

<https://doi.org/10.15407/gpimo2019.03.025>

Е.Ф. Шнюков¹, **Ад.А. Алиев**², **В.В. Иванченко**¹,
А.М. Агаев³, **В.В. Пермяков**⁴

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

² Институт геологии и геофизики Азербайджана, Баку

³ Азербайджанский государственный университет нефти
и промышленности, Баку

⁴ Институт геологических наук НАН Украины, Киев

ФЛЮИДОГЕННАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНА ОСТРОВА ЗЕНБИЛ (ДУВАННЫЙ) В КАСПИЙСКОМ МОРЕ

В сопочной брекчии грязевого вулкана Зенбил (Бакинский архипелаг Каспийского моря) установлены пустотелые микросферулы востита, гематита, пирита, апатита, обнаружены самородные железо, серебристое золото, сплавы олова, свинца, цинка, никеля и другие. Наблюдались сульфиды цинка, меди, железа, многие другие минералы, в частности, ранее малоизвестный фосфат железа. Весь комплекс новых находок позволяет предполагать происхождение грязевого вулкана как продукта глубинных флюидов.

Ключевые слова: *грязевой вулкан, сопочная брекчия, глубинные флюиды, сферулы, самородные минералы, сульфиды, оксиды, глубинная минерализация.*

Минералогия сопочной брекчии многочисленных грязевых вулканов, слагающих острова Бакинского архипелага в Каспийском море к юго-востоку от Баку, практически не изучена. Поэтому исследования хотя бы одного грязевого вулкана представляет большой интерес. Зенбил — достаточно крупный и активный грязевой вулкан, в целом типичный для всего архипелага, насчитывающего многие десятки вулканических островов. Они представляют собой конуса и останцы древних грязевых вулканов. Некоторые вулканы являются подводными конусами с крупными глыбами на вершинах, часть из них — надводные камни.

Грязевой вулкан Зенбил (Дуванный) расположен в 12 км к юго-востоку от мыса Сангачал (рис. 1). Длина о-ва вместе с косой составляет 2,5 км, ширина — 875 м. Остров представляет собой уцелевший сегмент кратерного вала. Центральная часть имеет вид холма высотой 3—4 м над уровнем Каспия с плоской вершиной и обрывисты-

© Е.Ф. ШНЮКОВ, Ад.А. АЛИЕВ, В.В. ИВАНЧЕНКО, А.М. АГАЕВ, В.В. ПЕРМЯКОВ, 2019

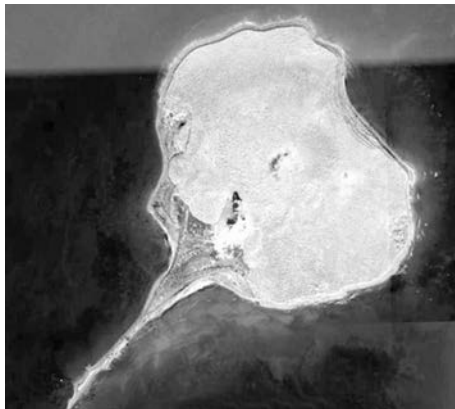


Рис. 1. Зенбил, космический снимок

чен вулкан (рис. 2). Зафиксированы два извержения вулкана. 4 сентября 1961 г., после глухого гула покров брекчии поднялся на высоту 10–15 м и произошел взрыв — столб пламени до 200–250 м с грибообразным облаком. Извержение продолжалось до 8 сентября 1961 г. Объем выброшенной брекчии — 1,2 млн т. Наблюдались «лапилли». 20 августа 1995 г. произошел новый взрыв, сопровождавшийся пламенем на высоту до 30 м. Рецидивы взрывов наблюдались 3 месяца. Объем выброшенной брекчии — 65 тыс. м³, в центре площади зафиксирована обожженная брекчия. Мощность покрова брекчии 1–10 м, в среднем 2 м [1].

Для исследования минералогии грязевого вулкана была отобрана многокилограммовая проба, которая затем отмучена, разделена на фракции по размерности, из частиц по размерности были выделены тяжелая, легкая, магнитная, электромагнитная фракции, которые исследовались под бинокляром и на сканирующем микроскопе (SEM-JSM-6490LV Jeol, Япония) с интегрированной системой электронно-зондового анализа INCA Energy на базе энерго- и волнодисперсионных спектрометров EDS+WDS Oxford, Великобритания, детектором HKL channel (Oxford). Вторжение глубинных флюидных масс, обуславливающее собственно грязевулканический процесс, оставило документальный след в составе сопочной брекчии: нередкие мелкие сферулы железа и других элементов, многочисленные флюидогенные минералы.

В наши дни в литературе утвердилось мнение о разных путях образования сферул, но, как правило, связанных с различными процессами осаждения вулканогенного материала, импактным и эксплозивным вулканизмом, с процессами металлургического производства [5; 6; 10 и мн. др.]. Шаровидные агрегаты кристаллизуются в широком температурном диапазоне, в условиях силикатного и металлического расплава, в газовом потоке, в шлаках. Стеклянным и рудным сферулам в алмазных трубках посвящена даже специальная кандидатская диссертация [12]. Весь объем литературного материала позволяет И.Г. Яценко однозначно рассматривать их как высокотемпературные оплавленные формы, иногда содержащие включения минералов плюмов мантийного происхождения, как, например, ферросилиций, карбид вольфрама, муассонит, корунд.

Наблюдавшиеся в грязевом вулкане Зенбил сферулы имеют обычно почти идеальную округлую форму, часто с точками крепления шариков к каким-то более крупным объектам (рис. 3, 4). Иногда это небольшие по сравнению со сферу-

ми склонами. Жерло находится на северном берегу острова. Кратерное поле имеет диаметр 150 м. Покров брекчии средней мощности 45 м охватывает площадь в 25 га.

Вулкан находится в присводовой части юго-западного крыла асимметричной структуры Дуванный-дениз, отделяется от структуры Сангачал-дениз пережимом и погружается в сторону о-ва Харе-Зирия. Отложения продуктивной толщи (нижний плиоцен) в сводовой и присводовой частях размыты до глубины 800 м от ее кровли. Складка осложнена продольным и поперечными нарушениями, к которым приурочен вулкан.

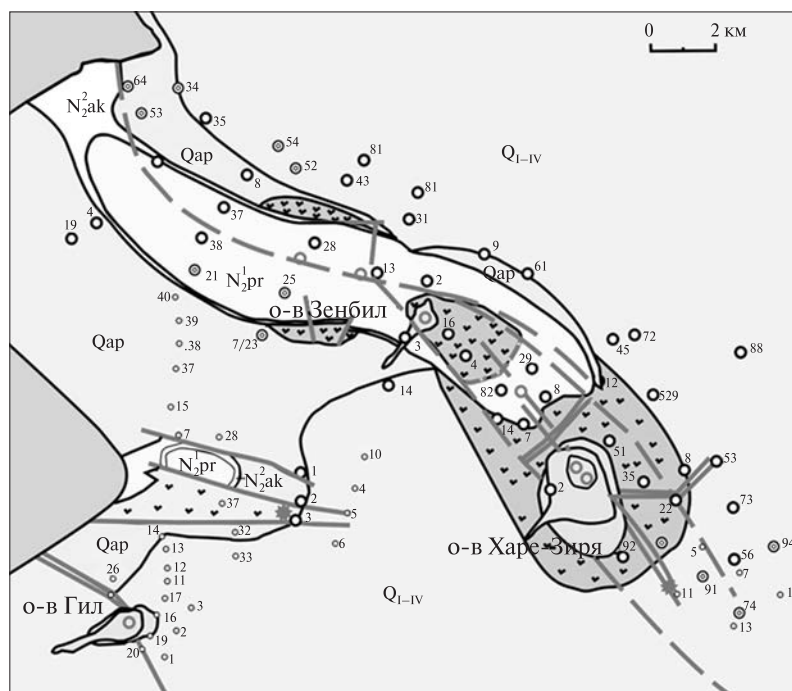


Рис. 2. Геологическая карта площадей расположения грязевых вулканов о-вов Зенбил, Харе-Зира и Гил

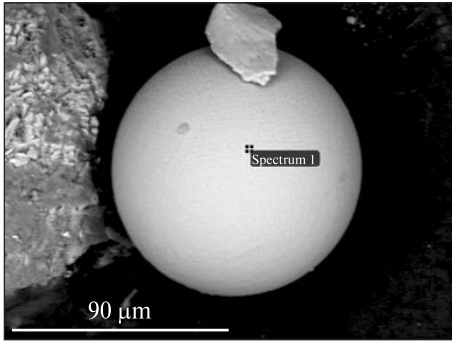
лой округлые ямки или выступы, бывает, что из них прорастают отдельные кристаллы (рис. 5, 6). Поверхность сферулы разнообразна. Иногда это как бы сеть сросшихся кристаллов (рис. 7), но чаще она однородна, присыпана частицами и кристаллами того же материала. Как правило, сферулы полые, но иногда они частично заполнены мелкими частицами того же материала (рис. 8).

Размерность сферул — постоянная — 120—250 микронов. Надо полагать, размеры шариков обусловлены физическими законами и термодинамическими условиями, такими как поверхностное натяжение, температура, давление, состав флюида.

По своему химизму сферулы изменяются. Обычно — это сферулы минералов железа. Встречаются сферулы самородного железа, но чаще всего — сферулы вюстита, или оксида железа, соответствующего по составу гематиту. Учитывая формы кристаллов на поверхности шариков, можно скорее всего объяснить этот состав окислением (мартитизацией) исходных магнетитовых индивидов.

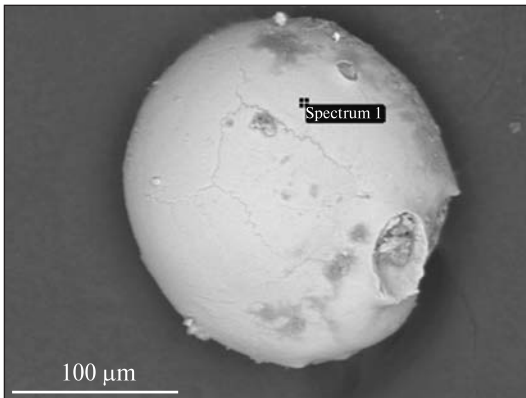
Был установлен шарик комплексного состава, сложенный оксидом железа с небольшими — до 1 % — примесями Si, Cr, Mn, в другом случае — Zn, в третьем Ti. Толщина сферул — первые микроны. Встречен сульфидный шарик. В составе минерала резко преобладает сера над железом. Возможно, это частично сульфидизированный шарик самородного железа. Как примесь, содержится Ni (1,52 %) (рис. 9).

Интерес представляет находка апатитового шарика. Такого типа образования изредка попадались в других грязевых вулканах Азербайджана. Небезынтересно, что и в вулкане Зенбил, и в других вулканах Азербайджана апатит, слагающий сферулу, характеризуется высоким — до 10,13% содержанием F, что, по нашему мнению, прямо указывает на участие флюидов в его генезисе (рис. 10).



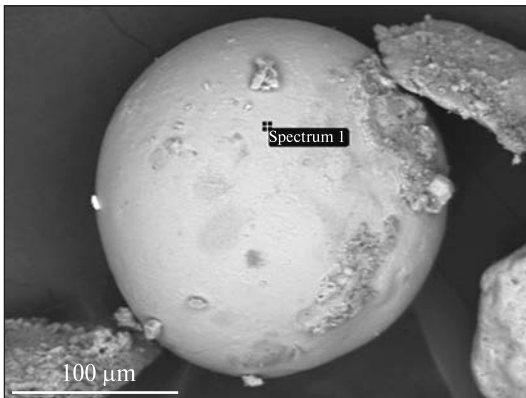
Element	Weight %	Atomic %	Compd %	Formula
Fe K	77.73	50.00	100.00	FeO
O	22.27	50.00		
Totals	100.00			

Рис. 3. Сферула. Идеальный шарик вюстита



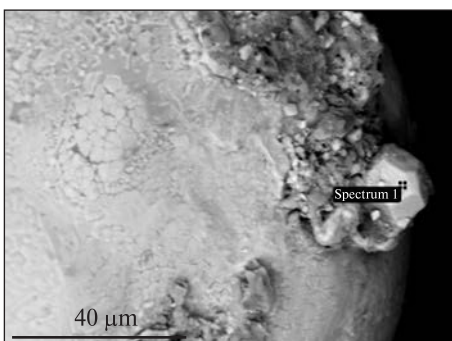
Element	Weight %	Atomic %
O K	21.30	48.58
Fe K	78.70	51.42
Totals	100.00	

Рис. 4. Сферула. Вюстит. Видны точки крепления к более крупным объектам



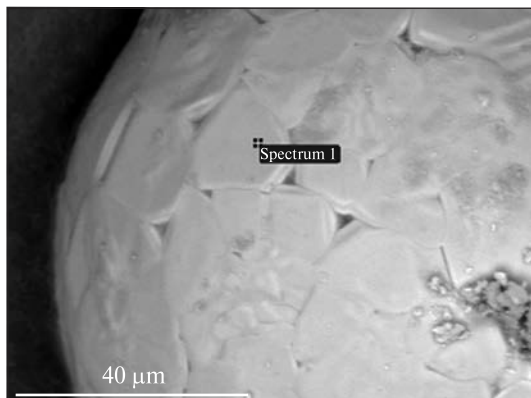
Element	Weight %	Atomic %
O K	22.49	50.24
Ti K	1.29	0.96
Fe K	76.23	48.79
Totals	100.00	

Рис. 5. Сферула. Вюстит, с примесью Ti



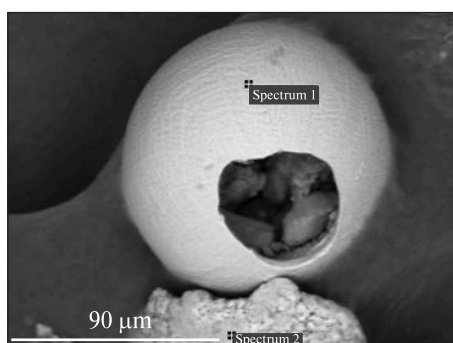
Element	Weight %	Atomic %	Compd %	Formula
Mg K	1.10	1.61	1.83	MgO
Fe K	76.31	48.39	98.17	FeO
O	22.59	50.00		
Totals	100.00			

Рис. 6. Сферула. Вюстит. Фрагмент предыдущего рисунка. Виден рост кристалла прямо на боку сферулы. Минерал содержит примесь Mg. Увеличенное изображение



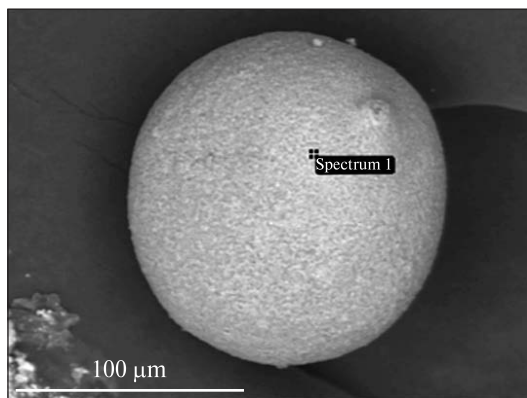
Element	Weight %	Atomic %
O K	21.37	46.68
Fe K	76.63	51.32
Totals	100.00	

Рис. 7. Увеличенное изображение поверхности сферулы. Виден слой кристаллов, примыкающих друг к другу



Spectrum	In stats.	O	Mg	Fe	Zn	Total
Spectrum 1	Yes	30.19		68.30	1.51	100.00
Spectrum 2	Yes	15.74	1.38	82.88		100.00
Max		30.19	1.38	82.88	1.51	
Min		15.74	1.38	68.30	1.51	

Рис. 8. Деформированная сферула вюстита с примесью цинка, иногда магния. Видна мощность оболочки и ее полупустое содержание



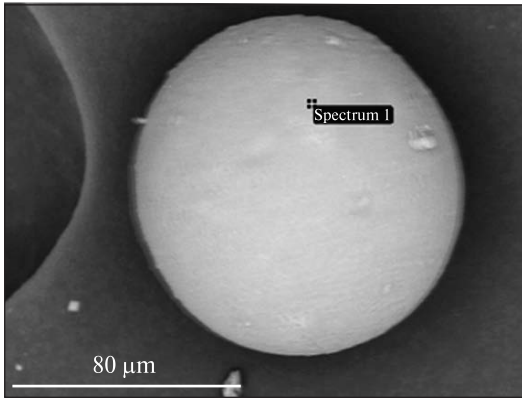
Element	Weight %	Atomic %
S K	64.00	75.62
Fe K	34.49	23.40
Ni K	1.52	0.98
Totals	100.00	

Рис. 9. Сферула, сложенная сульфидом железа. Примесь Ni

Наконец, наблюдался кальцитовый шарик. Он резко выделяется по своим размерам — всего 8 микронов в диаметре — и в описании стоит особняком из-за технических трудностей изучения. Природа его, вероятно, отлична от округлых металлических образований и подлежит изучению.

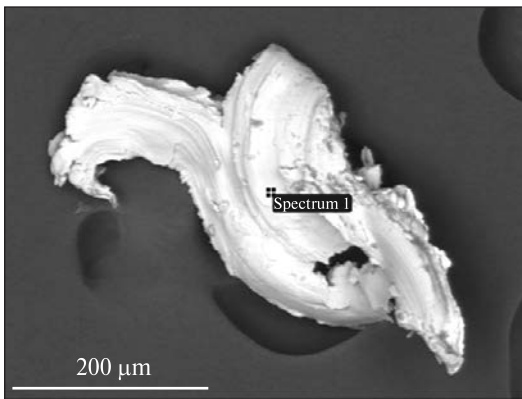
Металлические шарики, сложенные оксидом железа, очень часто встречаются в прибрежно-морских россыпях Северного Приазовья и в ряде других районов на северо-западе Черного моря. Детальное изучение этого процесса показало очевидные причины этого явления.

Ю.Ю. Войтюк, И.В. Кураева, А.И. Самчук, В.И. Маничев [4] описали грандиозные масштабы выноса железа при работе металлургических предприятий При-



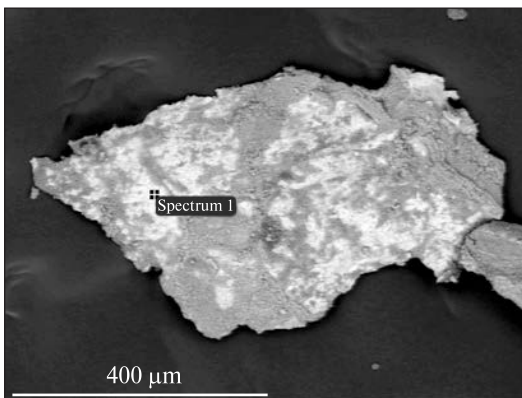
Element	Weight %	Atomic %
O K	35.27	51.57
F K	10.13	12.48
Na K	1.00	1.01
P K	21.22	16.03
Ca K	32.39	18.91
Totals	100.00	

Рис. 10. Сферула, сложенная апатитом. Повышенное содержание F — до 10,13 %



Element	Weight %	Atomic %
Fe K	100.00	100.00
Totals	100.00	

Рис. 11. Самородное железо без примесей



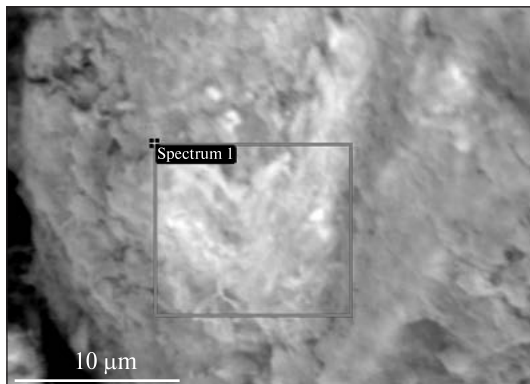
Element	Weight %	Atomic %
Mn K	1.69	1.71
Fe K	98.31	98.29
Totals	100.00	

Рис. 12. Самородное железо с примесью Mn

азовья. Оказалось, что до 1990 г. металлургические предприятия Приазовья выплавляли 13 млн т стали в год, при этом выбросы железа в атмосферу достигали 610 тыс. т в год. Позже выплавка снизилась, и выбросы в атмосферу упали до 350 тыс. т (1997). Сферулы железа и являются одной из форм возникновения частиц в ходе металлургических процессов.

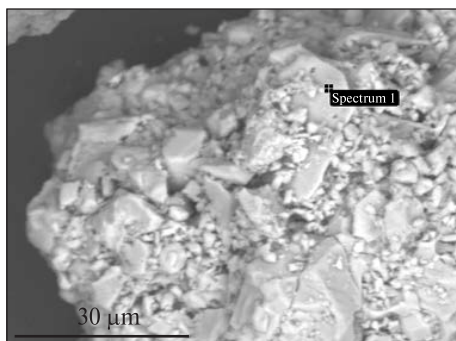
Минералогия грязевого вулкана Зенбил во многом типична для вулканов Азербайджана.

К флюидогенным образованиям надо отнести нередкие находки самородного железа: изогнутые рваные агрегаты, остроугольные, с неровной поверхностью



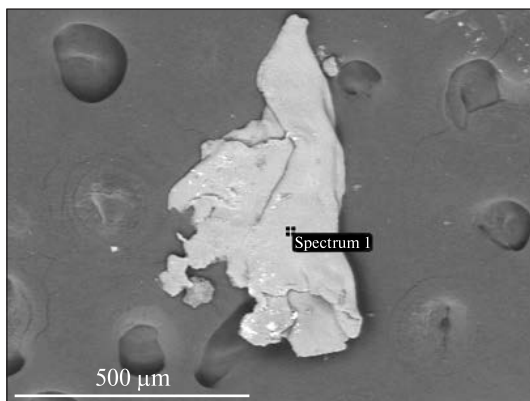
Element	Weight %	Atomic %
Cr K	1.50	1.61
Fe K	98.50	98.39
Totals	100.00	

Рис. 13. Самородное железо с примесью Cr



Element	Weight %	Atomic %	Compd %	Formula
Fe K	77.73	50.00	100.00	FeO
O	22.27	50.00		
Totals	100.00			

Рис. 14. Агрегат вюстита



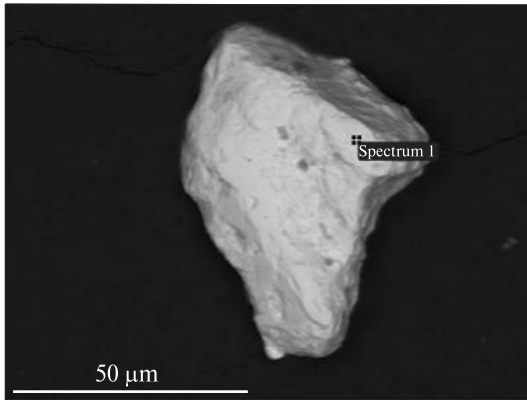
Element	Weight %	Atomic %
O K	7.64	12.24
Al K	92.36	87.76
Totals	100.00	

Рис. 15. Агрегат самородного алюминия. Частично окислен

и следами волочения зерна, реже четко очерченные удлиненные зерна (рис. 11, 12, 13). Чаще всего самородное железо химически довольно чистое, но попадаются образцы, содержащие примеси Mn (1,19 %, 1,69 %) Cr (1,50 %). Интересно, что примеси Ni в самородном железе не зафиксированы. В.И. Вернадский (2012) отмечает, что восстановление железа из химических соединений — кислородных и сернистых идет при исключительных обстоятельствах. Надо полагать, глубинные флюиды вполне составляют такую необычную восстановительную среду.

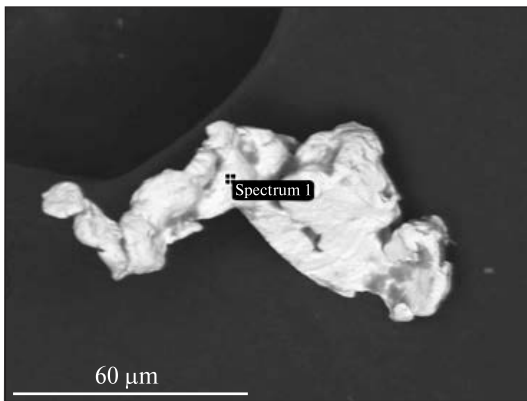
Наблюдались сложные агрегаты вюстита (рис. 14).

Интересны и необычные находки самородного алюминия. Они несколько окислены, имеют значительные размеры частиц (до 500 микронов), с одной стороны как бы обрамлены натечными формами химически чистого минерала (рис. 15).



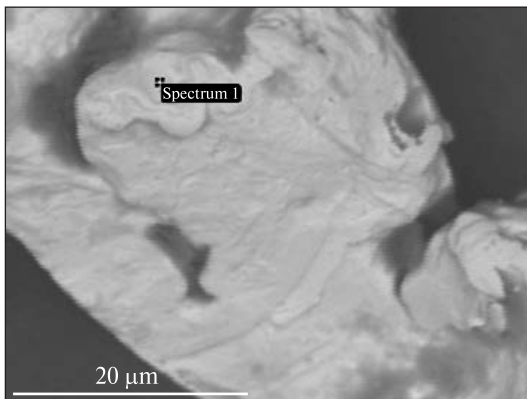
Element	Weight %	Atomic %
Ag L	16.87	27.04
Au L	83.13	72.96
Totals	100.00	

Рис. 16. Самородное серебристое золото



Element	Weight %	Atomic %
Ag L	15.78	25.50
Au L	84.22	74.50
Totals	100.00	

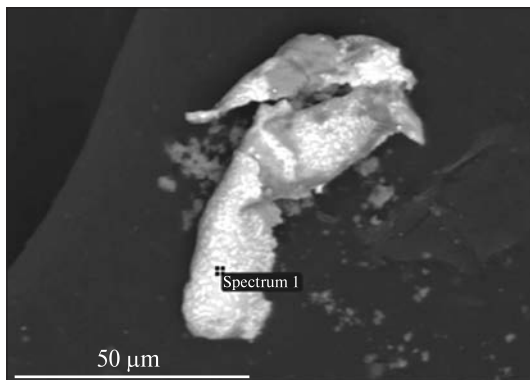
Рис. 17. Самородное серебристое золото



Element	Weight %	Atomic %
Ag L	15.90	25.66
Au L	84.10	74.34
Totals	100.00	

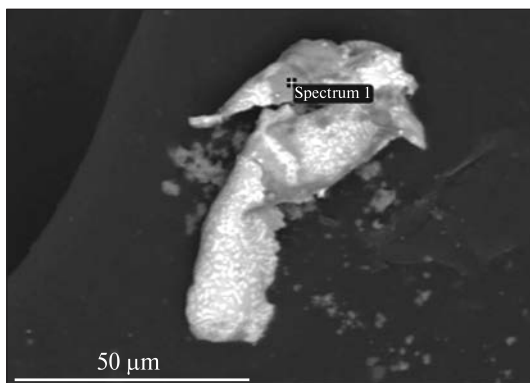
Рис. 18. Увеличенное изображение предыдущего рисунка. Видны бугорки роста золотины

Встреченное в брекчии грязевого вулкана Зенбил золото представлено серебристой разновидностью и содержит 15,78–16,87 % серебра. Другие примеси не обнаружены. По своей форме выделения серебристого золота разнообразны. Один из изученных образцов отдаленно напоминает обломок кристалла (рис. 16), другой — короткую проволоку или какой-то вытянутый агрегат (рис. 17). Увеличенная фотография поверхности последнего показывает наличие округлых бугорков на поверхности (рис. 18), свидетельствующих о росте минерала в условиях флюидогенной среды грязевого вулкана. Наблюдались сложные по составу сплавы Ni, Cu, Cd, Fe с полным (84,56 %) преобладанием Ni.



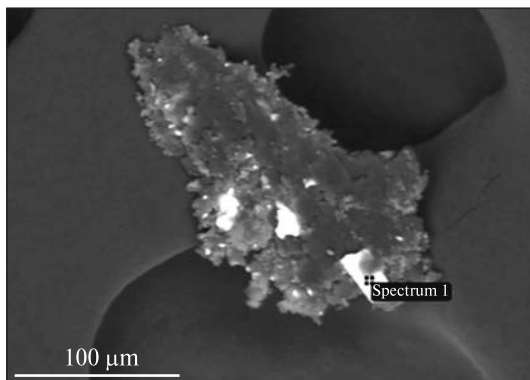
Element	Weight %	Atomic %
Fe K	5.59	11.91
Ni K	2.62	5.32
Cu K	1.73	3.24
Sn L	64.89	65.07
Pb M	25.16	14.45
Totals	100.00	

Рис. 19. Сплав Sn (64,8 %) и Pb (25,16 %) с Fe, Ni, Cu



Element	Weight %	Atomic %
Al K	1.29	2.66
Si K	2.85	5.63
Fe K	51.05	50.74
Ni K	41.88	39.60
Sn L	2.93	1.37
Totals	100.00	

Рис. 20. Сплав Fe (51,05 %) и Ni (41,88 %) с примесью Al, Si, Sn

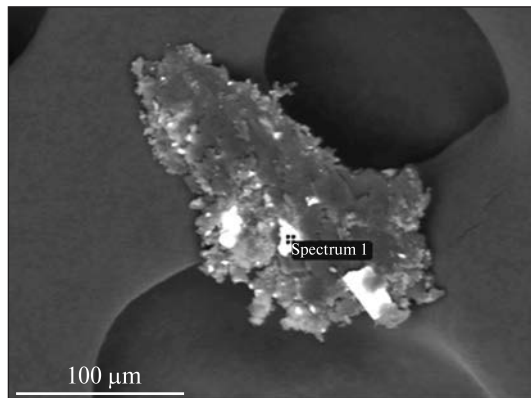


Element	Weight %	Atomic %
Fe K	1.33	1.43
Ni K	93.56	95.83
Cd L	5.12	2.74
Totals	100.00	

Рис. 21. Сплав Ni с Cd и Fe

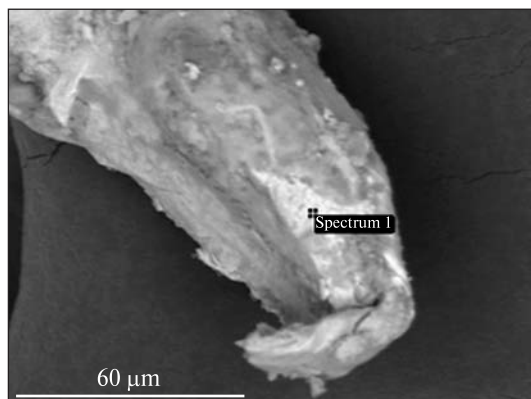
Встречены сложные сплавы Sn, Pb, Fe, Ni, Cu с полным преимущественным содержанием Sn (64,89 %) и Pb (25,16 %) (рис. 19), сплавы Fe, Ni, Sn, Si, Al с основным вкладом в состав Fe (51,45 %) и Ni (41,88 %) (рис. 20). Привлекает внимание сложный сплав самородного никеля с примесью Fe и Cd (рис. 21) и сплав никеля с Cu, Cd, Fe (рис. 22). В последних случаях имеют место неоднородные по составу части образцов, — сплавов, свидетельствующих о сложности процессов минералообразования, при переплавлении элементов флюидами.

Такого же рода примером может служить находка сплава цинка с железом, фактически железистого самородного цинка (88,56 %), очевидно слабо окисленного в последующих процессах (рис. 23).



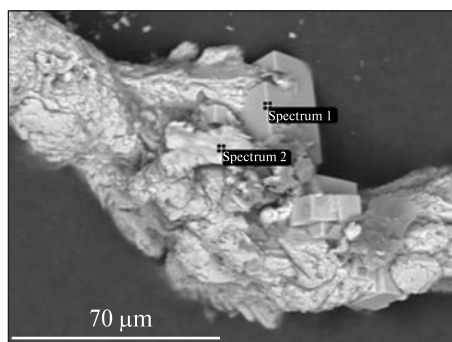
Element	Weight %	Atomic %
Fe K	1.19	1.29
Ni K	84.57	86.95
Cu K	9.96	9.47
Cd L	4.28	2.30
Totals	100.00	

Рис. 22. Сплав Ni с Cu, Cd, Fe



Element	Weight %	Atomic %
O K	7.75	25.42
Fe K	3.69	3.47
Zn K	88.56	71.11
Totals	100.00	

Рис. 23. Слабо окисленный самородный цинк с примесью Fe

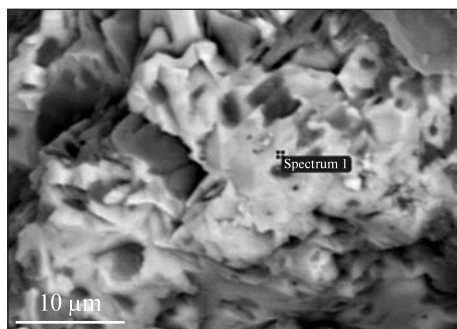


Spectrum	In stats.	S	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	63.97	34.49	1.55	100.00
Spectrum 2	Yes		4.59	95.41	100.00
Max		63.97	34.49	95.41	
Min		63.97	4.59	1.55	

Рис. 24. Выделения самородной меди в сростки с медистым пиритом

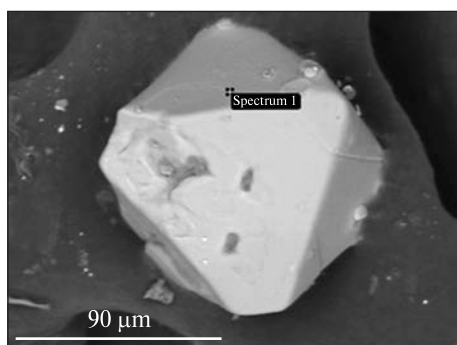
Встречена самородная медь, образующая сростки с кристаллами медистого пирита (рис. 24). Медь образует как сгустки округлых мелких выделений, так и подобие неправильных кристаллов. Скопления меди — до 150 микронов размером. Содержит примесь Fe — до 4,59 %. В то же время примесь меди в пирите гораздо меньше — всего 1,55 %.

Сложный сплав многих элементов с преобладанием Fe (35,27 %) и Cr (25,36 %) (рис. 25) может быть истолкован иначе. Весьма возможно, что в данном случае основу минерала составляет хромит, несколько измененный под воздействием сульфидизации и других процессов. Тем более, что хромшпинелиды здесь встречаются даже в виде хорошо окристаллизованных индивидов (рис. 26).



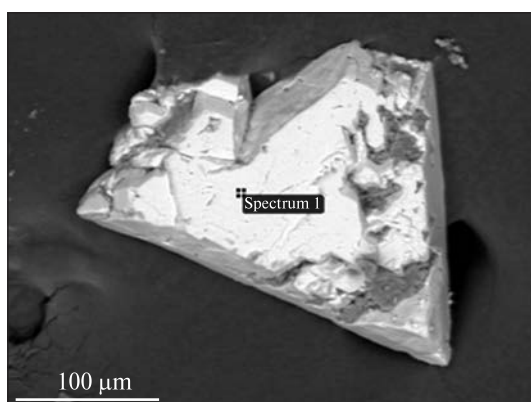
Element	Weight %	Atomic %	Compd %	Formula
Mg K	1.35	1.70	2.24	MgO
Al K	4.90	5.56	9.27	Al ₂ O ₃
S K	0.74	0.71	1.86	SO ₃
Ti K	0.91	0.58	1.52	TiO ₂
Cr K	25.36	14.92	37.06	Cr ₂ O ₃
Mn K	1.18	0.66	1.52	MnO
Fe K	35.27	19.32	45.37	FeO
Zn K	0.94	0.44	1.17	ZnO
O	29.35	56.12		
Totals	100.00			

Рис. 25. Предположительно сросток хромита, содержащего вросстки других минералов



Element	Weight %	Atomic %	Compd %	Formula
Mg K	7.89	8.5	13.09	MgO
Al K	13.79	13.46	26.06	Al ₂ O ₃
Cr K	23.82	12.07	34.82	Cr ₂ O ₃
Fe K	20.23	9.54	26.03	FeO
O	34.26	56.38		
Totals	100.00			

Рис. 26. Хромшпинелид

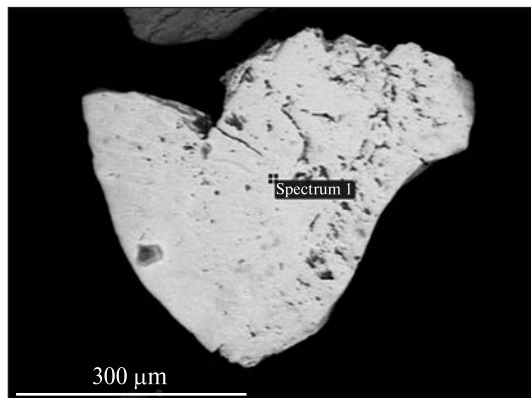


Element	Weight %	Atomic %
S K	38.56	56.13
Zn K	61.44	43.87
Totals	100.00	

Рис. 27. Сфалерит

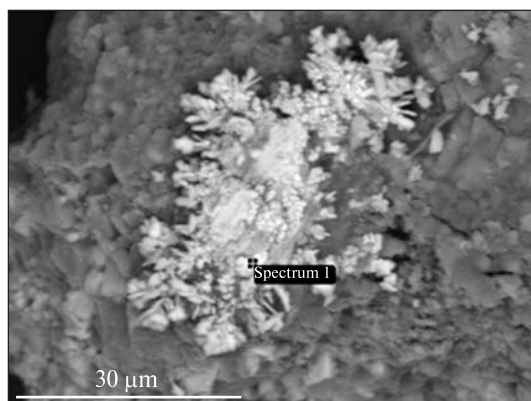
Установлен и довольно крупный хорошо выраженный кристалл сфалерита (рис. 27), а также окисленный слабо железистый сфалерит (рис. 28).

Скопления мелких звездчатых выделений сульфида меди ближе всего соответствуют халькозину. Это низкотемпературный гидротермальный или экзогенный минерал, образующийся при температурах ниже 105° [2]. Содержит небольшую примесь железа (рис. 29).



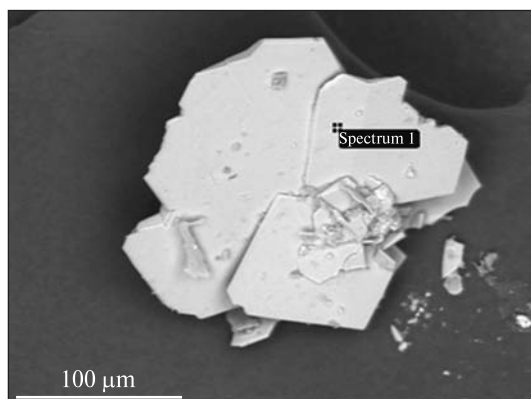
Element	Weight %	Atomic %
O K	8.18	20.96
S K	32.80	41.93
Fe K	0.91	0.67
Zn K	58.12	36.45
Totals	100.00	

Рис. 28. Окисленный слабо железистый сфалерит



Element	Weight %	Atomic %
S K	12.51	21.99
Fe K	3.41	3.44
Cu K	84.07	74.56
Totals	100.00	

Рис. 29. Халькозин. Звездчатые выделения

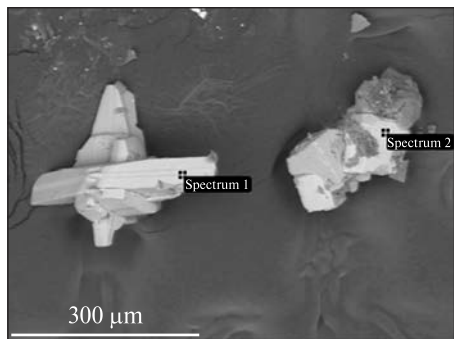


Element	Weight %	Atomic %
S K	42.24	56.02
Fe K	57.76	43.98
Totals	100.00	

Рис. 30. Пирротин. Пластинчатые кристаллы

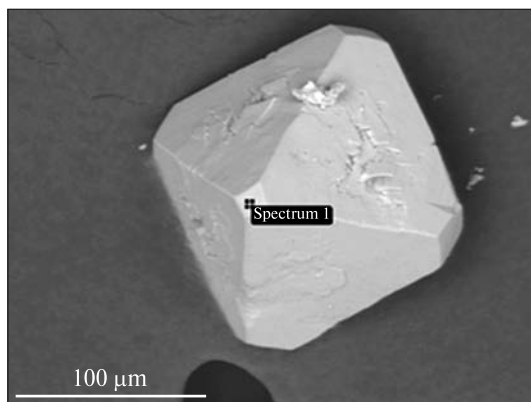
Обильны различные сульфиды железа. Для них характерны резкие колебания соотношений Fe и S в минералах, очень часто отличающиеся от стехиометрических соотношений в формулах. Судя по кристаллографическим формам, распространены пирротин, пирит, марказит.

Пирротин наиболее высокотемпературный из всех сульфидов. По мнению П. Рамдора [7], он легче всех сульфидов поддается изменению и разложению. Пирротин образует типичные для грязевых вулканов Азербайджана пластинчатые кристаллы (рис. 30, 31) [13]. Встречен пирротин необычного облика — он образует своего рода проволоочки. При этом наблюдается не только пирротин обычного хи-



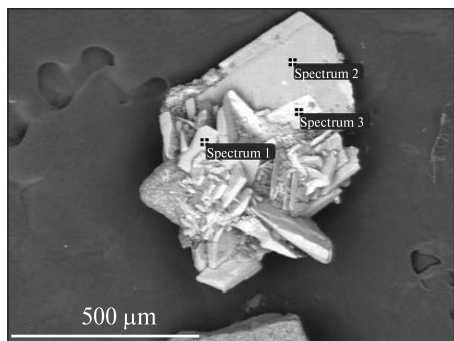
Spectrum	In stats.	S	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	53.66	46.34	100.00
Spectrum 2	Yes	46.16	53.84	100.00
Mean		49.91	50.09	100.00
Std. deviation		5.31	5.31	
Max		53.66	53.84	
Min		46.16	46.34	

Рис. 31. Пирротин. Сложные сростки кристаллов



Element	Weight %	Atomic %
S K	61.98	73.95
Fe K	38.02	26.05
Totals	100.00	

Рис. 32. Октаэдр пирита, формула которого содержит избыток S



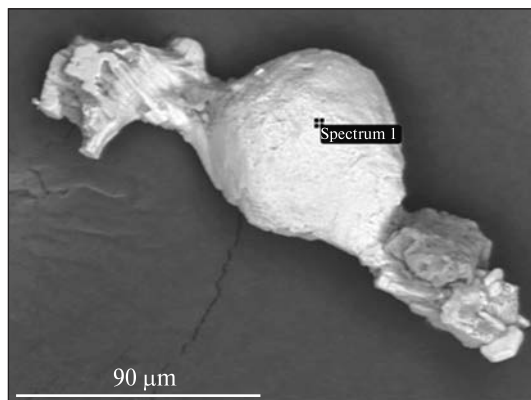
Spectrum	In stats.	S	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	18.59	81.41	100.00
Spectrum 2	Yes	34.03	65.97	100.00
Spectrum 3	Yes	63.85	36.15	100.00
Mean		38.82	61.18	100.00
Std. deviation		23.01	23.01	
Max		63.85	81.41	
Min		18.59	36.15	

Рис. 33. Колебания соотношений S и Fe при сохранении пирротиновых форм кристаллов

мического состава — с явным недостатком железа в формуле $Fe_{1-x}S$, но необычные формы с составом $Fe_{1+x}S$. Был обнаружен также пирротин с примесью до 1,5–2% Cu.

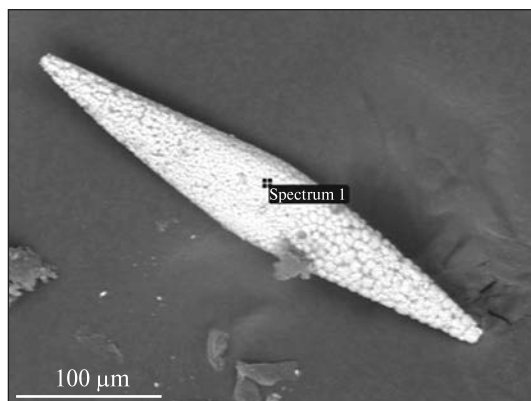
Очень распространен пирит. Все разнообразие проявлений этого минерала отразить просто нереально, приведем только наиболее частые проявления. Некоторые друзы кристаллов обладают близким к теоретическим формулам составом и хорошо выраженным кристаллографическим габитусом. Кристаллы, однако, пластинчатые, что характерно для пирротина.

Возможно, в данном случае имеет место псевдоморфоза пирита по пирротину, где пирротин в условиях высокого содержания сероводорода замещен пиритом



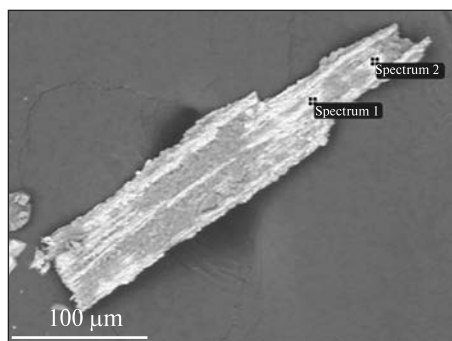
Element	Weight %	Atomic %
S K	52.22	66.17
Fe K	42.80	31.13
As L	4.97	2.70
Totals	100.00	

Рис. 34. Пирит с высоким содержанием As. Вероятно, Fe частично замещается As



Element	Weight %	Atomic %
S K	51.65	65.03
Mn K	1.32	0.97
Fe K	47.03	34.00
Totals	100.00	

Рис. 35. Пирит с примесью Mn

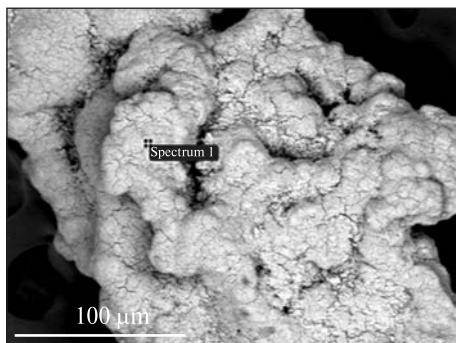


Spectrum	In stats.	S	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	60.47	2.20	100.00
Spectrum 2	Yes	62.00	1.98	100.00
Mean		61.24	2.09	100.00
Std. deviation		1.09	0.16	
Max		62.00	2.20	
Min		60.47	1.98	

Рис. 36. Пирит с примесью Cu

(см. рис. 31). Аналогичные процессы можно предполагать и для рис. 32, 33, где октаэдр явно пиритовой формы содержит излишек S и по составу ближе к пирротину или содержание S и Fe изменяются почти за пределами при сохранении таблитчатых пирротиновых форм. Фиксируется нередкая примесь As (4,97 %) (рис. 34), Mn (0,97 %) (рис. 35), Cu (до 2,2 %) (рис. 36). Формы выделений пирита типичны для этого минерала.

В.И. Павлишин и др. [8] констатируют, что в природных условиях при высокой температуре образуются обедненные серой пириты. Эти же условия способствуют повышенной изоморфной ёмкости пирита и вхождению в его решетку элементов-доноров (кобальта, никеля и др.).



Element	Weight %	Atomic %	Compd %	Formula
Mg K	2.37	2.42	3.93	MgO
P K	23.02	18.44	52.75	P ₂ O ₅
Ca K	2.58	1.59	3.60	CaO
Fe K	30.87	13.71	39.71	FeO
O	41.16	63.83		
Totals	100.00			

Рис. 37. Магнезиальный гетерозит

Наблюдаются многочисленные силикаты, в частности пироксены и амфиболы, но они носят признаки переноса, равно как и многие оксиды. Много выделений дистена, но чаще всего округлых очертаний. Встречен корунд неопределенных очертаний.

По всей вероятности, новообразованиями являются многочисленные сульфаты, в первую очередь барит и гипс, некоторые карбонаты, чаще всего кальцит.

Часты зерна апатита типичного окатанного облика. Но вот фосфат железа натечного габитуса производит впечатление явного новообразования. Это крупное зерно, покрытое округлыми натечными формами. По своему составу минерал можно предположительно определить как магнезиальный гетерозит (Fe, Mg, Ca) (PO₄), скорее всего флюидогенного происхождения на путях переноса флюидных потоков (рис. 37). Он близок по составу к паракерчениту, но последний обычно окристаллизован, а в порошковых формах яркосиний.

Как видим, можно четко выделить необычную флюидогенную минерализацию во всем минералогическом разнообразии сопочной брекчии грязевого вулкана Зенбил. Многочисленные сферулы самородного железа, вюстита, оксидов железа, пирита, апатита подчеркивают важную роль мощных флюидных масс с метановой основой, и своеобразным составом, извергавших из недр сопочную брекчию.

Необычная минерализация возникает на путях движения и в процессе движения флюидов. Это, прежде всего, самородные минералы и интерметаллические соединения — сплавы. Установлено распространенное самородное железо, не содержащее никель. Иными словами, явно не космогенное. Примеси в составе самородного железа — Mn, Sr. Обнаружен самородный алюминий, серебристое золото, никель, сплавы Sn и Pb, Fe и Ni, самородный цинк, медь.

Обнаружены сульфиды меди, цинка, железа. Сульфиды железа (пирротин, пирит, марказит) обладают переменным и сложным составом S и Fe и часто неожиданной формой.

Встречен новый фосфат железа — магнезиальный гетерозит, — явно возникший в процессе флюидного минералогенезиса.

Большое количество силикатов, оксидов и других минералов носят признаки переноса, окатаны. Учитывая размытость критериев выявления флюидогенных минералов, допускается возможность пропуска проявлений процессов флюидогенеза.

Детальное изучение минералогии позволяет восстанавливать процессы развития флюидного минералогенезиса и вероятный состав флюидов для изучаемого вулкана, в частности, обогащении сероводородом и фтором.

Грязевой вулкан Зенбил развит на миоценовых отложениях. Как показало детальное изучение, учитывая свойственные этому типу грязевых вулканов особенности, можно рассматривать Зенбил как типичный пример флюидогенной минералогической разгрузки на вулканах этого типа, в условиях воздействия глубинных флюидов [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев Ад.А. и др. Атлас грязевых вулканов Мира. Баку: Нафта-Пресс, 2015. 322 с.
2. Бетехтин А.Г. Минералогия. Москва: Гос. изд-во геол. лит., 1950. 956 с.
3. Валяев Б.М. Углеводородная дегазация Земли, геотектоника и происхождение нефти и газа. Дегазация Земли и генезис углеводородных флюидов и месторождений. Москва: ГЕОС, 2011. С. 10—32.
4. Войтюк Ю.Ю., Кураева И.В., Самчук О.И., Маньчев В.И. Вплив діяльності підприємств чорної металургії на вміст і форми знаходження важких металів у об'єктах навколишнього середовища. *Мінер. журн.* 2011. Т. 33, № 3. С. 77—83.
5. Лукин А.Е. Минеральные сферулы — индикаторы флюидного режима рудообразования и нафтидогенеза. *Геофиз. журн.* 2013. Т. 35. № 6. С. 10—53.
6. Нестеренко Т., Иванченко В., Тиришкіна С. Онтогенія кулястих індивідів агрегатів техногенного походження. *Мінер. збірник.* 2007. № 57. Вип. 1. С. 76—80.
7. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. Москва: ИЛ., 1962. 1132 с.
8. Павлишин В.И., Жабин А.Г., Китаенко А.Э. Типоморфизм и поисково-оценочное значение пирита. Киев: УкрГГРИ, 2004. 152 с.
9. Сандиминова Е.И. Микросферулы как индикаторы флюидных (флюидно-магматических) процессов областей современного вулканизма. Вулканизм и геодинамика. IV Всероссийский симпозиум по вулканологии и палеовулканологии. Петропавловск-Камчатский, 2009. Т. 2. С. 806—809.
10. Сандиминова Е.И. Сферические минеральные образования вулканических пород Курильских о-вов и Камчатки. Автореф. дис. ... канд. геол. наук. Петропавловск-Камчатский, 2008.
11. Шнюков Е.Ф. Флюидогенная минерализация грязевых вулканов Азово-Черноморского региона. Киев: Логос, 2016. 196 с.
12. Яценко І.Г. Силікатно-металеві сферули експлозивно-осадових алмазозонних формацій України. Автореф. дис... канд. геол. наук. Львів, 2016.
13. Shnykov Ye.F., Aliev Ad.A., Aghayev A.M., Ivanchenko V.V. Sulfide mineralization of mud volcanoes in Azerbaijan. *Stratigraphy and sedimentology of oil-gas basins.* 2019. N 21. P. 27—38.

Статья поступила 10.08.2019

Е.Ф. Шнюков, Ад.А. Алиев, В.В. Иванченко, А.М. Агаев, В.В. Пермяков

ФЛЮІДОГЕННА МІНЕРАЛІЗАЦІЯ ГРЯЗЬОВОГО ВУЛКАНУ ОСТРОВА ЗЕНБІЛ (ДУВАННИЙ) В КАСПІЙСЬКОМУ МОРІ

Робота присвячена мінералогії сопкової брекчії грязьового вулкана Зенбіл, що знаходиться в присводовій частині південно-західного крила асиметричної структури Дуваний-деніз (Бакинський архіпелаг Каспійського моря). Цей активний вулкан в цілому типовий для всього архіпелагу, внаслідок чого його вивчення представляє значний інтерес. Проведено мінералогічне дослідження фракцій відібраної проби за допомогою бінокулярю і скануючого мікроскопа з інтегрованою системою електронно-зондового аналізу на базі енерго- і хвиледисперсійних спектрометрів. Встановлено пустотілі микросферули вюститу, гематиту, піриту, апатиту, виявлені самородні залізо, сріблясте золото, сплави олова, свинцю, цинку, нікелю та інші. Спостерігалися сульфідні цинку, міді, заліза та багато інших мінерали, зокрема, раніше маловідомий фосфат заліза.

Сферули зазвичай мають майже ідеальну округлу форму, часто з точками кріплення кульок до якихось більш великих об'єктів. Розмірність сферул постійна 120—250 мкм. Інтерес представляє знахідка апатитової кульки. Утворення такого типу зрідка траплялися в інших грязьових

вулканах Азербайджану. Цікаво, що і в вулкані Зенбіл, і в інших вулканах Азербайджану апатит, з якого складається сферула, характеризується високим (до 10,13 %) вмістом F, що, на нашу думку, прямо вказує на участь флюїдів в його генезисі. Як бачимо, сферули, численні флюїдогенні мінерали — це документальний слід вторгнення глибинних флюїдних мас, що обумовлює власне грязьовулканічний процес. Весь комплекс нових знахідок дозволяє припускати походження грязьового вулкана як продукту глибинних флюїдів.

Ключові слова: *грязьовий вулкан, сопкова брекчія, глибинні флюїди, сферули, самородні мінерали, сульфіди, оксиди, глибинна мінералізація.*

Ye.F. Shnyukov, Ad.A. Aliev, V.V. Ivanchenko, A.M. Agaev, V.V. Permyakov

FLUIDOGENOUS MINERALIZATION OF THE MUD VOLCANO OF ZENBIL (DUVANNYI) ISLAND IN THE CASPIAN SEA

The work is devoted to the mineralogy of the lance breccia of the Zenbil mud volcano, located in the nearwater part of the southwestern wing of the asymmetric structure of Duvany-deniz (Baku archipelago of the Caspian Sea). This active volcano as a whole is typical of the entire archipelago, as a result of which its study is of considerable interest. A mineralogical study of the fractions of the sample was carried out using a binocular and a scanning microscope with an integrated electron probe analysis system based on energy and wave dispersion spectrometers. Hollow microspherules of wustite, hematite, pyrite and apatite were identified. Native iron, silver gold, alloys of tin, lead, zinc, nickel and others were found. Sulfides of zinc, copper, iron and many other minerals were observed, in particular, previously little-known iron phosphate. Spherules are usually almost perfect rounded, often with points of attachment of balls to some larger objects. The dimension of spherules is constant — 120—250 microns. The discovery of an apatite ball is of interest. This type of formation was rarely found in other mud volcanoes of Azerbaijan. It is interesting that in the Zenbil volcano and in other volcanoes of Azerbaijan, apatite, which composes the spherule, is characterized by a high F content (up to 10.13 %). This fact, in our opinion, directly indicates the participation of fluids in its genesis. As you can see, spherules, numerous fluidogenic minerals are a documentary trace of the invasion of deep fluid masses, which causes the actual mud volcanic process. The whole complex of new findings suggests the origin of the mud volcano as a product of deep fluids.

Keywords: *mud volcano, mud volcanic breccia, deep fluids, spherules, native minerals, sulfides, oxides, mineralization of deep origin.*