

---

<https://doi.org/10.15407/gpimo2019.04.081>

**Ад.А. Алиев<sup>1</sup>, А.М. Агаев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт геологии и геофизики НАН Азербайджана, Баку

<sup>2</sup> Азербайджанский Государственный университет нефти и промышленности, Баку

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРИТОВ ИЗ ВЫБРОСОВ ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ АЗЕРБАЙДЖАНА**

---

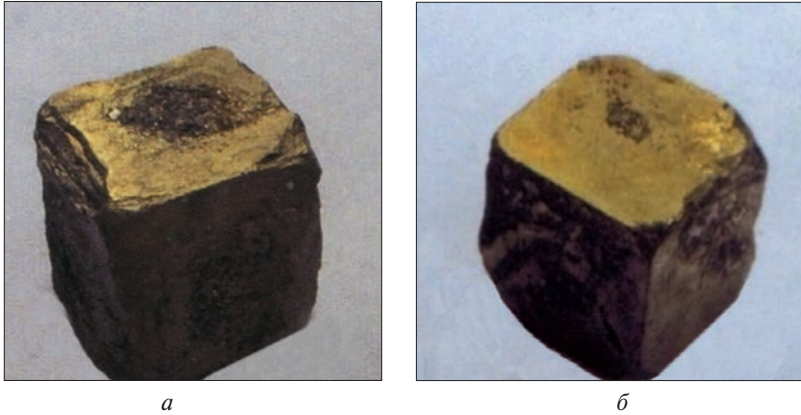
*Пирит является одним из широко распространенных сульфидных минералов грязевых вулканов Азербайджана. Характерной особенностью этих пиритов является скудность их кристаллических форм (хотя в некоторых вулканических продуктах встречаются довольно широко развитые его кубические, куб-октаэдрические кристаллы). Но в то же время, в выбросах грязевых вулканов очень часто встречаются его агрегатные виды, отличающиеся по форме и развитию. Надо отметить, что форма и изменчивость агрегатов пирита могут дать ценные сведения о процессе кристаллизации, а также по Ч.Д. Джафарову (1970) — «об определении направления движущихся кристаллообразующих растворов». В этом аспекте выявление связи формы агрегатов пирита с их генезисом, закономерностью распределения изоморфных и механических примесей в пиритах из грязевых вулканов представляет большой научный интерес.*

**Ключевые слова:** пирит, грязевые вулканы, элементный состав, кристаллические формы, Азербайджан.

В грязевулканической брекчии Азербайджана очень часто встречаются кристаллы пирита кубической сингонии, в которых принимают участие следующие простые формы:  $\{210\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}$ . На рис. 1 а, б показаны характерные кубические кристаллы пирита из грязевых вулканов. Грань (001) имеет высокую ретикулярную плотность. По мере перехода к другим простым формам уменьшается вероятность появления последующих простых форм с меньшей ретикулярной плотностью следующим образом: куб → октаэдр → пентагон-додекаэдр.

На гранях кубов пирита часто наблюдаются вновь образованные кристаллы-вроски (рис. 2). К сожалению, авторам не удалось точно определить элементный и микроэлементный состав этой генерации. Данный кристалл примечателен тем, что в отличие от характерных кристаллов пирита, где штриховка на кубических гранях часто параллельна ребрам [6, 9], в исследуемом образ-

© Ад.А. АЛИЕВ, А.М. АГАЕВ, 2019



**Рис. 1.** Вулкан Торагай: *а* — кристалл пирита кубической сингонии, *б* — кубический кристалл пирита в комбинации с октаэдром



**Рис. 2.** Вросток на грани куба пирита из выноса продуктов грязевого вулкана

**Рис. 3.** Двойник пирита из грязевого вулкана Шекихан

це параллельность их наблюдается по диагонали грани куба, а в некоторых случаях грани являются даже зеркально блестящими [3].

В выбросах грязевых вулканов нами были обнаружены двойники пирита, один из которых представлен на рис. 3.

Наряду с многочисленными природными процессами образования кристаллов пирита, в решении этого вопроса немаловажна роль изотопного состава серы. Определение изотопного состава серы пирита из выносов восемнадцати грязевых вулканов Азербайджана выявило широкий диапазон вариаций значений  $\delta^{34}\text{S}$  от  $-27,0$  до  $+24,6$  ‰ [1]. По мнению авторов низкие величины  $\delta^{34}\text{S}$  в пирите характеризуют «нормальные» диагенетические пириты, а высокие — могут отражать процесс роста кристаллов пирита в обстановке изотопного истощения сульфатной серы. Обилие крупных кристаллов пирита в выбросах активных вулканов, их морфология указывают на быстрый рост кристаллов, а также некоторые взаимоотношения химического и изотопного состава пирита [1].

Рассматривая связь между  $\delta^{34}\text{S}$  и появлением форм кристаллов пирита, можно констатировать зависимость частоты появления простых форм пирита от присутствия  $\delta^{34}\text{S}$  по следующему ряду: куб-пентагон-додекаэдр-ромбододекаэдр-

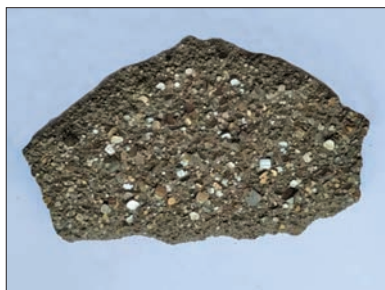


Рис. 4. Микродрузы пирита

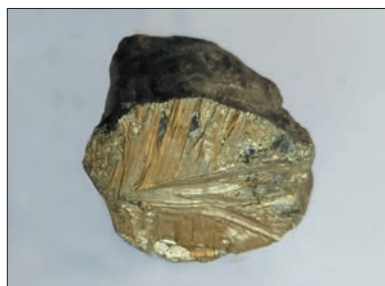


Рис. 5. Конкрекции пирита



Рис. 6. Натечная форма пирита

Таблица 1. Распределение микроэлементов в слоях натечной формы пирита

Компонент	Слои						
	1	2	3	4	5	6	7
	<i>Содержание, %</i>						
Fe	43,37	35,16	35,65	38,56	39,97	36,45	42,01
S	44,22	42,64	57,80	55,51	53,79	57,97	53,12
Fe + S	87,59	77,81	93,46	94,06	93,76	94,42	95,12
	<i>Содержание, г/т</i>						
Mo	11,82	18,79	12,34	7,74	13,61	6,5	10,05
Zr	12,83	26,54	13,49	12,08	8,69	6,04	13,45
Sr	11,98	16,2	7,06	5,96	8,06	5,5	9,08
Rb	8,74	13,59	10	6,68	6,72	4,18	6,57
Pb	38,75	30,84	24,54	31,4	45,46	27,4	29,56
As	363,06	206,74	147,65	167,79	199,23	156,88	290,43
Zn	97,87	94,39	73,57	90,92	85,92	57,46	71,41
Cu	197,93	156,13	94,67	148,02	167,66	128,45	116,2
Ni	445,21	352,03	273,87	306,24	387,1	326,02	243,71
Mn	303,32	309,51	254,15	318,04	260,69	274,3	277,72
Cr	451,37	559,95	483,06	701,59	431,37	405,85	487,79
V	231,98	202,8	216,26	172,47	187,37	157,99	259,73
Cs	254,69	150,67	253,27	240,02	261,71	192,1	229,48
Te	353,01	289,9	356,57	360,23	372,37	306,37	289,71
Ag	21,12	23,68	16,55	14,62	18,91	14,18	16,95

октаэдр, что доказывает зависимость появления простых форм пирита от условий минералообразования.

Агрегатные формы пирита широко представлены в грязевулканической брекчии разнообразными формами в зависимости от частого изменения физико-химических условий минералообразующей среды. Для них характерно наличие разнообразных агрегатов: скелетные формы, микродрузы, растущие на одной поверхности (рис. 4), конкреции и лучистые формы (рис. 5), а также натечные образования (рис. 6). Присутствие последних свидетельствует об образовании пирита при низкотемпературных близповерхностных условиях.

Многочисленные формы кристаллов пирита из выбросов грязевых вулканов Азербайджана установлены под бинокляром и при больших увеличениях в сканирующем электронном микроскопе [10]. Например, на грязевых вулканах Азербайджана были определены шарообразные выделения, сотовый и медистый пирит, грубая штриховка, скелетные образования, скульптура в виде бугорков роста на гранях кристаллов пирита и др., были изучены условия их образования.

Помимо агрегатных форм, в изученных пиритах грязевых вулканов нередко встречаются сферолиты довольно крупных размеров (рис. 7). Несмотря на мелкие размеры кристаллов пирита на поверхности сферолитов их грани имеют блестящие поверхности с золотистыми оттенками.



Рис. 7. Сферолит пирита из грязевого вулкана Шихзарли

Следует отметить, что натечные формы пирита занимают особое место среди агрегатных форм, как по генезису, так и химическому составу. В большинстве случаев они богаты редкими и рассеянными элементами. С целью определения микроэлементного состава каждого слоя нами был применен XRF метод анализа (рис. 8 — увеличенная форма рис. 6).

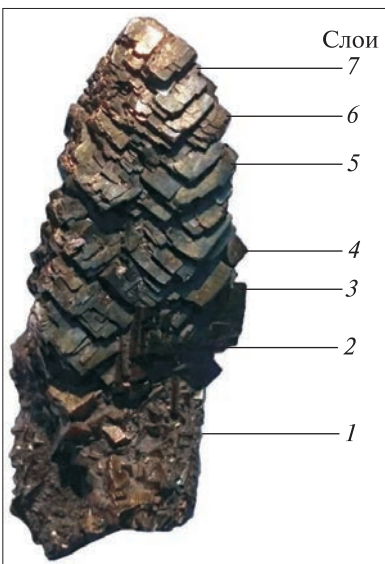


Рис. 8. Выделенные слои на натечной форме пирита

Результаты эксперимента приведены в табл. 1, 2. Наиболее высокое содержание в образце в целом по сравнению с другими элементами принадлежит хрому (более 700 г/т). И в других слоях его содержание высокое от 405 г/т (6 слой) до

Таблица 2. Количество элементов, преобладающих в каждом слое

Номер слоя	Преобладающие элементы и их содержание, г/т
1	Cu (197,93), Zn (97,87), As (363,06), Ni (445,21) Rb (13,59), Ag (23, 68), Sr (16,20), Zr (26,54),
2	Mo (18,79), Mn (309,51)
3	Элементы среднего значения
4	Cr (701,59)
5	Cs (261,71), Te (372,37), Pb (45,46)
6	Элементы среднего значения
7	V (259,73)

559 г/т (2 слой). Значительны содержания также Te (360,27 г/т), Mn (318,042 г/т), Ni (306,24 г/т), Cs (240,02 г/т).

В первом слое зафиксировано наибольшее содержание «в» элементов четвертой группы периодической системы Менделеева. Основными микроэлементами слоя являются — Cu, Zn, As, Ni.

Таблица 3. Химический состав пиритов грязевых вулканов Азербайджана, %

Вулкан	Бозлаг-Гобу	Торагай	Дашмардан	Дурандаг	Шекихан	Шекихан	Ахтармаарлы	Шихзарли	Шихзарли	Шихзарли
Na <sub>2</sub> O	0,01	0,02	0,01	0,13	0,13	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
MgO	0,02	0,01	0,01	0,15	0,11	0,08	0,03	0,01	0,02	0,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	0,51	0,07	1,27	1,25	0,62	0,03	0,10	0,15	0,63
SiO <sub>2</sub>	1,10	0,91	0,17	4,83	6,96	1,75	0,11	0,31	0,54	1,34
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,19	0,23	0,21	0,24	0,24	0,21	0,21	0,24	0,17	0,20
S	52,35	52,43	52,97	48,88	48,35	51,79	53,09	52,47	52,67	51,99
K <sub>2</sub> O	0,06	0,06	0,02	0,23	0,23	0,12	0,01	0,03	0,04	0,16
CaO	0,21	0,24	0,18	1,09	0,20	0,16	0,10	0,46	0,09	0,09
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,06	0,01	0,08	0,09	0,02	0,03	0,01	0,01	0,04
MnO	0,02	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02
Fe	45,70	45,42	46,23	42,65	42,17	45,26	46,30	45,88	46,12	45,42
BaO	0,010	0,014	0,011	0,360	0,009	0,012	0,014	0,025	0,151	0,024
Cl	0,005	0,004	0,001	0,020	0,010	0,009	0,005	0,002	0,005	0,002

Таблица 4. Микроэлементный состав пиритов грязевых вулканов Азербайджана, %

Вулкан	Бозлаг-Гобу	Торагай	Дашмардан	Дурандаг	Шекихан	Шекихан	Ахтармаарлы	Шихзарли	Шихзарли	Шихзарли
Ni	0,0012	0,0009	0,0004	0,0092	0,0024	0,0009	0,0008	0,0015	0,0005	0,0003
V	0,0010	0,0014	0,0009	0,0074	0,0015	0,0005	0,0014	0,0012	0,0010	0,0012
Zn	0,0025	0,0012	0,0019	0,0014	0,0079	0,0020	0,0017	0,0012	0,0014	0,0037
Sr	0,0008	0,0022	0,0005	0,0056	0,0014	0,0010	0,0008	0,0012	0,0009	0,0005
Cu	0,0020	0,0054	0,0015	0,0025	0,0052	0,0009	0,0030	0,0015	0,0005	0,0008
Cr	0,0061	0,0095	0,0095	0,0091	0,0035	0,0201	0,0021	0,0014	0,0012	0,0011
Mo	0,0017	0,0081	0,0046	0,0014	0,0302	0,0058	0,0014	0,0026	0,0012	0,0010
Tb	0,0001	0,0003	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0003	0,0003	0,0001
Se	0,0217	0,0054	0,0044	0,0030	0,0028	0,0070	0,0201	0,0101	0,0009	0,0061
As	0,0100	0,0195	0,0084	0,0014	0,0201	0,0202	0,0111	0,0105	0,0031	0,0101
Gd	0,0145	0,0215	0,0054	0,0044	0,0005	0,0004	0,0009	0,0004	0,0001	0,0001
W	0,0254	0,0003	0,0001	0,0001	0,0401	0,0002	0,0801	0,0001	0,0002	0,0001
Pb	0,0009	0,0008	0,0010	0,0018	0,0009	0,0005	0,0010	0,0015	0,0010	0,0014

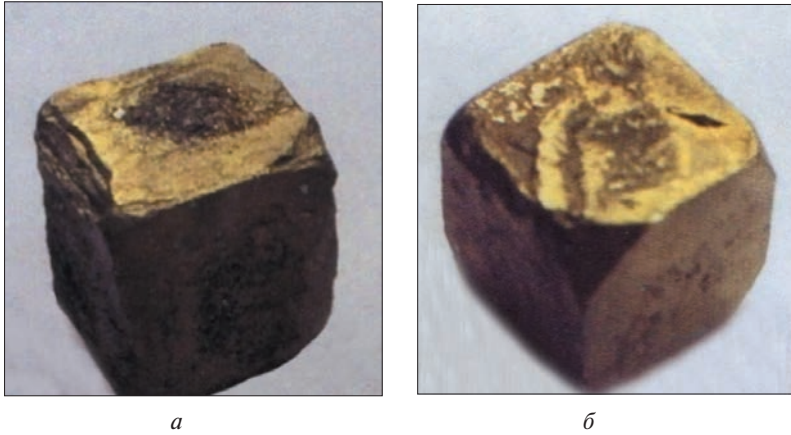


Рис. 9. Ярозитизация грани пирита: а — частичная, б — полная

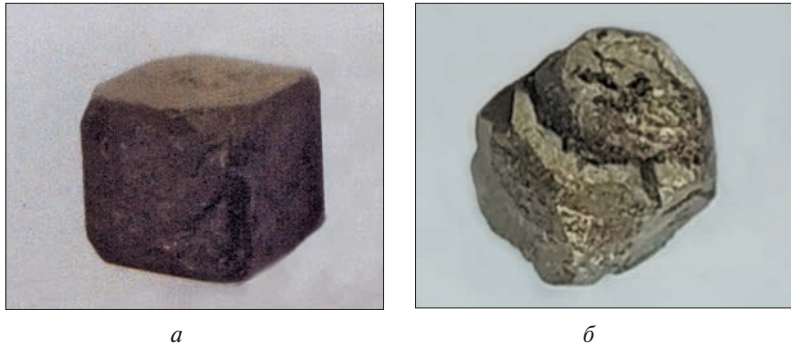


Рис. 10. Частичная (а) и полная (б) лимонитизация пирита

Второй слой обогащен новыми микроэлементами, в сравнении с другими слоями. Таковыми являются элементы, расположенные, главным образом в шестом (Rb, Sr, Zn, Mo), а также в четвертом (Ni) и седьмом (Ag) рядах.

В третьем и шестом слоях присутствуют элементы среднего содержания. Элементы с высоким содержанием отсутствуют.

Четвёртый слой характеризуется большим количеством хрома, а в пятом слое присутствуют Cs, Te, Pb. И в составе последнего, седьмого слоя, доминирует V.

Нами были проведены определения примесей в составе пиритов семи грязевых вулканов Азербайджана (табл. 3). По сравнению с пиритами других вулканов на Дурандаге наиболее высокое процентное содержание имеют примеси  $Al_2O_3$  (1,27 %), CaO (1,09 %), BaO (0,360 %),  $P_2O_5$  (0,24 %), MgO (0,15 %),  $Na_2O$  (0,13 %), а также установлено повышенное содержание серы.

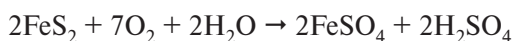
Как известно, электропроводность пирита зависит от содержания серы по отношению к железу, т.к. с увеличением количества серы уменьшается электропроводность пирита. Пириты Дурандагского грязевого вулкана богаты серой, что свидетельствует о слабой (почти нулевой) электропроводности серного колчедана.

Из исследованных семи грязевых вулканов Азербайджана по распространению микроэлементов также выделяется вулкан Дурандаг в Южном Гобустане. В составе пирита этого вулкана по сравнению с другими наибольшее содержание Ni (0,0092 %), V (0,0074 %), Sr (0,0056 %) и Pb (0,0018 %). Большой интерес предс-

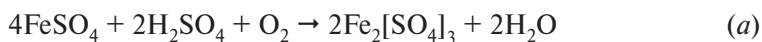
твляает тот факт, что в одном и том же вулкане Шекихан и Шихзарли один и тот же элемент имеет разные процентные содержания, что возможно связано с их выносом с разных глубин (например, содержание Ni, Sr, Cu, Se, As в Шихзарлинском вулкане, количества Ni, V, Cr, Mo в образцах из вулкана Шекихан (табл. 4).

Как полигенетический минерал, пирит образуется при резких изменениях термодинамических условий, на различных глубинах, вследствие чего часто появляются пириты с непостоянным химическим составом. Отношение Fe/S в редких случаях отвечает стехиометрическому составу. Следует отметить, что пирит всесторонне изучен, однако, во многих случаях способ его образования неясен [5].

Несмотря на высокую химическую устойчивость пирита в условиях интенсивной активности кислорода и флюидов в широком диапазоне  $T$ ,  $P$ , значений pH и  $E_h$  [2, 8], при долгом выветривании (окислении) происходит его разложение по следующей реакции:



Серная кислота при участии кислорода взаимодействует с  $\text{FeSO}_4$  и в результате образуется сульфат окиси железа (а), который, гидролизуясь, переходит в труднорастворимый гидрат окиси железа (б) по следующим схемам (в зависимости от  $\text{FeS}_2 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$  отношений):



Сульфат закиси железа



Сульфатгидрат окиси железа

Гидрат окиси железа относится к труднорастворимым соединениям; он выпадает в виде гидрогеля. В кислой среде при большом количестве серной кислоты образуется ярозит состава  $\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2[\text{OH}]_6$  [7].

На рис. 9 жёлтые, янтарно-жёлтые налеты, образованные на грани пирита, по составу соответствуют ярозиту — конечному продукту разложения пирита. Ярозитизация на грани пирита начинается от ребер и продолжается к центру грани. Ярозитовая пленка образуется на гранях куба и изредка октаэдра. Очернившиеся пириты представляют собой их лимонитизированные разновидности (рис. 10).

## Заклучение

Кубические кристаллы пиритов из различных грязевых вулканов небогаты простым формами. Главными из них являются куб и октаэдр. Простые формы {210}, {110}, {211} являются второстепенными.

Наряду с кристаллическими формами, пириты часто встречаются и в различных агрегатных формах — сплошных массах, друзах, конкрециях и т.п.

В отличие от других генераций пирита грязевулканические кубические кристаллы последнего часто характеризуются параллельной и диагональной штриховкой.

Изучением натечных форм пирита установлено, что переход от одного слоя к другому характеризуется качественным и количественным изменением микроэлементов.

Материалы по морфологическому облику кристаллов пирита информативны и могут быть использованы при рассмотрении условий минералообразования в грязевулканическом процессе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев Ад.А., Лаврушин В.Ю., Кох С.В. и др. Изотопный состав серы пирита из выбросов грязевых вулканов Азербайджана. *Литолог. и полезн. ископаемые*. 2017. № 5. С. 409—419.
2. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. Москва: Мир, 1968. 368 с.
3. Годовиков А.А. Минералогия. Москва: Недра, 1975. 520 с.
4. Джафаров Ч.Д. Кристалломорфология пирита и ее минерагенетическое значение. Баку: ЭЛМ, 1970. 180 с.
5. Дир У.А. и др. Породообразующие минералы. Москва: Мир, 1966. Т. 5. 159 с.
6. Минералы. Москва: Изд. АН СССР, 1960. Т. I. 274 с.
7. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. Москва: Изд. АН СССР, 1951. 98 с.
8. Типоморфизм минералов. Справочник. Москва: Недра, 1989. 355 с.
9. Хёрлбат К., Клейн К. Минералогия по системе Дэна. Москва: Недра, 1982. 339 с.
10. Шнюков Е.Ф., Алиев Ад.А., Исмаилзаде А.Д. и др. Сульфиды железа как показатель условий минералообразования в грязевых вулканах Азербайджана. *Геол. і корисн. копал. Світового океану*. 2018. № 2. С. 49—64.

Статья поступила 23.10.2019

Ад.А. Алиев, А.М. Агаев

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПІРИТУ З ВИКИДІВ ГРЯЗЬОВИХ ВУЛКАНІВ АЗЕРБАЙДЖАНУ

Пірит є одним з розповсюджених сульфідних мінералів грязьових вулканів Азербайджану. Характерною особливістю цих піритів є обмеженість їх кристалічних форм (хоча в деяких вулканічних продуктах трапляються досить широко розвинені кубічні, куб-октаедричні кристали). Але в той же час, у викидах грязьових вулканів дуже часто трапляються його агрегатні види, що відрізняються за формою і розвитком. Треба відзначити, що форма і мінливість агрегатів піриту можуть дати цінні відомості про процес кристалізації, а також за Ч.Д. Джафаровим (1970) «про визначення напрямку руху кристалоутворюючих розчинів». В цьому аспекті виявлення зв'язку між формою агрегатів піриту з їх генезисом, закономірністю розподілу ізоморфних і механічних домішок в піритах з грязьових вулканів представляє великий науковий інтерес.

**Ключові слова:** пірит, грязьові вулкани, елементний склад, кристалічні форми, Азербайджан.

Ad.A. Aliev, A.M. Agaev

## RESEARCH OF PYRITES FROM EJECTIONS OF MUD VOLCANOES OF AZERBAIJAN

Pyrite is one of the widespread sulfide minerals of the mud volcanoes of Azerbaijan. A characteristic feature of these pyrites is the scarcity of their crystalline forms. Only in some volcanic products its fairly cubic, cubic-octahedral crystals be found). But, in emissions of mud volcanoes its aggregate species are very common, differing in shape and development. It should be noted that the shape and variability of pyrite aggregates can provide valuable information about the crystallization process, and about the direction of moving crystal-forming solutions. In this aspect, the identification of the relationship between the shape of pyrite aggregates and their genesis, the pattern of distribution of isomorphic and mechanical impurities in pyrites from mud volcanoes is of great scientific interest.

**Keywords:** pyrite, mud volcanoes, elemental composition, crystalline forms, Azerbaijan.