

## СВОЕОБРАЗИЕ АКЦЕССОРНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ГРЯЗЕВОГО ВУЛКАНА ГЫЗМЕЙДАН

*Е.Ф. Шнюков, Ад.А. Алиев, В.В. Пермяков, Е.Е. Гречановская*  
Институт геологии и геофизики НАНА

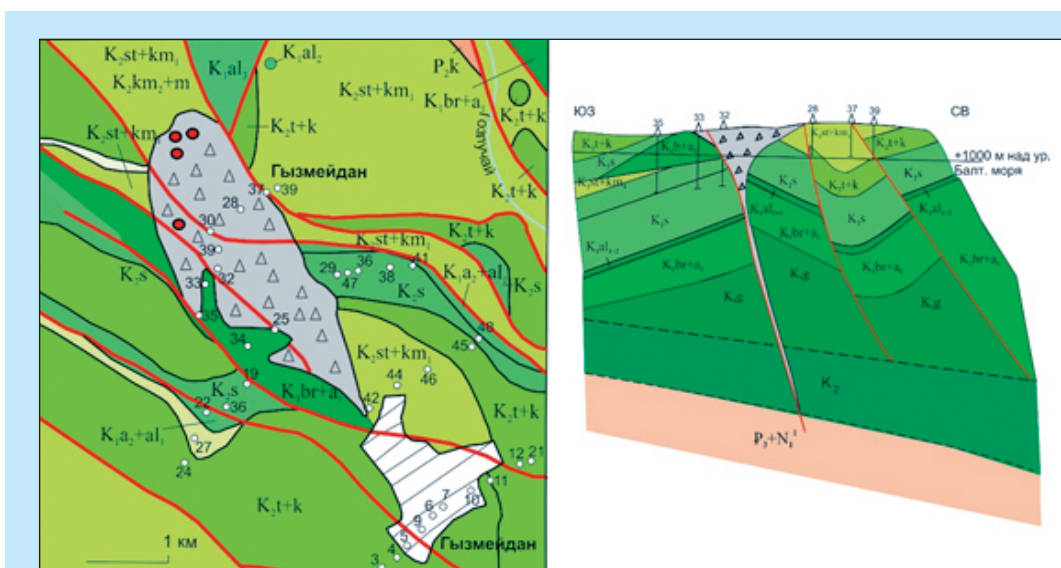
Грязевой вулкан Гызмейдан – один из четырех грязевых вулканов Азербайджана, расположенных на верхнемеловых отложениях, находится в 4 – 5 км к северо-западу от одноименного селения. Слегка выпуклое грязевулканическое поле, достигающее в поперечнике 1 км, представляет собой бугор с относительной высотой 20 м, расчлененный оврагами и промоинами. Вулкан приурочен к северному крылу одноименной антиклинали. Складка с широким сводом осложнена двумя продольными нарушениями надвигового характера (*рис. 1*). Площадь грязевулканической

брекчии - 345 га, а средняя ее мощность – 25 м [1].

Гызмейдан, не часто извергающийся вулкан, характеризуется грифонно-сальзовой стадией деятельности (*рис. 2, 3*). Извержения, связанные с сейсмической активностью, зафиксированы в 1987 и 2001 гг. Они были слабые – выброс грязевулканической брекчии и образование радиальных трещин на старом покрове брекчии [2].

В процессе геологических исследований была отобрана крупная проба сопочной брекчии (30 кг) и разделена на фракции по размерности, а те, в

свою очередь, на легкую, тяжелую, электромагнитную и магнитную фракции, которые исследовались на растровом электронном микроскопе с рентгеновским микроанализатором. В процессе исследования выяснилось, что минералогия этих фракций относительно бедна на содержание



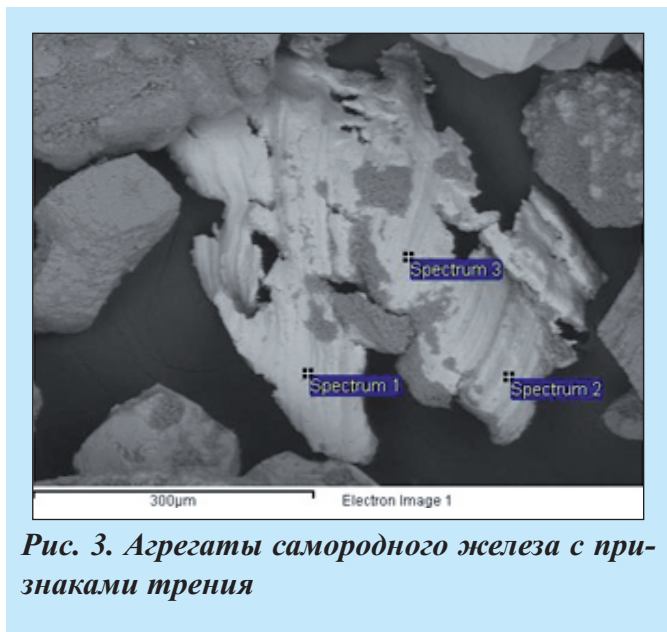
*Рис. 1. Геологическая карта площади расположения грязевого вулкана Гызмейдан и профиль*



*Рис.2. Гызмейдан, а - кратерное поле, б - действующие грифоны*

флюидогенных минералов, но немногочисленные минералы довольно необычны.

Из самородных минералов диагностировано только самородное железо стопроцентной чистоты в виде рваных уплощенных агрегатов размером 300×400 микронов с явными признаками трения на поверхности агрегата и с включениями сопочной брекчии (рис. 3).



Spectrum	Fe	Total
Spectrum 1	100.00	100.00
Spectrum 2	100.00	100.00
Spectrum 3	100.00	100.00

Рис. 3. Агрегаты самородного железа с признаками трения

В некоторых образцах рядом с агрегатами самородного железа попадают его окисленные индивиды (рис. 4).

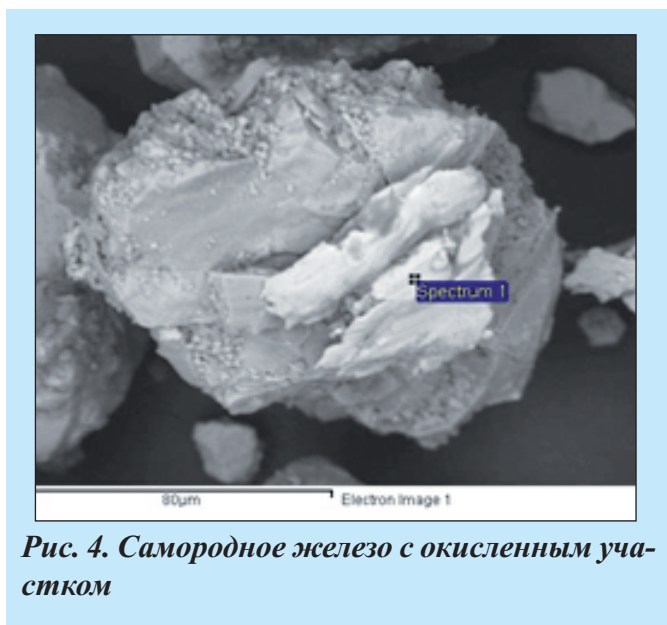


Рис. 4. Самородное железо с окисленным участком

Spectrum 1		
Element	Weight %	Atomic %
Fe	100.00	100.00
Totals	100.00	
Spectrum 2		
Element	Weight %	Atomic %
O	32.17	62.35
Fe	67.83	37.65
Totals	100.00	

Широко распространены сульфиды свинца, меди, железа.

Сульфид свинца – галенит – образует характерные агрегаты в форме скоплений кубиков разной сохранности и размерности, стяжения галенита, разбитые по спайности на кубики, как бы цементируются сопочной брекчией. Многие кубики слегка округлены (рис. 6 – 10). Особенностью галенита из этого вулкана является превышение Pb над S, что приводит к тому, что формулы его изменяются от Pb<sub>1,1</sub>S до Pb<sub>1,46</sub>S. Иногда в виде незначительных примесей вероятно присутствие Fe. Минерал

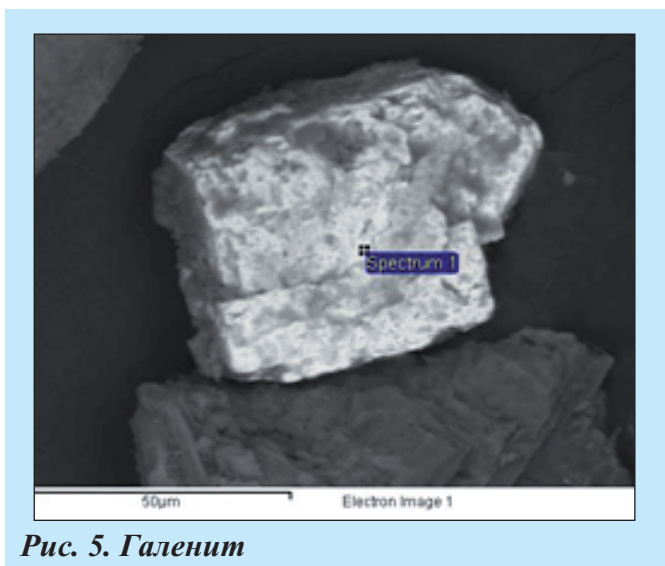


Рис. 5. Галенит

совершенно не окислен. Частый спутник галенита – сфалерит - в этом вулкане не встречен.

Element	Weight %	Atomic %
S	14.24	51.76
Pb	85.76	48.24
Totals	100.00	

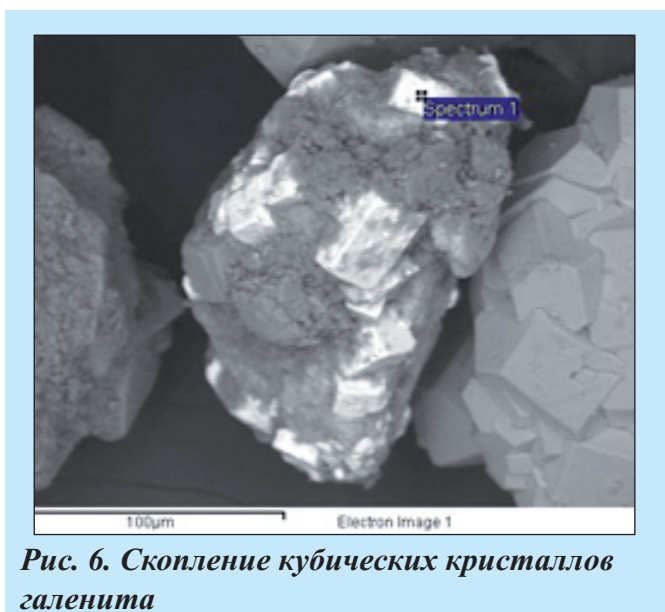


Рис. 6. Скопление кубических кристаллов галенита

Element	Weight %	Atomic %
S	16.26	55.64
Pb	83.74	44.36
Totals	100.00	

Халькопирит встречается реже, чем галенит. Он образует однородные угловатые пластинки с признаками волочения на поверхности. В его крупном зерне (150×450 микронов) видны вкрапления многочисленных более мелких кубиков галенита. По своему химизму халькопирит в деталях отличается от эталонных образцов несколько повышенным содержанием железа (рис. 7). Сульфиды железа в этом вулкане встречаются реже, чем в других вулканах на верхнемеловом основании. Интересно, что наблюдались и мелкие пустотелые сферулы пирита, но обычно пирит образует фрамбоидальные стяжения. Зафиксированы стяжения копьевидных кристаллов предположительно марказита (рис. 8), отдельные индивиды пирротина.

Оксиды редки и представлены скоплениями мелких кристаллов – октаэдров. По своему составу они отвечают гематиту. Видимо, это псевдоморфозы гематита по магнетиту – мартит.

Многочисленны находки силикатов и алюмосиликатов, но все они носят следы водного переноса, окатаны и явно терригенные. Этот грязевой вулкан отличается от других исследуемых вулканов очень высоким содержанием стронцианита. Предполагается его образование с мобилизацией карбоната стронция из богатых органическими остатками пород и отложением в тектонических трещинах [3].

При изучении минералов сопочной брекчии грязевого вулкана Гызмейдан (тяжелая фракция) были обнаружены множественные скопления продолговатых, игольчатых кристаллов в виде лучистых, сноповидных агрегатов (рис. 9).



Рис. 7. Кристаллы галенита на халькопирите

Spectrum 1		
Element	Weight %	Atomic %
S	16.89	56.76
Pb	83.11	43.24
Totals	100.00	
Spectrum 2		
Element	Weight %	Atomic %
S	33.37	48.15
Fe	33.33	27.61
Cu	33.30	24.24
Spectrum 3		
Element	Weight %	Atomic %
S	38.89	54.13
Fe	30.42	24.31
Cu	30.69	21.56
Totals	100.00	

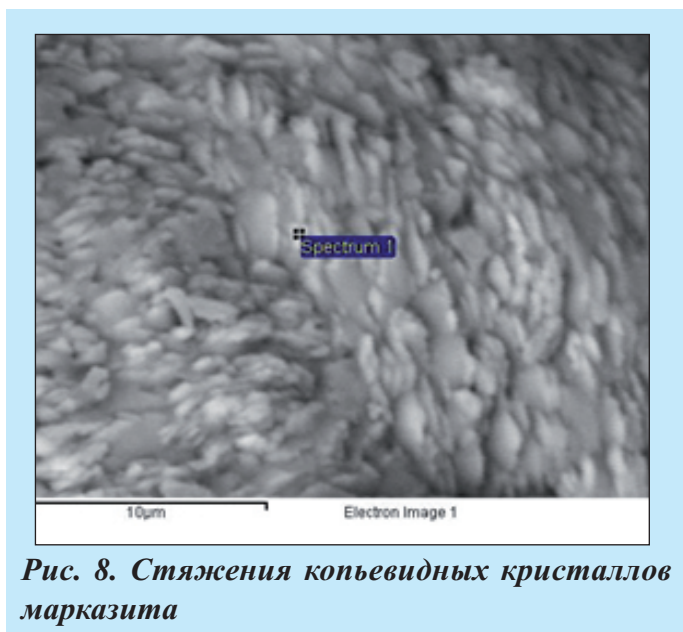
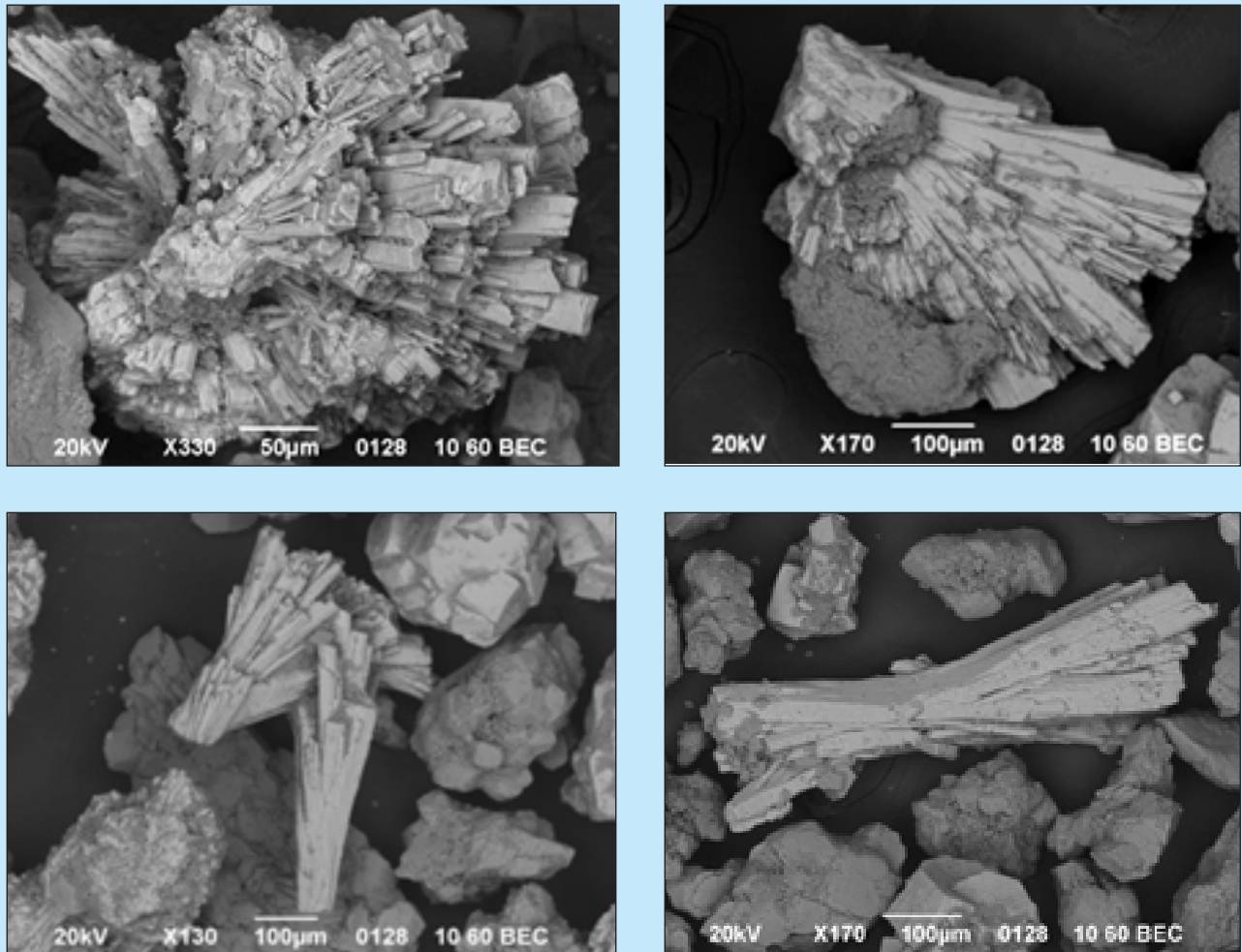


Рис. 8. Стяжения копьевидных кристаллов марказита

Element	Weight %	Atomic %
S	56.29	69.17
Fe	43.71	30.83
Totals	100.00	

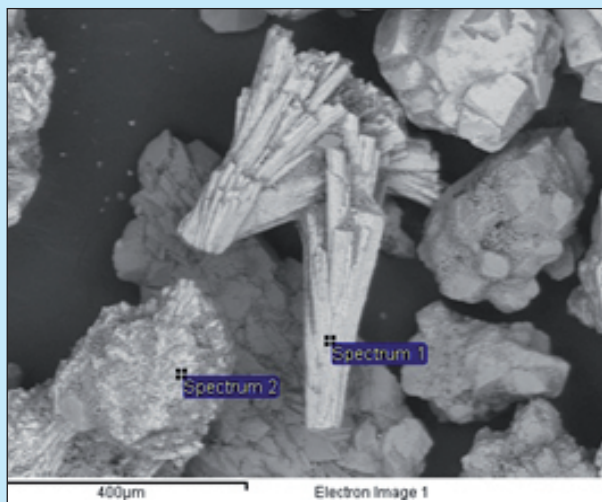
Анализ этих кристаллов, проведенный энергодисперсионным (ЭДС) спектрометром с обычным исключением из спектра незначительного пика углерода (как артефакта, полученного вследствие полимеризации остаточных паров масла под действием электронного пучка на поверхности образца) для всех измеренных кристаллов (с незначительными флуктуациями по концентрации) показал следующий результат (рис. 10).

Кислород в этих анализах, как обычно для кристаллов, определен по стехиометрии. Поиск минерала с формулой  $Sr_4CaO_5$  во всех доступных минералогических базах результата не дал, что позволило нам предположить обнаружение нового минерала. Большие размеры некоторых агрегатов (600 – 800 мкм) позволили извлечь их из общей пробы для рентгеноструктурного исследования, что проводилось с использованием метода Дебая-Шеррера (фотометод). Регист- трация дебаеграмм проведена на рентгеновском аппарате УРС-60 в камере РКД – 57,3 мм (симметричный метод) с использованием Fe-излучения ( $FeK\alpha+\beta$ ). При их диагностике использовалась картотека эталонов базы данных PDF-



*Рис. 9. Друзы кристаллов из сопочной брекчии грязевого вулкана Гызмейдан*

2 Международного центра дифракционных данных (ICDD) 2003 г. (программа PCPDFWIN). Величины межплоскостных расстояний  $dhkl$  и их интенсивности, полученные при расчете дебаеграмм,



*Рис. 10. Результат ЭДС анализа кристаллов на базе стронция*

	Ca	Sr	O
Spectrum 1	8.97	41.03	50.00
Spectrum 2	9.54	40.46	50.00
Mean	9.26	40.74	50.00
Std.deviation	0.40	0.40	0.00

сравнивались со значениями dhkl эталонных минералов (соединений) базы данных. Результаты расчётов и диагностики приведены в *табл. 1*.

**Таблица 1** Сравнение межплоскостных расстояний (dhkl) и интенсивностей линий на дебаеграмме и эталонных кальцийсодержащего и чистого стронцианитов (*см. табл. 1*),

SrCO <sub>3</sub> , № карт. 84–1776		(Sr, Ca) CO <sub>3</sub> , № карт.44–1421		Образец №1	
I <sub>вдн.</sub>	d, Å	I <sub>вдн.</sub>	d, Å	I <sub>вдн.</sub>	d, Å
42	4,36			4	4,76
				3	3,92
100	3,53	100	3,48	10	3,50
52	3,44	60	3,38	4	3,35
12	3,01			3	3,07
10	2,83	27	2,789	3	2,767
26	2,45	40	2,439	8	2,459
9	2,18	13	2,15	4	2,2041
36	2,05	50	2,021	6	2,043
23	1,90	27	1,867	2	1,882
19	1,82	19	1,778	4	1,794
7	1,607	8	1,588	3	1,607
8	1,525	6	1,509	4	1,515
2	1,41	5	1,400	5	1,397
1	1,309	5	1,290	6	1,329

интенсивностей линий на дебаеграмме и эталонных кальцийсодержащего и чистого стронцианитов (*см. табл. 1*), взятых из базы данных PDF–2, показало, что по составу образец ближе к кальцийсодержащему стронцианиту.

Таким образом, рентгеновские исследования показали, что кристаллическая решетка соответствует минералу стронцианиту с примесью кальция [3, 4].

В этой связи были проведены дополнительные измерения при помощи волнодисперсионного спектрометра (ВДС), что подтвердило результаты рентгеноструктурного анализа и формула этого минерала имеет вид –

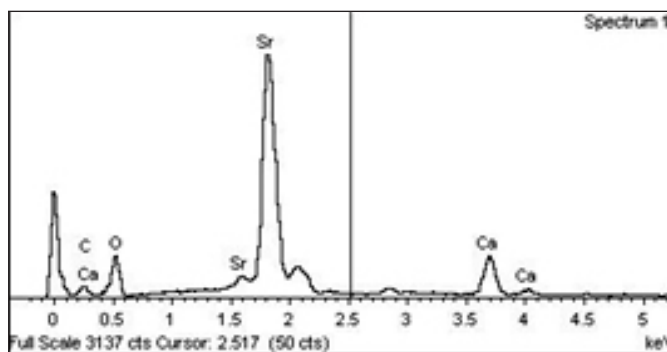
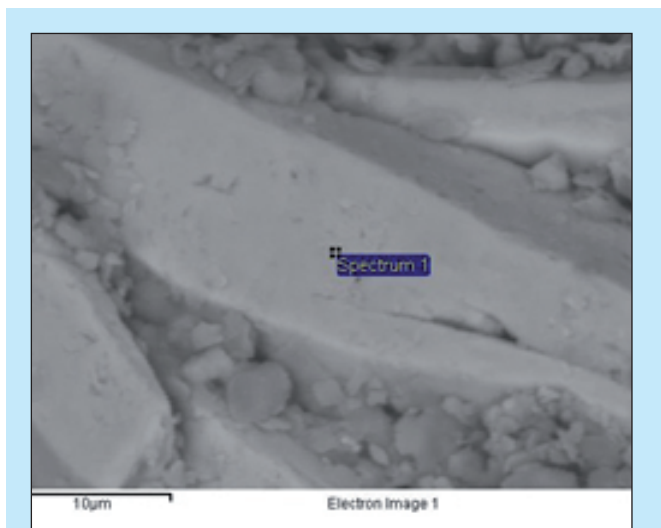
Sr(Ca)CO<sub>3</sub> (*табл. 2*). Т.к. эталона подходящего состава у нас не оказалось, для пополнения базы эталонов ЭДС был использован кристалл с измеренным ВДС составом. Был подобран кристалл с чистой и плоской поверхностью, перпендикулярной электронному зонду, из серии кристаллов вулкана Гызмейдан. После снятия ЭДС-спектра были прописаны стандарты для стронция, кальция и углерода. Измерения, проведенные с использованием новых стандартов, дали следующий результат (*рис. 11*):

**Таблица 2**

Element	Weight	Weight% Sigma	Intensity Corn.	Atomic%	Compd%	Formula	Numbe of ions
Ca Ka	5,583	0,149	0,8622	3,995	7,81	CaO	0,54
Sr La	53,222	1,296	0,9865	17,418	62,94	SrO	2,34
C Ka	7,982	1,145	0,1038	19,058	29,25	CO2	2,56
O	33,213	1,429		59,529			8,00
Totals	100,00				100,00		
						Cation	5,44

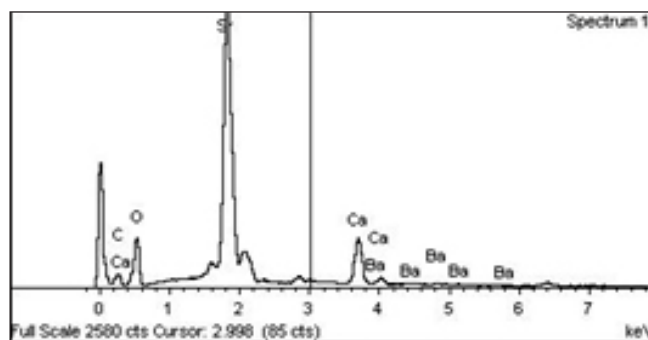
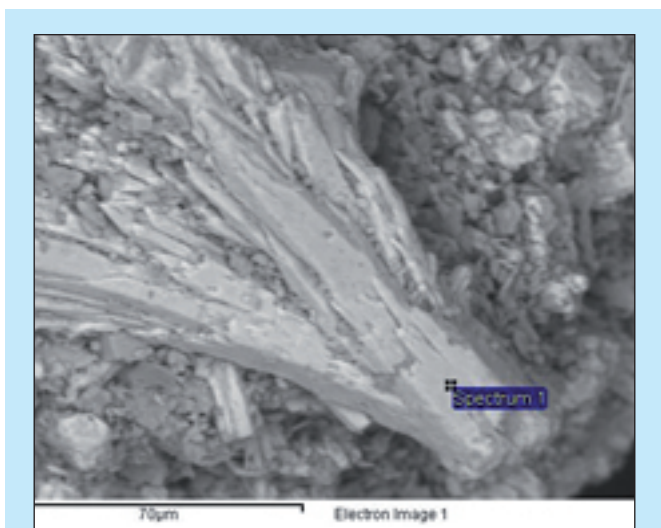
В составе некоторых кристаллов содержится примесь бария (до 1%) (*рис. 12*).

Для дополнительной проверки правомерности использования данной методики при измерении количественного анализа карбонатов было проведено сравнение реального спектра кристалла со спектром, синтезированным по формуле Sr<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>CO<sub>3</sub> с соблюдением идентичности параметров микроскопа и спектрометра при снятии спектра (*рис. 13*).



Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
CKλ	9.01	20.16	33.00	CO <sub>2</sub>
CaKλ	7.69	5.16	10.76	CaO
Sr Lλ	47.56	14.60	56.25	SrO
O	35.74	60.08		
Totals	100.00			

Рис. 11. Результат анализа с вновь прописанными стандартами для стронция, кальция и углерода



Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
CKλ	8.10	19.13	29.69	CO <sub>2</sub>
CaKλ	6.62	4.68	9.27	CaO
Sr Lλ	50.95	16.48	60.25	SrO
BaLλ	0.70	0.14	0.78	BaO
O	33.62	59.56		

Рис. 12. Результат ЭДС-анализа стронцианита с примесями кальция и бария

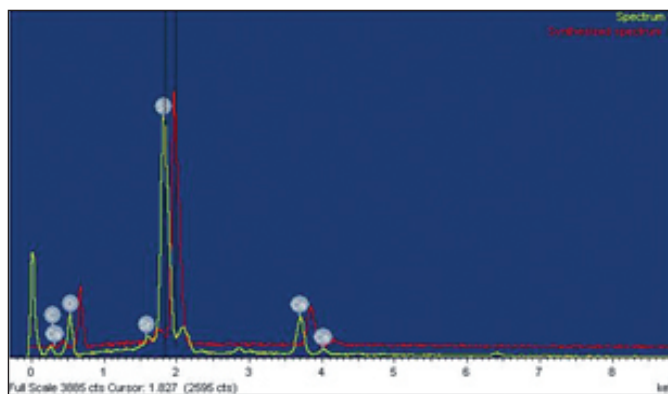
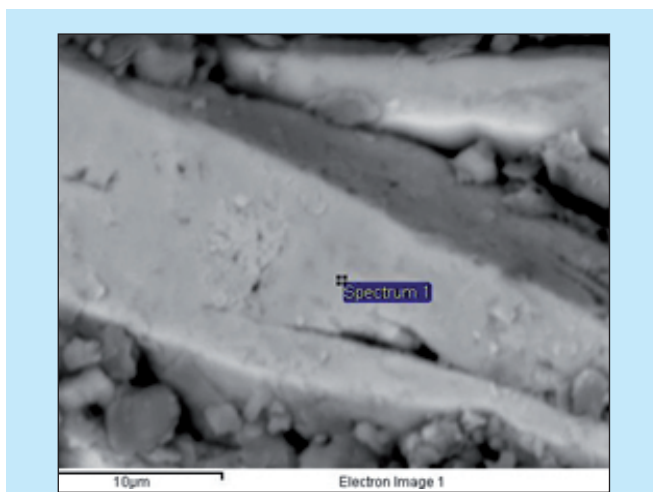


Рис. 13. Сравнение реального и синтезированного спектров стронцианита

Некоторые несовпадения спектров (“лишние” пики) связаны с неучтенным в синтезированном спектре металлическим покрытием (сплав Pt–Pd).

Проведенная серия измерений состава различных кристаллов кальциевого стронцианита (как на ЭДС, так и на ВДС, а также для различных ускоряющих напряжений и токов пучка) показала соотношение стронций/кальций 3,60...4,88 (серия из 16 измерений), что вполне коррелирует с предварительно определенной формулой минерала.

Минералы легких фракций разной размерности представлены терригенным материалом с явными следами водного переноса и особого интереса не представляют.

#### **Заключение**

Стронций – нередкий элемент грязевых вулканов. Но концентрации его в сопочной брекчии и минералах сопочной брекчии обычно не превышает и одного процента. Такая же картина наблюдается и в керченских и северокавказских, и в черноморских грязевых вулканах. При этом несколько северокавказских вулканов развиты на меловом основании, т.е. они как бы аналогичны вулкану Гызмейдан. Необычность грязевого вулкана Гызмейдан – не в наличии минерала стронция, а в масштабе проявления стронциевой минерализации. Содержание кальциевого стронцианита в вулкане Гызмейдан аномально высоко.

кое.

Природа процесса накопления стронция остается пока не ясной. Либо это захваченный грязевым вулканом материал прорванных обогащенных стронцием отложений, либо глубинное обогащение флюидов. Учитывая хорошую сохранность кристаллов стронцианита, последний вариант более вероятен.

Таким образом, грязевой вулкан Гызмейдан, развитый на меловых отложениях, минералогически своеобразен. Помимо самородных минералов и сульфидов в нем встречен аномально распространенный кальциевый стронцианит, который в других вулканах нами не обнаружен. Этот факт необычен и придает вулкану Гызмейдан черты своеобразия.

#### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Алиев Ад.А., Гулиев И.С., Дадашев Ф.Г., Рахманов Р.Р. 2015. Атлас грязевых вулканов мира. Изд-во «Nafta-Press». 322 с.
2. Алиев Ад.А., Гулиев И.С., Рахманов Р.Р. 2009. Каталог извержений грязевых вулканов Азербайджана (1810-2007 гг.). Баку, изд-во «Nafta-Press». 109 с.
3. Бетехтин А.Г. 1959. Минералогия. М., 956 с.
4. Годовиков А.А. 1983. Минералогия. М. 328 с.

*Y.F. Shnyukov, Ad.A. Əliyev, V.V. Permyakov, E.E. Qreçanovskaya*

### **QIZMEYDAN PALÇIQ VULKANININ AKSESSOR MİNERALLAŞMASININ ORİJİNALLİĞİ**

#### **XÜLASƏ**

Məqalədə ilk dəfə olaraq, Şimali Qobustanın örtük tektonikası zonasında yerləşən Qızmeydan palçıq vulkanının sopka brekçiyasının aksesori minerallaşmasına aid tədqiqinin nəticələrinə baxılmışdır. Analiz olunan sınaqların mineraloji tərkibində təbii əmələ gəlmiş minerallar, sulfidlər və Azərbaycanın digər öyrənilən palçıq vulkanlarında qeyd olunmayan kalsiumlu stronsianit müəyyən edilmişdir.

*Y.F. Shnyukov, Ad.A. Aliyev, V.V. Permyakov, E.E. Grechanovskaya*

### **THE PECULIARITY OF THE ACCESSORY MINERALIZATION OF THE GYZMEYDAN MUD VOLCANO**

#### **ABSTRACT**

For the first time, the study results of accessory mineralization of sopka breccia of the Gyzmeydan mud volcano located in Northern Gobustan in a strip of overthrust tectonics, the mineralogical composition of peculiar samples, self-originated minerals, sulfides and anomalously high content of calcium strontium that not found in other studied volcanoes in Azerbaijan.