

**Е.Ф. Шнюков, В.В. Иванченко**

Отделение морской геологии и осадочного рудообразования НАН Украины, Киев

## **САМОРОДНЫЕ МИНЕРАЛЫ В СОПОЧНОЙ БРЕКЧИИ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ АЗОВО-ЧЕРНОМОРСКОЙ ПРОВИНЦИИ, РАЗВИТЫХ НА НИЖНЕМЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ**

---

*Статья посвящена исследованию самородной формы нахождения железа, никеля, неодима, меди, цинка, свинца в продуктах извержений грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа. Охарактеризованы главные особенности морфологии, внутреннего строения и микроскульптур на поверхности частиц самородных элементов. В их составе установлены четыре изоморфных ряда: Fe-Ni, Fe-Nd, Ni-Cu-Ta, Zn-Pb. На основании данных оптической и электронной микроскопии, а также микрозондового анализа самородных элементов, обосновывается глубинный источник материала и его связь с плутоническими породами.*

**Ключевые слова:** грязевый вулкан, самородные элементы, морфология кристаллов, химический состав.

### **Введение**

Обширная Азово-Черноморская провинция включает не менее 150—170 современных и ископаемых грязевых вулканов на суше и в море. Все они расположены в пределах развития майкопского поля пород, за исключением четырех крайних юго-восточных грязевых вулканов — Семигорского, Гладковского и относительно небольших Школьного и Шапсугского. Эти вулканы локализованы на нижнемеловых отложениях [5]. Собственно М.И.Суббота, впервые обративший внимание на этот факт, писал о трех вулканах — Гладковском, Семигорском, Шапсугском. Школьный вулкан был изучен лишь в 2014 г. И.Н.Гусаковым во время нашей экспедиции на «меловые» вулканы.

Указанные морфоструктуры характеризуются приуроченностью к разломным нарушениям. При этом в строении Гладковского вулкана допустимо участие майкопских отложений, толкование его строения не однозначно.

Нами детально был изучен Семигорский грязевой вулкан как типичный пример морфоструктур, развитых на нижнемеловых

© Е.Ф. ШНЮКОВ, В.В. ИВАНЧЕНКО, 2015

отложениях. Сравнение его с вулканами на майкопских отложениях представляет большой интерес для познания грязевулканического процесса.

## Методы исследований

Брекчия грязевых вулканов (г.в.) была отмыта от глинистой компоненты в воде и разделена в бромформе ( $d = 2,9 \text{ г/см}^3$ ). Тяжелую фракцию обогатили последовательно в слабом (0,1 Тл) и более сильном (0,9—1,1 Тл) магнитном поле. Выборку минералов выполнили из магнитной, электромагнитной, неэлектромагнитной и легкой фракции проб под бинокляром. Окончательную диагностику и исследование морфологии и состава самородных металлов и неметаллов проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) GEOL GSM-6490LV с энерго-диспергирующим спектрометром INCA x-act (INCA), аналитик В.В. Пермяков.

## Результаты

Форма выделений самородных металлов разнообразна. Доминируют изогнутые, лепешковидные, нитевидные выделения, угловатые зерна с закругленными краями, тонкие пластины (рис. 1, 2). Значительно реже встречаются идиоморфные кристаллы изометричного облика, отдельные находки самородных металлов (рис. 3). Однако этот вопрос требует дополнительного изучения.

Большинство выделений самородных металлов и неметаллов представлены обособленными зернами, выделенными в процессе восходящего движения в рыхлую массу сопочной брекчии. Реже в продуктах извержений сохраняются обломки магматических пород. В них самородные металлы являются первичными породообразующими минералами. Они формируют зональные глобулярные скопления, срастаясь со щелочными (калиевыми) алюмосиликатами железа и другими минералами (рис. 4).

Наряду с этим, в отдельных случаях сохранились фрагменты первоначально шаровидных глобулярных форм, образованных в условиях кристаллизации металла из магматического расплава (рис. 5).

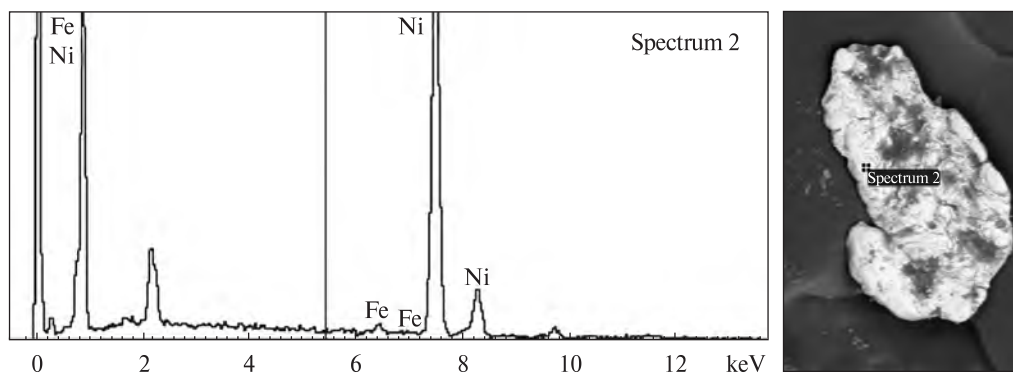


Рис. 1. Пластинчатое выделение самородного никеля и его состав. Сопочная брекчия г. в. Семигорский. Увеличение 250. РЭМ, INCA

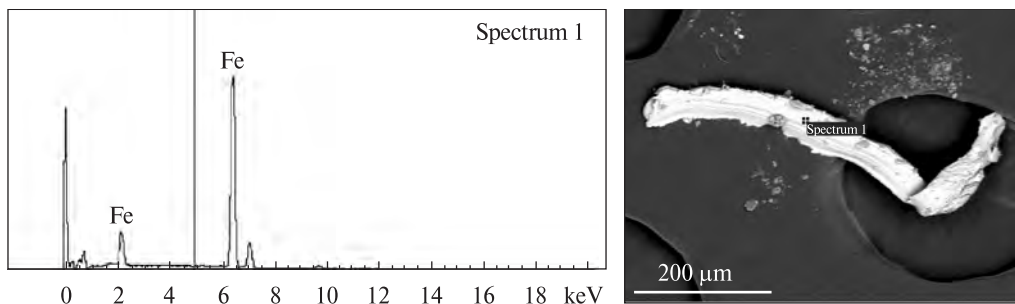


Рис. 2. Нитевидное зерно самородного железа. Продукты извержения г.в. Гладковский. РЭМ, INCA

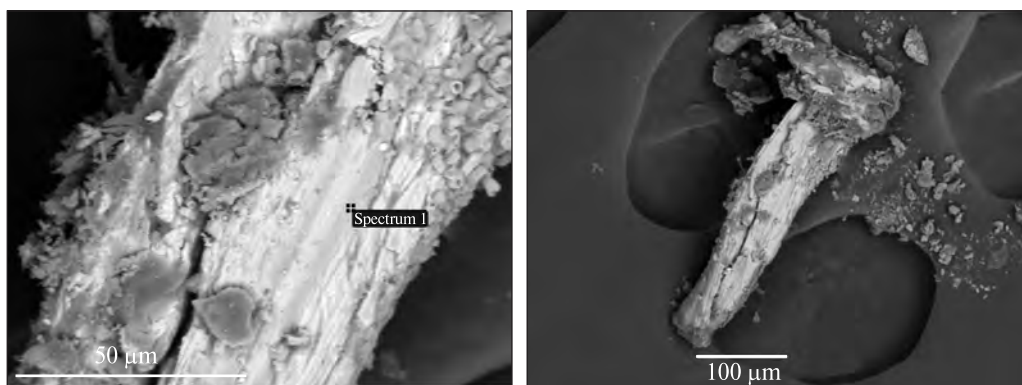


Рис. 3. Замещенные самородным железом растительные остатки. На поверхности частицы видны натечные формы гипергенного гётита. г. в. Гладковский. РЭМ, INCA

Element	Weight, %	Atomic, %
Al K	1.08	2.14
Si K	2.82	5.39
Fe K	96.11	92.47
Totals	100.00	

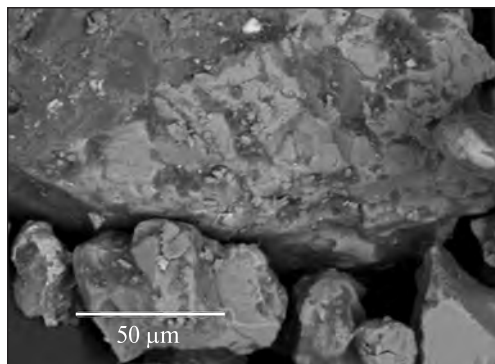
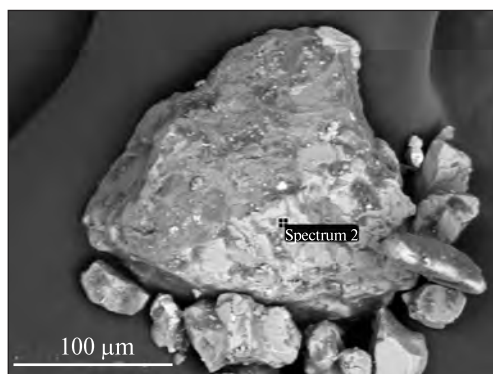


Рис. 4. Самородное железо с микровключениями алюмосиликатов в обломке породы. Вокруг частицы образовалась магнитная флоккула из мелких частиц Nd-Ni-Fe состава. Сопочная брекчия г. в. Семигорский. РЭМ, INCA

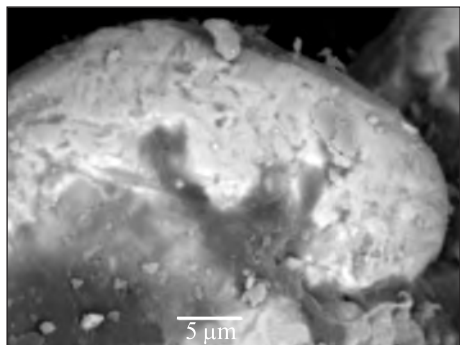


Рис. 5. Глобулярная форма выделения самородного железа. Сопочная брекчия Г.В. Гладковский. РЭМ

Таблица 1. Распределение изоморфных рядов самородных металлов в сопочной брекчии Семигорского и Гладковского грязевых вулканов

№	Изоморфный ряд	Количество проанализированных образцов	
		шт	%
1	Fe-Ni	23	58
2	Fe-Nd	5	12
3	Ni-Cu-Ta	3	8
4	Zn-Pb	8	20

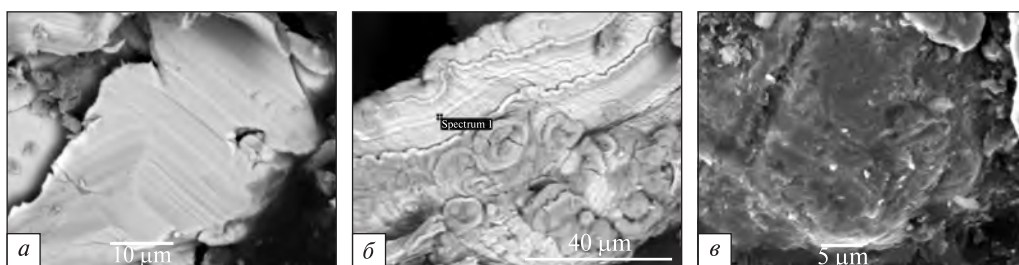


Рис. 6. Скульптуры роста и уничтожения на поверхности зерен самородных металлов: а — штриховка роста; б — проявления пластической деформации и более поздние натечные формы гетита; в — трещинки растворения и многочисленные царапины на поверхности ковкой частицы металлического железа. Грязевые вулканы: а, б — Гладковский, в — Семигорский. РЭМ

На поверхности металлических частиц наблюдаются микроскульптуры роста и изменения кристаллов: вицинальные грани, наплывы, штриховка. Вследствие незначительной твердости и ковкости данных минералов, их поверхность изобилует разнонаправленными бороздами, царапинами, вмятинами от соприкосновения с другими более твердыми минералами. Они свидетельствуют о длительном подъеме на поверхность зерен, сформированных на значительных глубинах. Вытянутые нитевидные образования металлов имеют на своей поверхности плоскости скольжения, формы продавливания и другие проявления пластической деформации и роста в стесненных условиях (рис. 6).

Результаты электронно-микроскопического и микрозондового изучения минералов данной группы в сопочных брекчиях Семигорского и Гладковского грязевых вулканов свидетельствуют о наличии в их составе четырех изоморфных рядов самородных металлов и муассанита (табл. 1). Более 70 % находок самородных элементов относятся к Семигорскому грязевому вулкану, остальные — Гладковскому. В продуктах извержения Гладковского вулкана самородные элементы представлены железом (доминирует), в сопочной брекчии г. в. Семигорский находки более многочисленны и разнообразны, представлены исключительно металлами.

**Железо-никелевые частицы** в ходе магнитной сепарации выделяются в магнитную фракцию проб, а в ней формируют магнитные флокулы с магнетитом и другими магнитными минералами. Размер выделений достигает 0,7 мм. Цвет

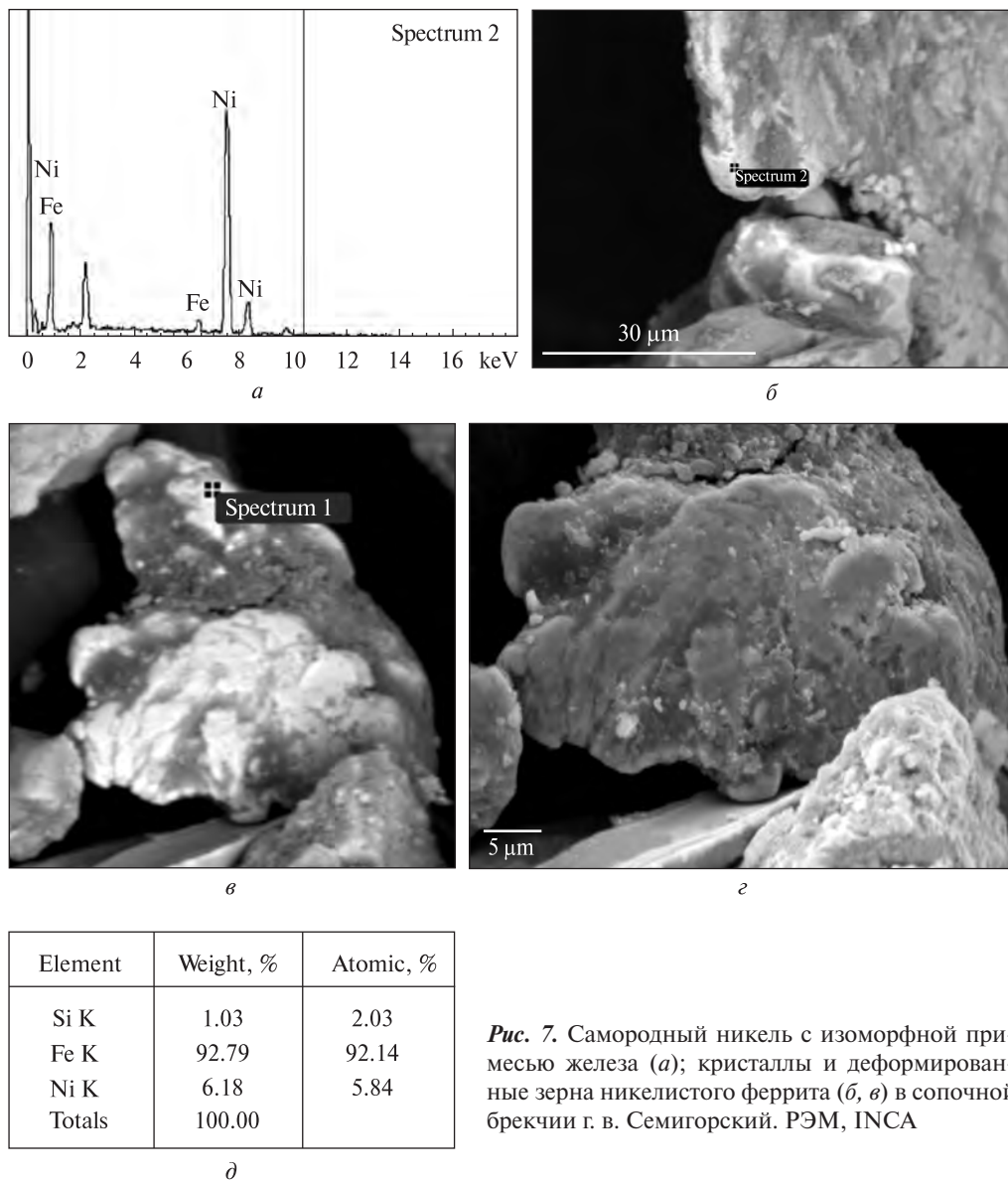


Рис. 7. Самородный никель с изоморфной примесью железа (а); кристаллы и деформированные зерна никелистого феррита (б, в) в сопочной брекчии г. в. Семигорский. РЭМ, INCA

Таблица 2. Характер распределения минеральных видов и разновидностей в изоморфном ряду Fe-Ni

Минералы и разновидности	Феррит	Хромистый феррит	Камасит	Октибегит	Самородный никель	Сумма
Число определений	13	2	1	1	8	25
Частота встречаемости, %	52	8	4	4	32	100

зерен стально-серый до черного. Во внутренних участках зернистых агрегатов сохранились от пластических деформаций идиоморфные кристаллы — изометричные или с пониженной симметрией: удлинённые, призматические, таблитчатые (рис. 4, 7).

Состав изученных зерен свидетельствует о совершенном изоморфизме железа и никеля от 100,0 % Fe до 99,28 % Ni. Промежуточные минералы в этом ряду отвечают составу феррита, камасита, октибеггита, самородного никеля [1, 4]. Их частота встречаемости приведена в табл. 2. В качестве элементов-примесей присутствуют Cr, Ni, Nd, Ca, Al, Si.

Локально на поверхности выделений самородного железа развиваются натечные агрегаты гетита, однако широких масштабов данное явление не имеет (см. рис. 6, б).

**Неодим-железистые** частицы обнаружены в продуктах извержения Семигорского вулкана. В сравнении с выделениями других металлов они более мелкие (до 0,01 мм), и лишь в сростании с другими металлами достигают размеров 0,16 мм. Имеют четко выраженные магнитные свойства. Хрупкие. Образуют сложные микрокристаллы, призматические выделения, зерна неправильной формы (рис. 8). Встречаются во внутренних зонах комплексных полиметаллических агрегатов. В данном типе твердых растворов железо преобладает, а неодим содержится в количествах от 1,32 % до 36,98 % (табл. 3). Вторичные изменения не обнаружены.

Незначительная частота встречаемости и малые размеры выявленных минеральных зерен не позволяют на данном этапе определить минеральный вид данного состава. Однако он удовлетворительно концентрируется в мономинеральную фракцию из сопочной брекчии на стадии подготовки ее к минералогии-

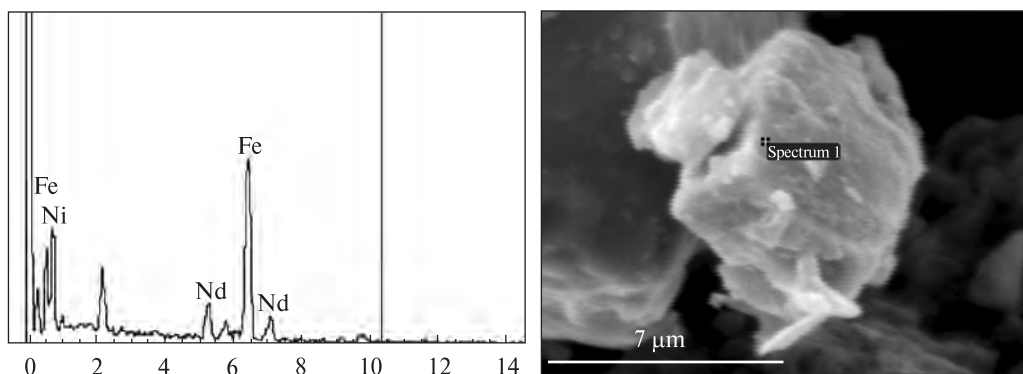


Рис. 8. Кубический кристалл Fe<sub>9</sub>Nd в составе сопочной брекчии. г. в. Семигорский. РЭМ, INCA

Таблица 3. Химический состав предположительно твердых растворов железа и неодима из г. в. Семигорский

Размер, мм	Содержание элементов, вес. %			
	Fe	Ni	Nd	O
0,012	79,62		20,38	
0,006	78,14		21,86	
0,315 × 0,12	98,69		1,32	
0,04 × 0,02	63,55		21,19	15,26
0,005 × 0,004	76,82		23,18	
0,16 × 0,1 × 0,0010	48,47	14,15	36,98	

ческому анализу. Это вселяет надежду на положительное решение этого вопроса в будущем.

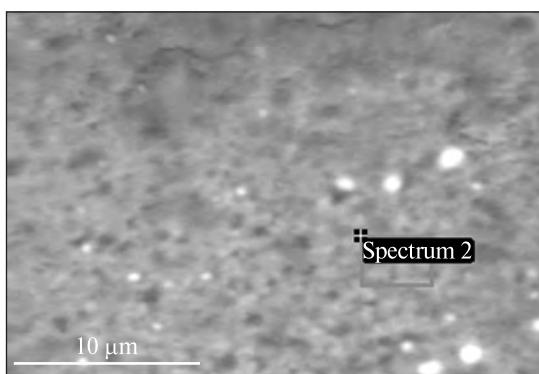
**Самородные цинк и свинец**, установленные в сопочной брекчии г.в. Семигорский, изучены еще сравнительно слабо. Присутствие Zn предполагается исходя из наличия плотной микрозернистой корки вторичного цинкита на поверхности пластически деформированных металлических частиц в г. в. Школьный. Свинец в самородном виде или в форме оксида (низкотемпературный глёт  $\alpha$ -PbO или высокотемпературный массивот  $\beta$ -PbO) образует структуры распада с цинкитом. Размер его выделений около 1мкм (рис. 9). Твердые растворы свинца в самородном цинке наблюдались также в сопочной брекчии г.в. Школьный.

Минералы никеля, меди и тантала обнаружены во внешних зонах комплексных полиминеральных зерен. Они образуют тонкую корку, состоящую из снеповидных, метельчатых агрегатов на поверхности самородного никеля. На рис. 10 представлены карты пространственного распределения никеля, меди и тантала в образце. Видно, что медь и тантал локализируются в одном минерале, а никель образует обособленные от них участки концентрации.

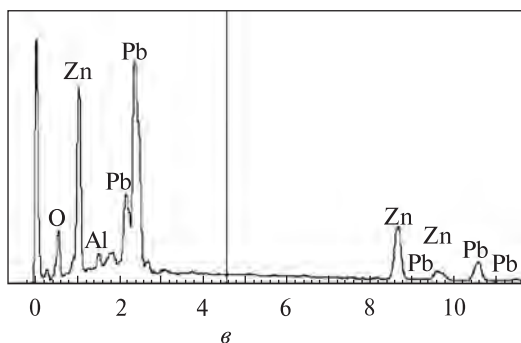
Внутреннее строение металлических выделений неоднородное. В одном зерне может находиться несколько закономерно сменяющих друг друга участков, сложенных различными металлами и твердыми растворами. При толщине пластин в 15–20 мкм, от их центра до периферии установлено три зоны различного химического состава (рис. 11, табл. 4).

Element	Weight, %	Atomic, %
O K	32.02	64.96
Mg K	0.71	0.92
Al K	2.68	3.12
Si K	0.55	0.62
Fe K	0.33	0.19
Zn K	62.72	30.19
Totals	100.00	

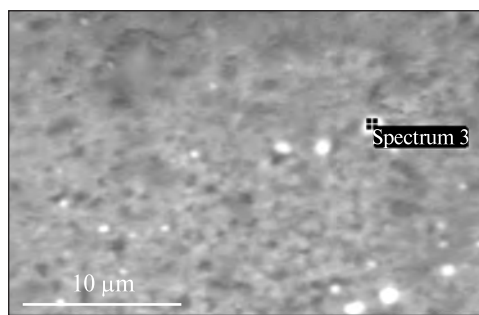
*a*



*б*



*в*



*г*

**Рис. 9.** Структуры распада твердых растворов оксидов цинка (*a, б*) и свинца (*в, г*) на поверхности металлической частицы сопочной брекчии. г. в. Семигорский. РЭМ, INCA

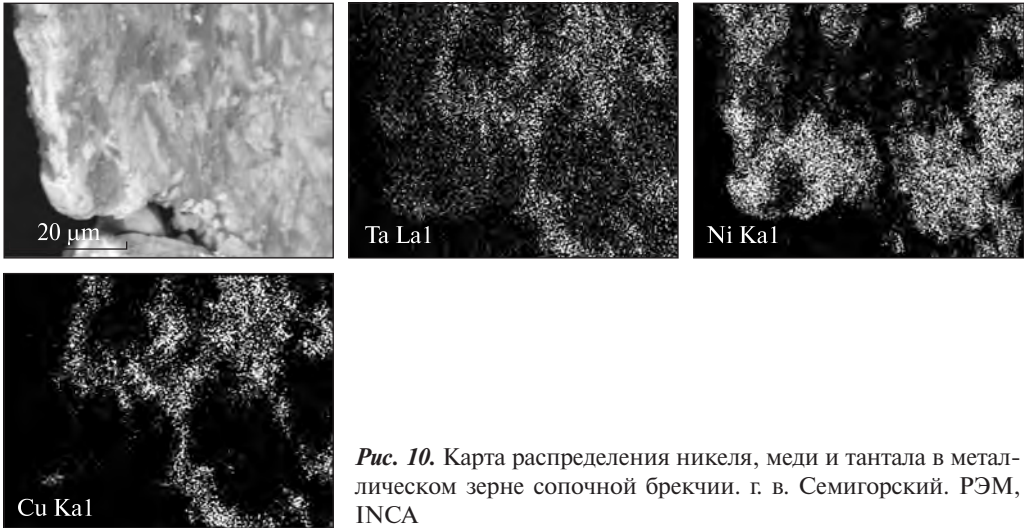


Рис. 10. Карта распределения никеля, меди и тантала в металлическом зерне сопочной брекчии. г. в. Семигорский. РЭМ, INCA

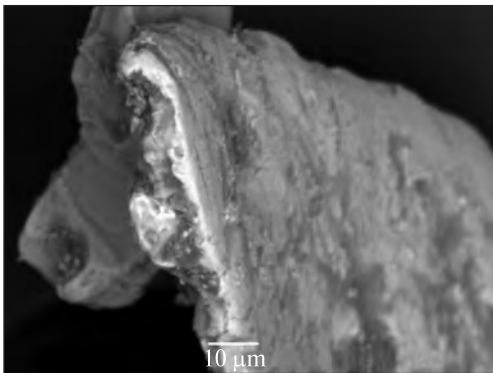


Рис. 11. Металлическая пластина, состоящая из нескольких зон различного состава. РЭМ

Таблица 4. Химический состав зональных выделений самородных металлов (рис. 11), представленных твердыми растворами Fe, Ni, Nd, Cu и Ta

Химические элементы	Содержание химических элементов в зонах, масс. %		
	центральная	промежуточная	внешняя
Fe	48,47	1,32—1,55	1,38—1,69
Ni	14,55	98,45—98,68	84,63—95,47
Nd	36,98		
Cu			4,29—12,40
Ta			3,49—5,12
Si			1,28—1,36
Al			0—1,49

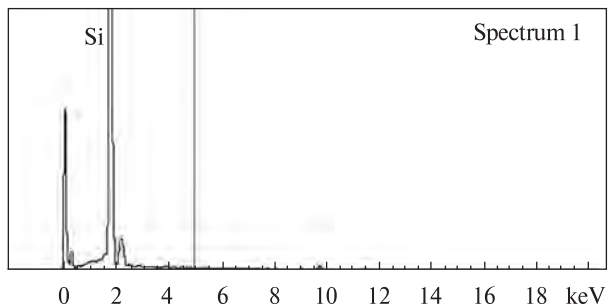
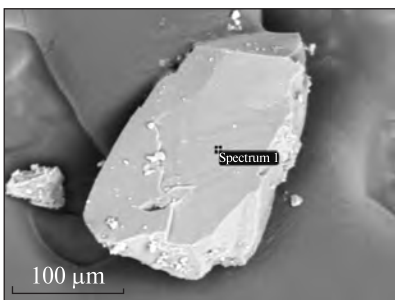


Рис. 12. Зерно муассанита. Сопочная брекчия г. в. Гладковский РЭМ, INCA

С учетом диаметра анализируемой пучком электронов площади (8—10 мкм) и вероятного загрязнения поверхности частиц легкими элементами, по химическому составу выявлены следующие зоны: 1) неодим-железистая, 2) никелевая, 3) тантал-медно-никелевая. Приведенные в таблице данные свидетельствуют о насыщении минералообразующей среды одновременно несколькими тяже-



лыми металлами. Закономерная смена металлических парагенезисов отражает, по мнению авторов, направленную эволюцию термодинамических условий в глубинных зонах земной коры.

Муассанит SiC установлен в продуктах извержений г.в. Гладковский. Под бинокулярном минерал темно-синий до черного полупрозрачный. Блеск сильный алмазный. Образует неправильной формы однородные зерна и угловатые сколы размером до 0,2 мм (рис. 12). Определение подтверждено дебаеграммой.

## Обсуждение и выводы

Находки самородных элементов в продуктах извержения грязевых вулканов Северо-Западного Кавказа, расположенных на нижнемеловом основании, отражают металлогеническую специализацию и существенные отличия их от аналогичных объектов в других регионах. Это отличие, возможно, обусловлено относительно более глубоким расположением очагов извержения. Состав флюидов, их температура и давление, а также характер выносимого ими материала способствовали накоплению и сохранению сразу нескольких металлов в самородном виде. Настоятельно необходимо провести сопоставление акцессорных минералов грязевых вулканов на майкопском и нижнемеловом основаниях. Такого рода сопоставление позволит получить новые данные для суждения о генезисе грязевых вулканов. В частности, акцессорная минерализация самородных минералов в грязевых вулканах на нижнемеловых отложениях, своеобразна и отличается от акцессорной минерализации основной массы вулканов Азово-Черноморской провинции. По мнению А.Е. Лукина [2], зараженность дисперсными самородно-металлическими частицами свидетельствует об участии в процессе безводных флюидных потоков.

В.И. Вернадский разделил природные проявления самородного железа на два класса: 1) образующиеся на земной поверхности под влиянием восстановительных процессов; 2) связанные с процессами, идущими в силикатных магмах, в глубоких частях литосферы. Тэнит и октибегит генерируются исключительно этим последним, тогда как феррит (может быть, иногда камасит) выделяется и тем, и другим способом [3]. Сказанное справедливо и для находок самородных металлов в изученных грязевых вулканах. Сохранившиеся обломки магматических пород с идиоморфными кристаллами никельсодержащего феррита и корольки феррита являются прямым указанием на глубинный источник материала и его связь с магматическим очагом. Не случайно ассоциация самородных элементов в продуктах извержения грязевых вулканов оказалась весьма близкой к составу метеоритов. На высокотемпературный и высокобарический характер выявленной ассоциации (парагенезиса?) дополнительно указывает присутствие в ней муассанита. Муассанитсодержащие породы по мнению исследователей формируются в условиях сверхвысоких давлений верхней мантии или переходной зоны [9].

Пластинчатые, нитевидные, искаженные кристаллы со скульптурами роста и деформации свидетельствуют о продолжающейся кристаллизации самородных металлов в высокотемпературных и стесненных условиях подъема по структуре грязевого вулкана. Текучесть и пластичность металлов обусловили образование искривленных вытянутых индивидов и агрегатов.

Находки одновременно нескольких химических элементов в самородном виде свидетельствуют о специфике условий минералообразования, существующих в системе глубинный флюид — грязевой вулкан — сопочная брекчия. Они обеспечивают сохранность самородных элементов глубинного происхождения и дополняют их новыми генерациями и вторичными парагенезисами. Тем самым устанавливается полигенный характер самородной минерализации в продуктах извержения грязевых вулканов. Все это свидетельствует о важной роли минералого-геохимических исследований продуктов грязевого вулканизма в расшифровке древних и современных геологических процессов.

Акцессорная самородная минерализация грязевых вулканов, развитых на майкопских отложениях, несравненно богаче. Здесь встречены то же самородное железо, но не обнаружен цинк, выявлены золото, серебро, осмистый иридий (?), медь, графит, сера, медистое золото [6—8]. Возможно, в данном случае имеют место региональные металлогенические различия. Вероятен и вклад осадочной толщи, лежащей над нижним мелом. Прохождение флюида через эту достаточно мощную толщу пород может приводить к извлечению определенных элементов и их перераспределению в состав сопочной брекчии. По нашему мнению в грязевых вулканах может быть обнаружен алмаз — условия для его генезиса вероятны. Сопоставление акцессорной минерализации самородных минералов грязевых вулканов разных типов позволит глубже понять суть процессов, происходящих при образовании грязевых вулканов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бетехтин А.Г. Минералогия. — М.: Гос. изд-во геол. лит., 1950. — 956 с.
2. Лукин А.Е. Самородно-металлические микро- и нановключения в формациях нефтегазовых бассейнов — трассеры суперглубинных флюидов // Геофиз. журн. — 2009. — Т. 31, № 2. — С. 61—92.
3. Минералогическое наследие Владимира Ивановича Вернадского. Т. 5 / НАН Украины. — К., 2012. — 829 с.
4. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. — М.: ИЛ, 1962. — 1132 с.
5. Суббота М.И. Новые данные о газах и типах грязевых вулканов района западной Кубани // Труды ВНИГНИ, вып. 41. Гостоптехиздат, 1964. — С. 156—177.
6. Шнюков Е.Ф., Иванченко В.В., Пермяков В.В. Акцессорная минерализация сопочной брекчии грязевых вулканов Черного моря // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. — 2014. — № 1. — С. 45—68.
7. Шнюков Е.Ф., Коболев В.П., Пасынков А.А. Грязевый вулканизм Черного моря. — К.: Логос, 2013. — 384 с.
8. Шнюков Е.Ф., Лукин А.Е. О самородных элементах в различных геотектонических регионах // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. — 2011. — № 2. — С. 5—29.
9. Di Pierro S., Gnos E., Grobety B.H., Armbruster T., Bernasconi S.M., and Ulmer P. Rock-forming moissanite (natural  $\alpha$ -silicon carbide) // Amer. Miner. — 2003. — 88. — P. 1817—1821.

Статья поступила 12.04.2015

Е.Ф. Шнюков, В.В. Иванченко

#### САМОРОДНІ МІНЕРАЛИ СОПЧОВОЇ БРЕКЧІЇ ГРЯЗЬОВИХ ВУЛКАНІВ АЗОВО-ЧОРНОМОРСЬКОЇ ПРОВІНЦІЇ, РОЗВИНЕНИХ НА НИЖНЬОКРЕЙДОВИХ ВІДКЛАДАХ

Статтю присвячено дослідженню самородної форми перебування заліза, нікелю, неодиму, міді, цинку, свинцю в продуктах виверження грязьових вулканів Північно-Західного Кавказу.

Охарактеризовано головні особливості морфології, внутрішньої будови і мікроскульптур на поверхні часточок самородних елементів. У їх складі встановлено чотири ізоморфних ряди: Fe—Ni, Fe—Nd, Ni—Cu—Ta, Zn—Pb. На підставі даних оптичної та електронної мікроскопії, а також мікрозондового аналізу самородних елементів, обґрунтовано глибинне джерело матеріалу і його зв'язок з плутонічними породами.

**Ключові слова:** *грязьовий вулкан, самородні елементи, морфологія кристалів, хімічний склад.*

*E.F. Shnyukov, V.V. Ivanchenko*

NATIVE MINERALS IN KNOLL BRECCIA OF MUD  
VOLCANOES IN THE AZOV-BLACK SEA PROVINCE  
DEVELOPED ON THE LOWER CRETACEOUS DEPOSITS

The article investigates the native forms of occurrence of iron, nickel, neodymium, copper, zinc, lead and silicon in the products of eruptions of mud volcanoes in the Northwest Caucasus.

Described the main features of morphology, internal structure and sculptures on the surface of the particles of native elements. Their composition are four series of isomorphous: Fe-Ni, Fe-Nd, Ni-Cu-Ta, Zn-Pb. On the basis of optical and electron microscopy and microprobe analysis of native elements substantiates the deep source of the material and its relationship with the plutonic rocks.

**Key words:** *mud volcano, native elements, crystal morphology, chemical composition.*