

Исследование вкрапленников по разрезам показало, что клинопироксены базальтов и андезитов кристаллизовались при участии двух типов расплавов: с повышенными и пониженными магнезиальностью (Mg#) и содержаниями Al_2O_3 . Вкрапленники клинопироксена из дацита образовывались исключительно из расплавов с пониженными значениями Mg# и содержаниями Al_2O_3 в отличие от минералов из базальтов и андезитов. Для «дацитовых» пироксенов характерны устойчивые значения магнезиальности и содержания Al_2O_3 в начале кристаллизации клинопироксена с падением содержания Al_2O_3 на завершающих этапах роста этого минерала.

В результате изучения изменения состава вкрапленников от центра к краю установлено, что при формировании современных эффузивов северо-восточной части острова Сулавеси принимали участие разные магматические системы, имеющие особенности развития во времени. Выделяются наиболее примитивные (высокомагнезиальные) расплавы с выдержанными составами, из которых кристаллизовались базальтовые вкрапленники клинопироксена (с максимумами значений Mg# и содержания Al_2O_3). Следы этих расплавов прослеживаются в клинопироксенах из андезитов. Другие (менее магнезиальные) «базальтовые» клинопироксены не выдержаны по своему составу с падением значений Mg# и содержания Al_2O_3 в краевых частях, где они практически совпадают с данными по «дацитовым» клинопироксенам. По характеру изменения составов вкрапленников клинопироксена выделяются две контрастные магматические системы: базальтовая и дацитовая. Андезитовые магмы занимают промежуточное положение.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН (№№ 122041400057-2 и 122041400044-2) и при поддержке РФФ (№ 21-77-20022).

Литература

Masotta M., Mollo S., Freda C., Gaeta M., Moore G. Clinopyroxene-liquid thermometers and barometers specific to alkaline differentiated magmas // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2013. Vol. 166. P. 1545–1561.

Putirka K.D. Thermometers and barometers for volcanic systems // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2008. Vol. 69. P. 61–120.

Yavuz F., Yildirim D.K. A Windows program for pyroxene-liquid thermobarometry // Periodico di Mineralogia. 2018. Vol. 87. P. 149–172.

С.Н. Кох

*Институт геологии и минералогии
им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
zateeva@igm.nsc.ru*

Грязевые вулканы – транспортеры вещества и минералообразующие системы

S.N. Kokh

*Sobolev Institute of Geology and
Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia*

Mud volcanoes – element flux and mineral formation processes

Abstract. Active mud volcanic systems in Kerch-Taman, Caspian, Sakhalin and Ily regions are characterized in terms of sources of sedimentary material and mechanisms of its redistribution, mobilization,

and eruption, as well as fractionation of elements and their selective accumulation in solid, liquid, and gaseous hosts including the origin of newly formed minerals. Rocks in mud volcanic landscapes can accumulate B, Li, Hg, As, Na, Cl, Br, C, Ca, Mg, and Sr, which fractionate into a fluid phase and become concentrated on geochemical barriers near the surface. Minerals form in mud volcanic processes as mud volcano fluids (saline water and methane) discharge on the surface and produce precipitated salts and different types of combustion metamorphic rocks.

Грязевый вулканизм – это глобальное геологическое явление, характерное для крупных кайнозойских осадочных бассейнов подвижных поясов Земли, в которых мощности толщ глинистых осадков превышают 3–4 км. В образовании грязевых вулканов задействована сложная комбинация процессов седиментации, диагенеза, созревания рассеянного органического вещества, истирания и дробления пород, их выноса к поверхности в составе различных транспортирующих сред – газа, пульпы, вод и, наконец, аккумуляции продуктов извержений в грязевулканических постройках. В подавляющем большинстве случаев (за исключением областей повышенной магматической активности) через грязевулканические аппараты разгружаются флюиды, являющиеся продуктами преобразований минерального и органического вещества в молодых осадочных бассейнах. Материал твердых выбросов грязевых вулканов представляет собой специфичный тип газо- и водонасыщенных дезинтегрированных осадков, стремительно перемещенных из глубин осадочного разреза на дневную поверхность [Ковалевский, 1940; Авдусин, 1948; Якубов и др., 1971; Холодов, 2002; Корф, 2002; Шнюков и др., 2005; Mazzini, Etiope, 2017; Sokol et al., 2018, 2019; Лаврушин и др., 2021, 2022]. Движущей силой грязевого вулканизма являются стационарные восходящие потоки газов, возвращающие из осадочной толщи в атмосферу гигантские объемы CH_4 и CO_2 . Большую часть времени истечение газов происходит в режиме спокойной эманации. Стремительный подъем газов к поверхности завершается катастрофическими извержениями, до 30 % которых сопровождаются самовоспламенением метановых фонтанов при их выходе в атмосферу [Lerche, Bagirov, 1999; Шнюков и др., 2005; Алиев и др., 2009; Kokh et al., 2016, 2017].

Общепризнанно, что грязевый вулканизм обеспечивает вертикальный тепломассоперенос в пределах осадочного чехла, что неизбежно приводит к дифференциации вещества и возникновению геохимических и минералогических аномалий. Целью данной работы является реконструкция источников и механизмов перераспределения вещества осадочных толщ, его транспортировки к поверхности, фракционирования и избирательного концентрирования в различных средах (твердые фазы, жидкость, газ), включая минеральные новообразования. В качестве объектов исследования выбраны грязевые вулканы четырех провинций – Керченско-Таманской, Сахалинской, Илийской и Каспийской, отличающихся по возрасту, геодинамической позиции, строению и геохимическим особенностям пород осадочного чехла, масштабам флюидопотоков и динамике их разгрузки. Получен массив аналитических данных и созданы взаимосогласованные базы изотопных, геохимических и минералогических характеристик сосуществующих продуктов выбросов грязевых вулканов. На этом основании проанализированы минералообразующие процессы в рамках грязевого вулканизма, выявлены минералы-индикаторы его различных этапов и охарактеризованы тренды минералого-геохимической эволюции вещества газо- и водонасыщенных осадков, стремительно перемещенных из глубин осадочного разреза на дневную поверхность.

Грязевые вулканы в составе глинистых выбросов, вод и газов транспортируют на земную поверхность колоссальные объемы макро- и микроэлементов, изначально сосредоточенных в питающих их материнских толщах на глубинах 1–5 км. Геохимическую специфику продуктов грязевого вулканизма сообща определяют тектоническая позиция вулканических аппаратов, глубина расположения их корней и набор пород в этой зоне, а также интенсивность взаимодействия грязевулканических вод с транспортируемым материалом [Sokol et al., 2018, 2019, 2021; Kokh et al., 2021a, b].

Основу твердых выбросов грязевых вулканов составляют минералы дезинтегрированных материнских осадков (слоистые силикаты и материал песчаной фракции, включая акцессорные минералы). Диагностированные здесь карбонаты, сульфиды, сульфаты, фосфаты и самородные вещества имеют, преимущественно, аутигенную природу. В отношении этого минерального комплекса грязевые вулканы выступают как транспортирующий агент [Алиев и др., 2017; Sokol et al., 2018, 2021; Kokh et al., 2021a]. Собственная минералообразующая функция грязевого вулканизма реализуется при разгрузке на поверхность флюидов – минерализованных вод и газовых струй (с преобладанием CH_4 и CO_2). Производными этих процессов являются минералы, кристаллизующиеся из грязевулканических вод, и пирогенные породы, возникающие в связи с воспламенением грязевулканических газов, обжигом и плавлением осадков.

Гидрогеохимические особенности грязевулканических вод ($\text{HCO}_3\text{-Cl/Na} - \text{Cl-HCO}_3\text{/Na}$ типы) определяют состав кристаллизующихся солей, среди которых преобладают карбонаты, гидрокарбонаты и хлориды при подчиненной роли сульфатов Na, Na-Ca, Na-Mg, Ca и Mg [Grapes et al., 2013; Kokh et al., 2015; Sokol et al., 2019]. Карбонаты наследуют свойственный грязевулканическим водам изотопно-тяжелый состав кислорода ($\delta^{18}\text{O} = +8...+13 \text{‰ VPDB}$) и углерода ($\delta^{13}\text{C} = +8...+17 \text{‰ VPDB}$) и редкоземельный состав, вследствие чего являются индикаторами палеофокусов разгрузки таких вод на поверхность. С ландшафтами грязевого вулканизма связан самостоятельный генетический тип аккумуляций континентальных боратов (бура, тинкалконит, улексит) (рис. 1). Необходимые условия их формирования включают: pH вод 8.5–9.5, содержание $\text{B} > 400 \text{ г/т}$, бессточные котловины и водоупорный слой глин, высокую степень инсоляции и испарения [Sokol et al., 2019].

Грязевые вулканы являются автономным геологическим источником атмосферной ртути [Kokh et al., 2021b]. Устойчивые высокоградиентные атмосферные аномалии Hg^0 существуют над грязевулканическими каналами и контролируют их расположение разломными зонами ($50\text{--}520 \text{ нг/м}^3 \text{ Hg}^0$, фоновые значения $\leq 3 \text{ нг/м}^3$). В глинистых грязевулканических выбросах аномалии Hg локальны (валовое содержание Hg до 920 нг/г) и связаны с присутствием Hg-содержащих сульфидов (киновари, метациннабарита, Hg-сфалерита, пирита и сульфосолей) [Sokol et al., 2018, 2021; Kokh et al., 2021a, b] (рис. 2). Доминирующей формой ртути в грязевулканических осадках является сульфидная (до 70 %), инертность которой в зоне гипергенеза обеспечивает высокая щелочность грязевулканических вод.

В пределах наземных провинций грязевого вулканизма тепловая энергия газовых пожаров, регулярно возникающих при катастрофических извержениях, преобразует материал грязевулканических выбросов в специфические комплексы пирогенных пород [Grapes et al., 2013; Kokh et al., 2016, 2017; Kokh, Sokol, 2023]. Генерация пирогенных расплавов на грязевых вулканах локальна и реализуется только в связи с заглубленными очагами горения метана ($1200\text{--}1400 \text{ °C}$) либо при обжиге фрагментов осадков непосредственно в ядре факела при $T \geq 1400 \text{ °C}$. Возникающие термические ореолы характеризуются аномальными термическими градиентами: до 100 °C/см в зоне плавления и до 30 °C/см в зоне спекания. Вертикальный прямоточный газовый факел с точкой выхода пламени на (или над) поверхности земли не обеспечивает значимый радиационный теплоперенос на дневную поверхность в зоне своей вертикальной проекции, что исключает образование здесь высокотемпературных пирогенных пород. Алюмосиликатные паралавы и клинкеры, наиболее часто возникающие при воспламенении газовых факелов на грязевых вулканах, характеризуются низкой минералогической продуктивностью ($K = M_{\text{минералов}} / N_{\text{элементов}} < 1.5$), которую сообща определяют: ограниченный диапазон составов их протолита, сходный температурный режим и редокс-условия плавления, а также полимеризация сухих кислых расплавов при закалке и их стеклование, опережающее процесс кристаллизации.

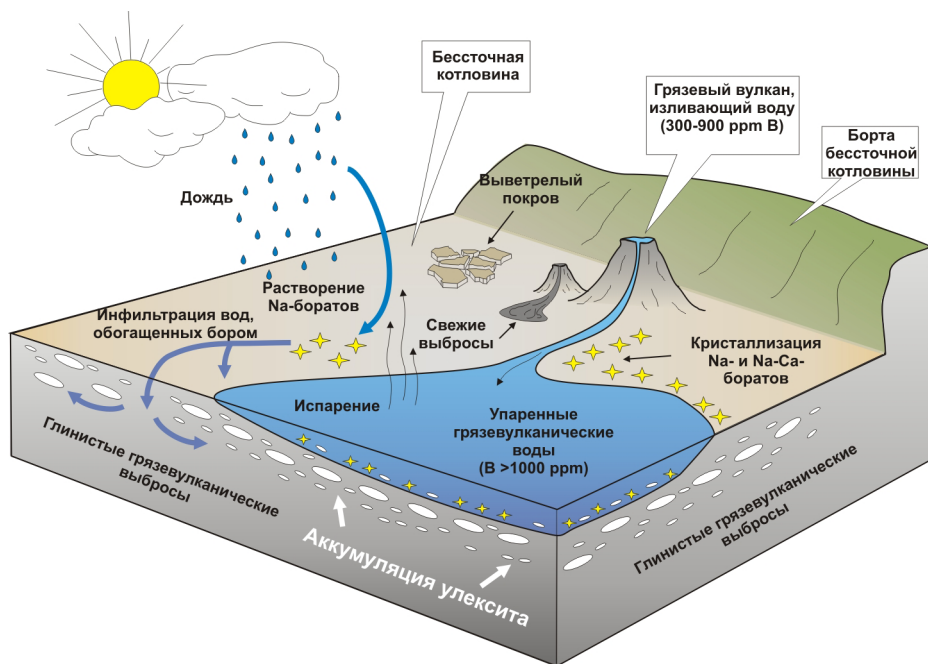


Рис. 1. Модель формирования месторождения континентальных боратов, генетически связанного с процессом грязевого вулканизма на примере Булганакского грязевулканического очага (Керченский полуостров) [Sokol et al., 2019].

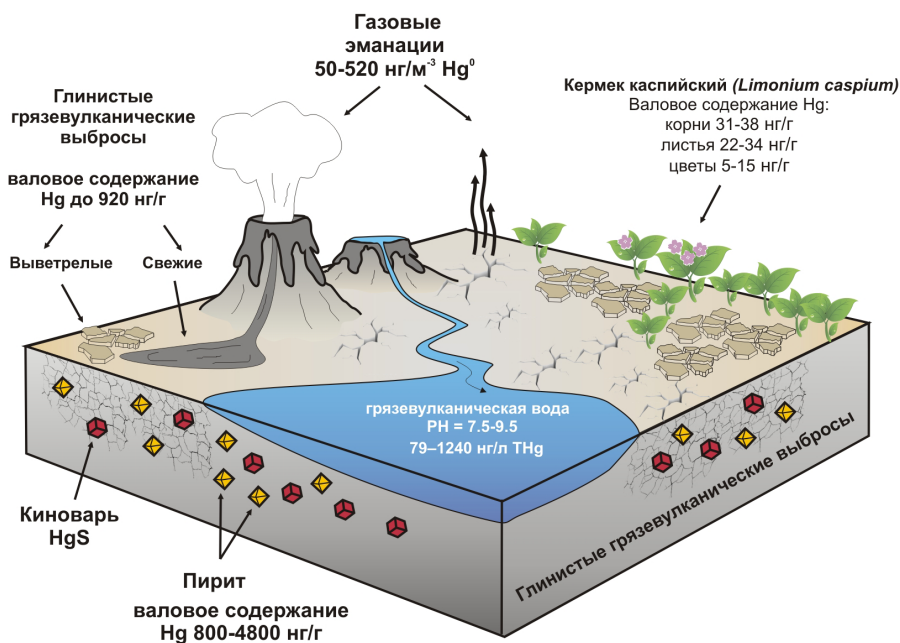


Рис. 2. Сводная схема распределения Нg в главных компонентах грязевулканического ландшафта Керченского полуострова [Kokh et al., 2021b].

Таким образом, в грязевулканических ландшафтах геохимические аномалии формируют элементы, фракционирующие во флюидную фазу (В, Li, Hg, As, Na, Cl, Br, С, Са, Mg, Sr). Большинство из них образует самостоятельную минерализацию, генетически связанную с процессом грязевого вулканизма, а именно: (i) производные упаренных грязевулканических вод (хлориды, бораты, карбонаты, Na, Са ± Mg, в том числе (ОН)- и/или водосодержащие); (ii) ассоциации травертиновых источников (карбонаты Са ± хлориды); (iii) ассоциации продуктов пирогенеза (оксиды Si, Fe, Mg, Ti; силикаты Са, Na, Al, Mg, Fe ± фосфиды, самородные вещества, сульфиды) среди количественно преобладающих сухих алюмосиликатных стекол.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400176-0).

Литература

Авдусин П.П. Грязевые вулканы Крымско-Кавказской геологической провинции. Петрографические исследования. Москва: АН СССР, 1948, 191 с.

Алиев Ад.А., Гулиев И.С., Рахманов Р.Р. Каталог извержений грязевых вулканов Азербайджана (1810–2007 гг.). Баку: Nafta-Press, 2009. 110 с.

Алиев Ад.А., Лаврушин В.Ю., Кох С.Н. и др. Изотопный состав серы пирита из выбросов грязевых вулканов Азербайджана // Литология и полезные ископаемые. 2017. № 5. С. 409–419.

Ковалевский С.А. Грязевые вулканы южного Прикаспия (Азербайджан и Туркмении). Баку: Азгостоптехиздат, 1940, 200 с.

Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А.С., Сокол Э.В. и др. Грязевулканические флюиды Керченско-Таманской области: геохимические реконструкции и региональные тренды. Сообщение 1. Геохимические особенности и генезис грязевулканических вод // Литология и полезные ископаемые. 2021. № 6. С. 485–512.

Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А.С., Сокол Э.В. и др. Грязевулканические флюиды Керченско-Таманской области: геохимические реконструкции и региональные тренды. Сообщение 2. Генезис грязевулканических газов и региональные геохимические тренды // Литология и полезные ископаемые. 2022. № 1. С. 3–27.

Холодов В.Н. Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис // Литология и полезные ископаемые. 2002. № 3. С. 227–241.

Шнюков Е.Ф., Шереметьев В.М., Маслаков Н.А. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона. Краснодар: ГлавМедиа, 2005. 176 с.

Якубов А.А., Ализаде А.А., Зейналов М.М. Грязевые вулканы Азербайджанской ССР. Баку: Элм, 1971. 257 с.

Grapes R., Sokol E., Kokh S. et al. Petrogenesis of Na-rich paralava formed by methane flares associated with mud volcanism, Altyn-Emel National Park, Kazakhstan // Contribution to Mineralogy and Petrology. 2013. Vol. 165. P. 781–803.

Kokh S.N., Shnyukov Y.F., Sokol E.V. et al. Heavy carbon travertine related to methane generation: A case study of the Big Tarkhan cold spring, Kerch Peninsula, Crimea // Sedimentary Geology. 2015. Vol. 325. P. 26–40.

Kokh S., Dekterev A., Sokol E., Potapov S. Numerical simulation of an oil–gas fire: a case study of a technological accident at Tengiz oilfield, Kazakhstan (06.1985–07.1986) // Energy Exploration and Exploitation. 2016. № 34(1). P. 77–98.

Kokh S., Sokol E., Dekterev A. et al. The 2011 strong fire eruption of Shikhzarli mud volcano, Azerbaijan: a case study with implications for methane flux estimation // Environmental Earth Sciences. 2017. № 76. 701.

Kokh S.N., Sokol E.V., Gustaytis M.A. Mercury anomaly in Oligocene-Miocene Maykop Group sediments (Caucasus continental collision zone): mercury hosts, distribution, and sources // Minerals. 2021a. Vol. 11(7). 751.

Kokh S.N., Sokol E.V., Gustaytis M.A., Sokol I.A., Deviatiiarova A.S. Onshore mud volcanoes as a geological source of mercury: Case study from the Kerch Peninsula, Caucasus continental collision zone // Science of the Total Environment. 2021b. Vol. 751. 141806.

Kokh S.N., Sokol E.V. Combustion metamorphism in mud volcanic events: a case study of the 6 May 2000 fire eruption of Karabetova Gora mud volcano // *Minerals*. 2023. Vol. 13(3). 355.

Kopf A.J. Significance of mud volcanism // *Reviews of Geophysics*. 2002. Vol. 40. P. 1–52.

Lerche I., Bagirov E. Impact of natural hazards on oil and gas extraction. The South Caspian Basin. New York: Springer, 1999. 353 p.

Mazzini A., Etiopie G. Mud volcanism: An updated review // *Earth-Science Reviews*. 2017. Vol. 168. P. 81–112.

Sokol E., Kokh S., Kozmenko O. et al. Mineralogy and geochemistry of mud volcanic ejecta: a new look at old issues (a case study from the Bulganak field, Northern Black Sea) // *Minerals*. 2018. Vol. 8. 344.

Sokol E.V., Kokh S.N., Kozmenko O.A. et al. Boron in an onshore mud volcanic environment: Case study from the Kerch Peninsula, the Caucasus continental collision zone // *Chemical Geology*. 2019. Vol. 525. P. 58–81.

Sokol E.V., Kokh S.N., Nekipelova A.V. et al. Ge-Hg-rich sphalerite and Pb, Sb, As, Hg, and Ag sulfide assemblages in mud volcanoes of Sakhalin Island, Russia: an insight into possible origin // *Minerals*. 2021. Vol. 11(11). 1186.

А.Е. Маслобоева¹, Д.А. Гаврюшкин²

¹ – Санкт-Петербургский государственный университет,
г. Санкт-Петербург, Россия
st086847@student.spbu.ru

² – Институт физики Земли им. О.И. Шмидта РАН, г. Москва, Россия

**Спелеотем пещеры Воронцовская (Краснодарский край):
петрографическая и геохимическая характеристики
(научный руководитель – к.г.-м.н. В.Б. Ершова)**

А.Е. Masloboeva¹, D.A. Gavryushkin²

¹ – St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

² – Schmidt Institute of Physics of the Earth RAS, Moscow, Russia

**Speleothem of the Vorontsovskaya Cave (Krasnodar krai):
petrographic and geochemical characteristics**

Abstract. Flowstone of the Vorontsovskaya Cave (Krasnodar krai) is composed of alternating light and dark calcite laminae, which include light relatively large columnar calcite crystals and brown layers of microcrystalline calcite, respectively. An uneven thickness of the laminae can be explained by changing precipitation rate: the thicker laminae indicate the enhanced precipitation and the thinner laminae indicate suppressed precipitation or a dry period. The fabrics can also show changes related to variations in supersaturation, drip rate or input of detrital particles or organic matter. Open columnar fabrics formed under relatively constant and regular drips. Shale-normalized REEs and Y patterns of the flowstone exhibit a negative Ce anomaly and a positive Eu anomaly. Negative Ce anomaly indicates oxidizing formation conditions. Magnitude of the positive Eu anomaly is most likely controlled by the dissolution of feldspar in the water producing the carbonates.

Спелеотемы (сталагмиты, сталактиты и флоустоуны (*flowstones*)) широко распространены в карстовых пещерах и образуются при осаждении карбонатных минералов из капельных вод, дегазирующих избыток углекислого газа при попадании в пещеры. Спелеотемы хранят уникальный архив данных, характеризующий локальные и глобальные климатиче-