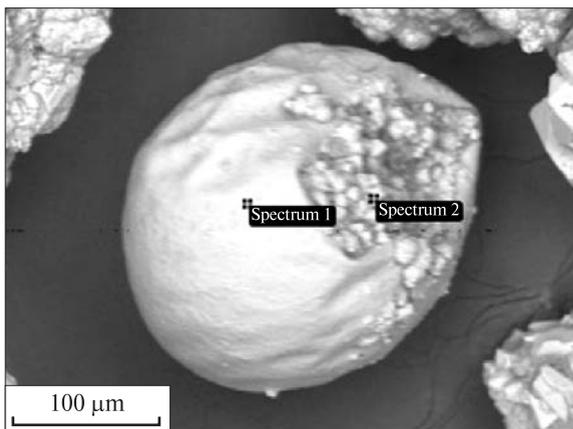
По данным изучения изотопии серы [3] диапазон колебания значений $\delta^{34}\text{S}$ в пределах от $-27,0$ до $+26,4$ ‰. По нашему мнению, такой широкий разброс значений свидетельствует, скорее всего, о полигенности пирита и его образований в разные стадии развития грязевулканического процесса. По мнению авторов статьи, низкие значения величины $\delta^{34}\text{S}$ в пирите характеризуют «нормальные» диагенетические пириты, а высокие — отражают процесс роста кристаллов пирита в обстановке изотопного истощения сульфатной серы, протекающего в замкнутой системе на фоне избытка органического вещества. Не оспаривая механизма процесса, обратим внимание на общепризнанное отнесение $\delta^{34}\text{S}$ сероводорода пирита гидротермального генезиса к значениям близким нулю. Нам представляется, что наряду с несомненно диагенетическим пиритом, в брекчии присутствуют пириты, являющимися продуктом остывающих глубинных флюидов. Иными словами, пирит грязевых вулканов генетически разнообразен.

Надо полагать, в грязевых вулканах Азербайджана марказит, тождественный пириту по составу, лишь иногда может предположительно определяться по своему габитусу (рис. 26).

Более определенно можно фиксировать присутствие пирротина. Взаимоотношения пирита и пирротина сложны, но по ряду признаков можно определить более раннее образование пирротина, как например, нарастание зерен пирита на пирротине (рис. 27). Выделения пирротина довольно разнообразны, они образуют пластинчатые кристаллы (рис. 28, 29), округлые сферулы с преобладанием пирротина (рис. 30), удлинённые округлые образования (рис. 31), как это наблюдалось, например, в вулкане Пирекяшкюль. Небезынтересно, что в последнем случае пирротин содержит примесь Cu в количестве 1,77 %.

4,12%, в вулкане Пирекяшкюль — 0,8, 0,94, 0,99, 1,08 и 2,29 %. Такие примеси уже необходимо отражать в формуле минерала как изоморфную примесь железа.

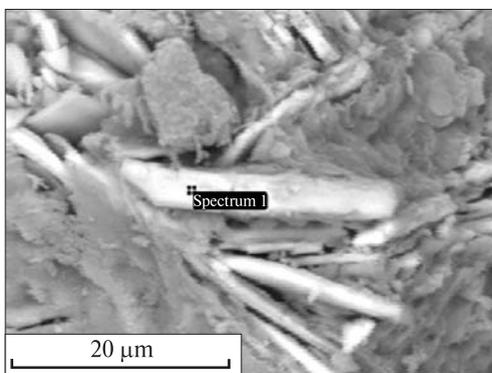
В сопочной брекчии вулкана Агдам был встречен медистый пирит, содержащий 1,40 % меди. Медь довольно характерная примесь пирита, она отмечена во многих руководствах, но вот Е.К. Лазаренко [8] подчеркивает, что в большинстве случаев примесь меди в пирите объясняется наличием тонких включений халькопирита.



Spectrum 1		
Element	Weight %	Atomic %
Si K	0.69	1.00
S K	50.82	63.97
Fe K	48.49	35.04
Totals	100.00	

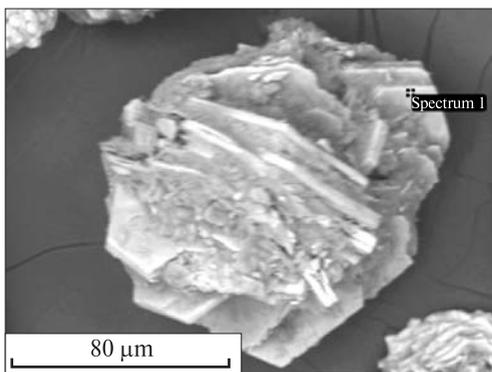
Spectrum 2		
Element	Weight %	Atomic %
Si K	4.30	6.53
S K	35.89	47.77
Fe K	59.81	45.70
Totals	100.00	

Рис. 27. Взаимоотношения пирита и пирротина. Грязевой вулкан Шекихан



Element	Weight %	Atomic %
S K	43.21	57.00
Fe K	56.79	43.00
Totals	100.00	

Рис. 28. Пирротин. Грязевой вулкан Пирекяшкюль



Element	Weight %	Atomic %
S K	44.12	57.89
Fe K	55.88	42.11
Totals	100.00	

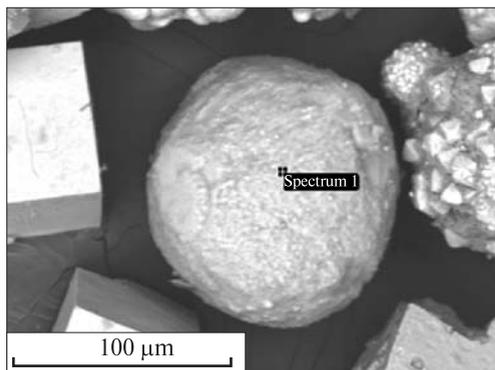
Рис. 29. Пирротин. Грязевой вулкан Пирекяшкюль

В выводах можно отметить следующее:

1. Минералогический состав очень распространенных в грязевых вулканах Азербайджана сульфидов железа ограничен. Это всего лишь пирит, пирротин и марказит.

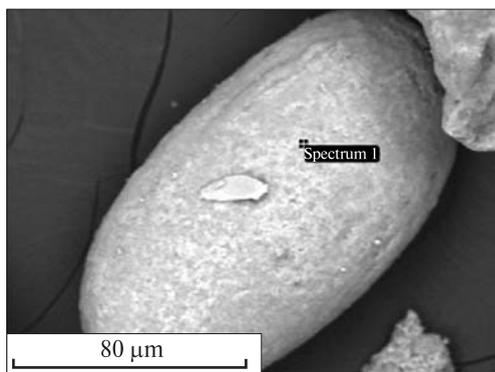
2. Сульфиды железа генетически разнообразны.

3. Кристаллы сульфидов железа зарождаются и растут в сопочной брекчии в условиях пустот и каверн, заполненных газоводными углеродными флюидами содержащими H_2S . Рост сульфидов происходит в условиях подъемного движе-



Element	Weight %	Atomic %
Al K	0.74	1.13
Si K	1.94	2.85
S K	43.37	55.89
Ca K	0.74	0.76
Fe K	53.22	39.38
Totals	100.00	

Рис. 30. Округлые сферулы с преобладанием пирротина. Грязевой вулкан Пирекяшкюль



Element	Weight %	Atomic %
S K	34.78	48.23
Mn K	63.45	50.53
Fe K	1.77	1.24
Totals	100.00	

Рис. 31. Удлиненные округлые образования пирротина. Грязевой вулкан Пирекяшкюль

ния массы сопочной брекчии под воздействием мощного газодонного потока углеводородных флюидов, поднимающихся с большой глубины сквозь толщу майкопских глин и увлекающих сформированную за их счет брекчию. Формирование сульфидов завершается при прохождении этой толщи.

4. Изучение общего морфологического облика кристаллов пирита показывает общее сходство условий сульфидообразования в различных вулканах Азербайджана.

5. Кристаллы пирита характеризуются наличием сложных скульптурных усложнений на гранях ступенек, сложенных ими антискелетных форм; зон роста, имеющих извилистые очертания; бугорков роста.

6. Опираясь на данные о вероятной среде роста кристаллов и их исследование Ч.Д. Джафаровым (1970), авторы высказывают свое мнение о причинах появления скульптурных усложнений. Ступеньки роста, образующие антискелетные формы, сложные ступенчатые грани кристаллов образуются в моменты резкого изменения условий кристаллизации до наступления относительной стабильности среды. Это характерно для движущейся глинистой массы — полная неравновесность и резкие изменения минералообразующей среды — состава, давления, температуры.

7. Извилистые зоны роста на гранях пирита появляются в результате изменчивости кристаллизационной среды, не дающей возможности образоваться строго определенной форме кристаллов.

8. Бугорки роста, развивающиеся по граням кристалла, могут свидетельствовать о пересыщении раствора.

9. Кристаллы пирита часто обладают штриховкой на гранях. По мнению Ч.Д. Джафарова (1970), штриховка на гранях появляется в условиях загрязнения минералообразующих растворов механическими примесями, и зависит от степени насыщения флюидов и направления потоков. В условиях грязевых вулканов загрязнение растворов глинистыми частицами является наиболее вероятной причиной, учитывая наличие примесей Si, Al (глинистые частицы), C (включения углеводородов).

10. Химизм пирита из грязевых вулканов своеобразен; в грязевулканических пиритах встречаются Mn, Cu и ряд халькофильных элементов.

11. Во многих случаях на кристаллах пирита наблюдаются не фигуры роста, а фигуры растворения. Такие изъеденные кристаллы возникают в условиях дефицита сероводорода во флюидах сопочной брекчии и свидетельствуют о резких изменениях состава флюидов в движущейся массе сопочной брекчии.

12. Распространенной формой выделений пирита являются псевдоморфозы по минеральным телам, чаще всего биоморфозы.

13. Обширные материалы по морфологическому облику кристаллов пирита информативны и могут быть использованы при воссоздании условий минералообразования в грязевулканическом процессе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдусин П.П. Грязевые вулканы Крымско-Кавказской геологической провинции. М.: Изд-во АН СССР, 1948. 192 с.
2. Авдусин П.П. К петрографии продуктов извержения грязевых вулканов Крымско-Кавказской геологической провинции. Результаты исследования грязевых вулканов Крымско-Кавказской геологической провинции. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1939. С. 54—66.
3. Алиев Ад.А., Лаврушин В.Ю., Кох С.В., Сокол Э.В., Петров О.Л. Изотопный состав серы пирита из выбросов грязевых вулканов Азербайджана. *Литология и полез. ископ.* 2017. № 5. С. 409—419.
4. Алиев Ад.А., Байрамов А.А., Мамедова А.Н. Тектоника и перспективы нефтегазоносности грязевулканических областей Азербайджана в свете новых данных. *Изв. НАН Азерб., Наука о Земле.* 2004. № 1. С. 32—43.
5. Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Гос. изд-во геол. лит., 1950. 956 с.
6. Григорьев Д.П. Онтогенез минералов. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1965. 350 с.
7. Джафаров Ч.Д. Кристалломорфология пирита и ее минерогенетическое значение. Баку: ЭЛМ, 1970. 180 с.
8. Лазаренко Е.К. Курс мінералогії. Київ: Вища школа, 1970. 600 с.
9. Мокиевский В.А. Зависимость скорости роста кристаллов сернокислого магния от температуры и пересыщения растворов. Кристаллография: *Труды Федоровской научной сессии.* Ленингр. Горный институт. М., 1951. С. 229—233.
10. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., 1962. 1132 с.
11. Рахманов Р.Р. Грязевые вулканы и их значение в прогнозировании газонефтеносности недр. М.: Недра, 1987. 174 с.
12. Шнюков Е.Ф. Флюидогенная минерализация грязевых вулканов Азово-Черноморского региона. К.: ГНУ ОМГОР НАН Украины, 2016. 194 с.

Статья поступила 05.04.2018

Е.Ф. Шнюков, Ад.А. Алиев, А.Д. Исмаїлзаде, М.О. Маслаков, А.М. Агаєв, В.В. Пермяков

СУЛЬФІДИ ЗАЛІЗА ЯК ПОКАЗНИК УМОВ МІНЕРАЛОУТВОРЕННЯ В ГРЯЗЬОВИХ ВУЛКАНАХ АЗЕРБАЙДЖАНУ

Сульфід заліза дуже поширені в грязьових вулканах Азербайджану, генетично різноманітні і представлені піритом, піротином і марказитом. Кристали сульфідів заліза зароджуються і ростуть в сопковій брекчії в умовах порожнин і каверн, заповнених газоводними вуглецевими флюїдами, що вміщували H_2S . Кристали піриту характеризуються наявністю складних скульптурних ускладнень на гранях сходинок росту. Сходинки росту, що утворюють антискелетні форми, складні сходчасті грані кристалів утворюються в моменти різкої зміни умов кристалізації. Штрихування на гранях з'являється в умовах забруднення мінералоутворюючих розчинів механічними домішками. У грязьовулканічних піритах трапляються Mn, Cu і ряд халькофільних елементів.

Ключові слова: сульфід заліза, грязьові вулкани Азербайджану, умови кристалізації.

E.F. Shnyukov, Ad.A. Aliev, A.D. Ismailzade, N.A. Maslakov, A.M. Agaev, V.V. Permyakov

IRON SULFIDES AS AN INDICATOR OF MINERAL FORMING CONDITIONS IN THE MUD VOLCANOES OF AZERBAIJAN

Iron sulfides are very common in the mud volcanoes of Azerbaijan, genetically diverse and are represented with pyrite, pyrrotite and marcasite. Iron sulfide crystals originate and grow in the comparative breccia under cavities filled with gas-aqueous carbon fluids containing H_2S . Crystals of pyrite are characterized by the presence of complex sculptural complications on the faces of the growth steps. Growth stages, forming antiskeletal forms, complex cluster faces of crystals are formed at moments of abrupt change in the conditions of crystallization. Dashing on the faces appears in conditions of contamination of mineral-forming solutions by mechanical impurities. Mn, Cu and a number of chalcophilic elements occur in mud-volcanic pyrites.

Keywords: sulfides of iron, mud volcanoes of Azerbaijan, conditions of crystallization.