

УДК 549.2:551.3 (477.7)

© Е.Ф. Шнюков¹, А.Е. Лукин², 2011

¹Отделение морской геологии и осадочного рудообразования НАНУ, Киев

²Черниговское отделение Украинского государственного геологоразведочного института

О САМОРОДНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ В РАЗЛИЧНЫХ ГЕОФОРМАЦИЯХ КРЫМА И СОПРЕДЕЛЬНЫХ РЕГИОНОВ

Приведены данные о широком распространении в различных геотектонических зонах Крыма и сопредельных регионов (причерченский шельф, Таманский полуостров и др.) самородных металлов. Они приурочены к разнообразным природным неравновесно-полиминеральным агрегатам (пригожинитам), генезис которых связан с глубинной дегазацией Земли. Особый интерес как индикаторы участия в литогенезе суперглубинных безводных водородно-углеводородных металлоносных флюидов представляют оксифильные металлы (алюминий, цинк, хром, олово и др.) и их сплавы. Это существенно меняет представления как о минеральном разнообразии Крыма, так и закономерностях рудоносности и нефтегазоносности Азово-Черноморского региона.

В Крыму на сравнительно небольшой (~27 тыс. км²) территории установлено и детально изучено (А.Е. Ферсман, П.А. Двойченко, С.П. Попов, Ю.Ю. Юрк, Е.Ф. Шнюков, Ю.А. Полканов, В.А. Супрычев, В.В. Байраков, А.И. Тищенко и др.) свыше 200 минеральных видов. Их совокупность отражает широкий геотектонический диапазон и исключительное разнообразие физико-геохимических условий минералообразования. Здесь ярко и разнообразно представлены силикаты, оксиды, карбонаты, фосфаты, галогениды, сульфаты и другие классы минералов, за исключением самородных элементов, а также карбидов и силицидов. Вплоть до конца XX века сохранили свою актуальность давние утверждения П.А. Двойченко [1] и С.П. Попова [2] об отсутствии в Крыму, за исключением серы, других достоверных находок минералов самородных элементов. Даже крымское золото (преимущественно пылеватое, тонкое и очень мелкое [3, 4]) до недавнего времени было известно только в шлихах современных аллювиальных и прибрежно-морских отложений. Это относится и к единичным находкам “мелких зернышек серебра и электрума в песках Коктебельской бухты” [4, с. 95]. Знаменательно, что наряду с золотом в шлихах речных отложений (Салгир, Альма и др.) были обнаружены в самородном состоянии висмут, свинец и медь. Кроме того, в современной аллювии в Крыму был обнаружен самородный алюминий [5]. Наряду с самородными металлами в речных выносах и пляжевых песках были обнаружены графит, алмазы, лонсдейлит. Все это свидетельствует о возможных источниках различных минеральных видов класса самородных элементов. Тем не менее, в настоящее время в Крыму достоверно известны в коренном залегании лишь золото и его сплавы с серебром – элект-

рум и кюстелит (Гераклейское рудопоявление в ЮЗ Крыму [6]), а также самородный алюминий и серебро в низкотемпературных аномальных образованиях Баракольской котловины восточного Горного Крыма [7].

Такая особенность минералогии Крыма непонятна, поскольку здесь и в смежных регионах (причерченский шельф и сопредельные зоны Черного моря, Таманский п-ов и др.) весьма ярко и разнообразно проявляются разновозрастные восстановительные процессы глубинной дегазации Земли, к индикаторам которых в первую очередь относятся самородные металлы, а также карбиды и силициды. Учитывая связь этих фаз с глубинными геосферами, их следует искать в специфических полиминеральных образованиях, связанных с непосредственным внедрением суперглубинных флюидов в осадочный чехол и кристаллический фундамент, что обусловлено энергетическими флуктуациями восходящего флюидного потока [8, 9]. В результате таких импульсных внедрений образуются специфические минеральные агрегаты – пригожиниты [10, 11]. Они отличаются от горных пород и жильной (s.l.) минерализации необычайно большим (до 30 и более) количеством разнообразных минералов, термодинамической и генетической несовместимостью многих из них, аномально высокими концентрациями сидеро-, халько- и литофильных элементов, резко отличным от вмещающих пород изотопным составом (углерод, сера, водород, кислород и др.), структурным разнообразием минеральных индивидов на микро- и наноуровне (характерно сочетание пластинчатых, глобулярных, трубчатых, игольчатых и других форм, свидетельствующих о ведущей роли газовой фазы в минерагенезе). Ярво выраженный термодинамически неравновесный характер пригожинитов обусловлен сочетанием весьма сложного полиэлементного состава суперглубинных флюидов с резким сбросом больших давлений и температур при их внедрении в верхние слои земной коры.

Впервые к пригожинитам были отнесены инъекции темноцветного пелитоморфного полиминерального вещества (ТППВ) в трещинах естественного флюидоразрыва и матриксе брекчий зон дробления [10, 11]. Кроме того, к этим аномальным неравновесно-минеральным ассоциациям относятся карельские (нижний протерозой) и восточноказахстанские (нижний карбон) шунгиты [12], а также кимберлиты, лампроитовые, карбонатитовые и другие продукты трубок взрыва, включая гераклиты (см. ниже) – установленные в Крыму шлакообразные карбонатитовые образования взрывной природы [13].

Примером современных пригожинитов являются разнообразные вулканические возгоны и те минеральные ассоциации, которые получены при каптировании газовых струй во время извержений некоторых камчатских и курильских вулканов (исследования Г.С. Штейнберга, М.А. Коржинского, К.И. Шмуловича, Р.Е. Бочарникова и др.).

Наконец, к особому типу пригожинитов относятся образованные на различном породном субстрате (обломочные, карбонатные, черносланцевые, вулканические, кристаллические породы) гипогенно-метасоматические коллекторы нефти и газа, которые тоже характеризуются большим (до 30 и более) количеством зачастую термодинамически несовместимых минеральных фаз, парадоксальной геохимической ассоциацией (аномаль-

но высокое содержание хрома, никеля, платиноидов, золота, РЗЭ, серебра, цинка, ртути, бора, бария, урана, некогерентных и летучих элементов), изотопными метками участия в метасоматозе суперглубинных флюидов [11].

Главной особенностью всех указанных генетических типов пригожинитов является присутствие разнообразных по размерам, морфологии и химическому составу частиц самородных металлов (природных сплавов и интерметаллидов, а также карбидов и силицидов), изучение и диагностика которых проводились на основе сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (электронный микроскоп РЭМ-106 с рентгеноспектральным микроанализатором).

1. Инъекционные выделения ТППВ по трещинам естественного флюидоразрыва. Ареалы их распространения на Восточноевропейской платформе и ее гетерогенно-складчатом обрамлении совпадают с областями проявления плюмтектоники [10]. Они, в частности, типичны для верхнемеловых известняков Равнинного Крыма и СЗ шельфа Черного моря (рис. 1). Этот генетический тип пригожинита по своему вещественному составу наиболее близок к суперглубинным изначально безводным (в сверхсжатогазовом состоянии) флюидам.

Геохимия ТППВ, макроэлементами которого являются С, Fe, Si, S, P, Ca, K, Ba, Ti, Zr и др. (рис. 2) (при значительных вариациях кремния, кислорода, водорода), уникальна по количеству (около 70) сидеро-, халько-, лито-, гидро-, атмосферных элементов с высокими (в 1,5x10000 раз выше кларков) содержаниями. В парадоксальной геохимической ассоциации

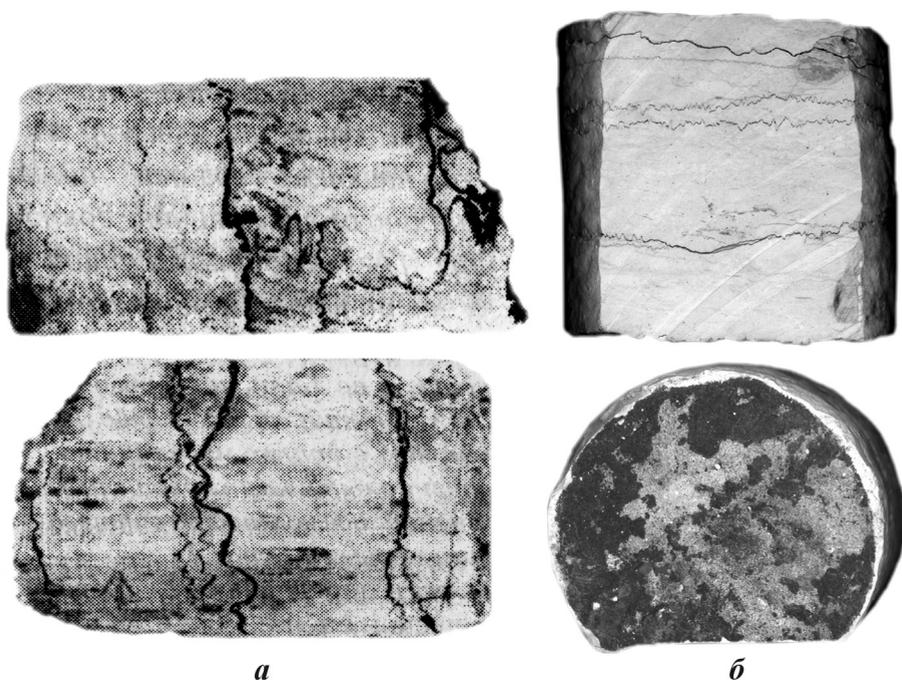


Рис. 1. Инъекции ТППВ по стилолитизированным трещинам естественного флюидоразрыва в известняках верхнего мела: а – Равнинный Крым, площадь Северная, скв. 2, 1396-1403 м; б – северо-западный шельф Черного моря, поднятие Сельского, скв. 40, 2572-2581 м

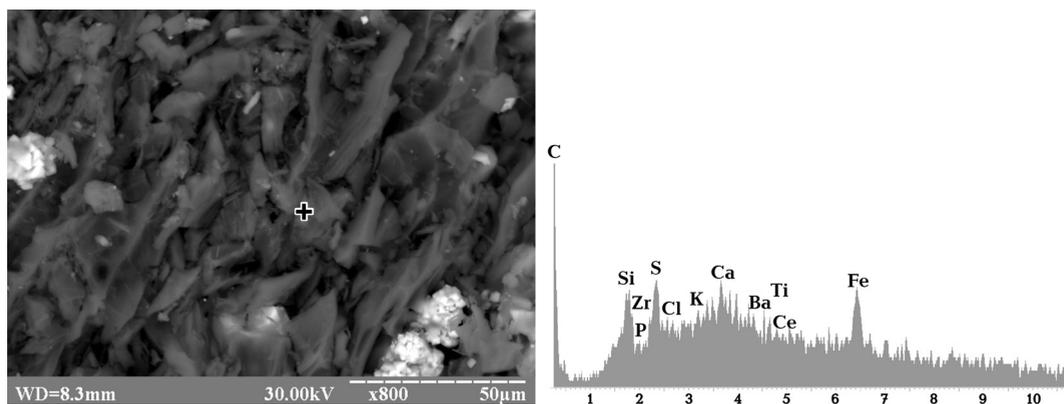


Рис. 2. Микроструктура и рентгеновский спектр ТППВ – Равнинный Крым, площадь Северная, скв. 2, 2587-2594 м (микроскоп РЭМ-106 с рентгеноспектральным зондом, ЧО УкрГГРИ)

ТППВ отмечены очень высокие содержания хрома, никеля, платиноидов, золота, РЗЭ, ртути, бора, урана, некогерентных и летучих элементов, зачастую вообще отсутствующих в определенных концентрациях во вмещающих породах. Основные изотопные метки ($\delta^{13}\text{C}$, δD , $\delta^{34}\text{S}$, изотопный состав свинца, стронция и др.) свидетельствуют о явно глубинном (подкорovém) источнике [10]. Время внедрения по комплексу независимых признаков соответствует рубежу мезозоя и кайнозоя, в то время, как модельный Sm/Nd возраст ТППВ достигает 3560–3680 млн лет (существенный аргумент связи источника с границей ядра и мантии) [10]. К характерным особенностям ТППВ вообще и в рассматриваемом регионе в частности относится большое, измеряемое несколькими десятками, количество минералов при наличии разнообразных термодинамически запрещенных ассоциаций (например, включения сильвина в твердом углеродистом веществе, сростки галита и пирита, сочетание сульфидов, самородных металлов и окислов, каркасных, слоистых и цепочечных силикатов и т.п.).

Термодинамическая парадоксальность минеральной ассоциации ТППВ ярко проявляется в полиморфизме углерода. Наряду с преобладающими в ее составе графитом различной упорядоченности, шунгитом и аморфным самородным углеродом, по данным рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии установлено присутствие фуллерита и лонсдэлейта [10]. Характерно сочетание преобладающих чешуйчато-пластинчатых форм с глобулярными и трубчатыми углеродными микро- и наночастицами. По данным рамановской спектроскопии, выполненной в лаборатории Троицкого института инновационных и термоядерных исследований (В.А. Алексеев, А.М. Мельник), в составе ТППВ отмечено присутствие фуллеренов и наноалмазов [14].

Не менее ярко термодинамическая парадоксальность проявляется в полиморфизме дисульфида железа, характеризующегося парагенезом разнообразных модификаций пирита, марказита, троилита, а также аморфного FeS_2 (мельниковита). При этом часто в одной крупинке ТППВ электронная микроскопия выявляет тесную ассоциацию фрамбоидального, октаэдрического и кубического пирита с радиально-лучистыми микроагрегатами

марказита, щеточно-пластинчатыми агрегатами троилита, микроглобулярными скоплениями мельниковита [10].

Наряду с полиморфами углерода и сульфидами, в составе ТППВ присутствуют разнообразные окислы и силикаты. Здесь, в частности, обнаружены: рутил, анатаз, брукит и сфен, циркон, магнетит и гематит, полевые шпаты, кварц и разнообразные глинистые минералы (триклинный каолинит и диксит, моноклинный каолинит, аноксит, гидрослюда, смектиты,

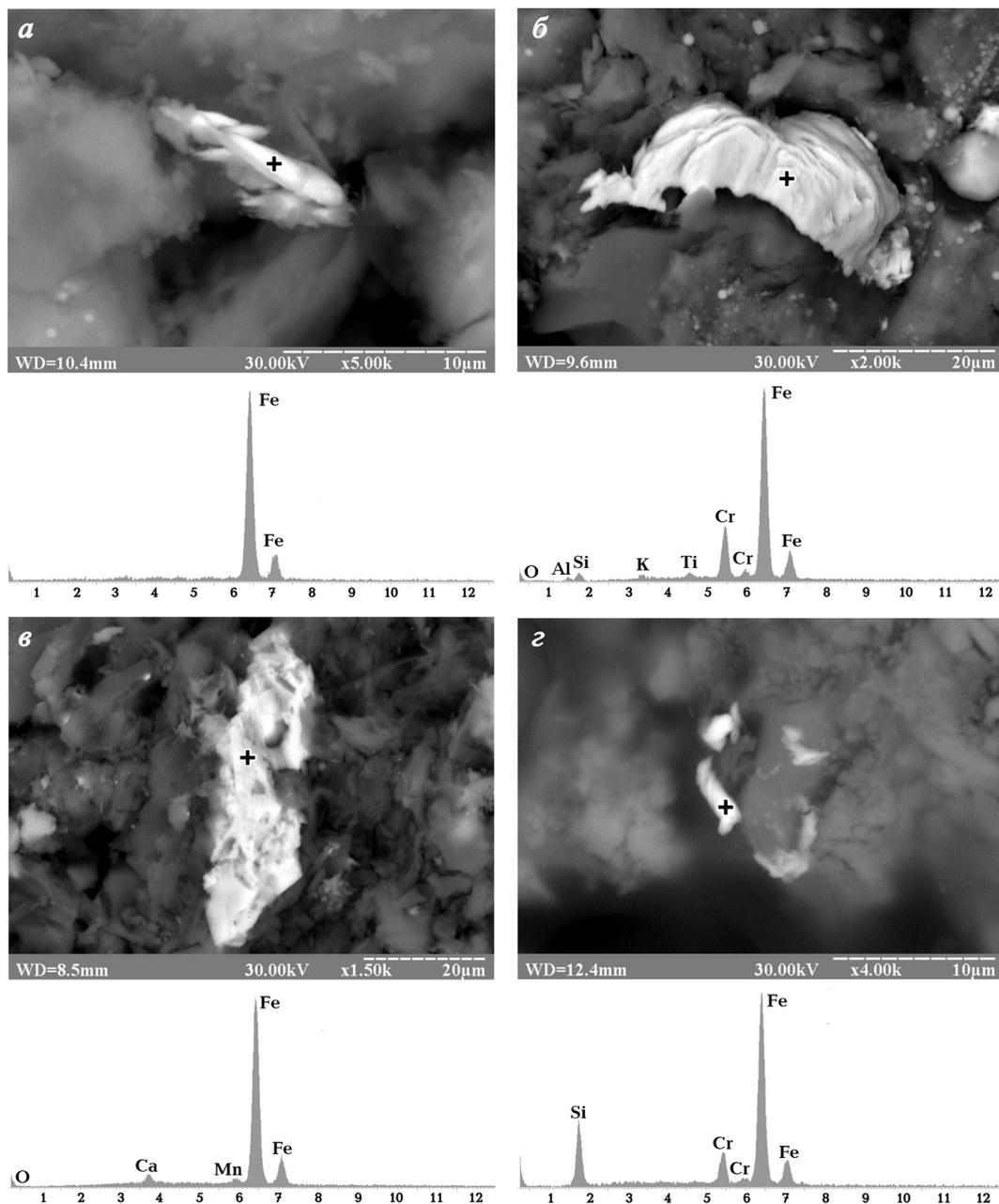


Рис. 3. Самородное железо (а), Cr-железо (б, в) и силицид железа (г) в инъекциях ТППВ по стилолитизированным трещинам флюидоразрыва в верхнемеловых известняках (Равнинный Крым, площадь Северная, скв. 2, 2722-2729 м)

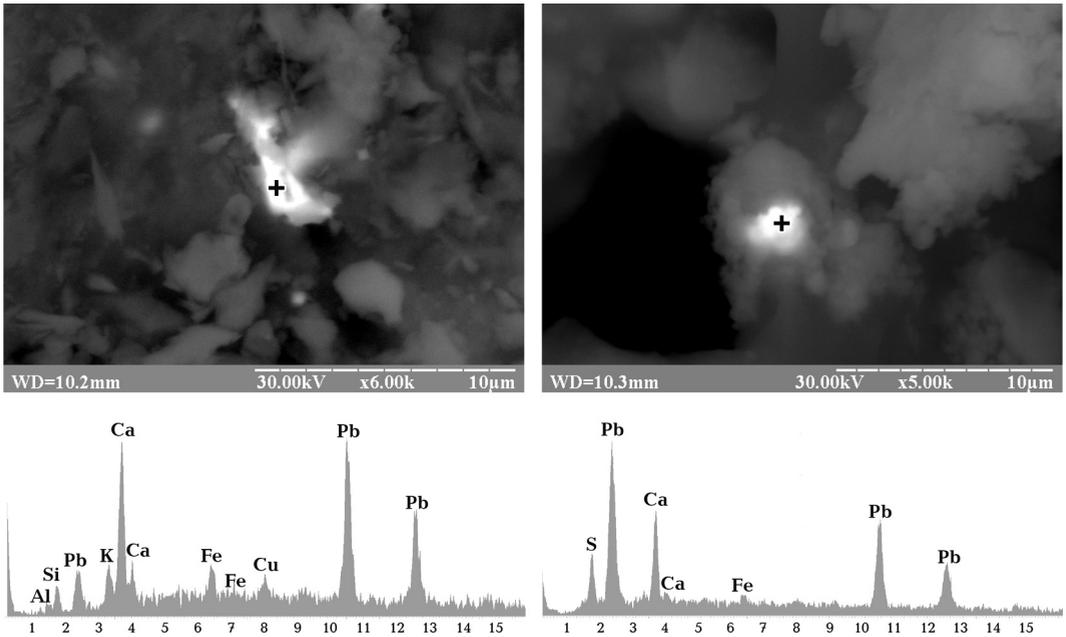


Рис. 4. Самородный свинец в инъекциях ТППВ по стилолитизированным трещинам флюидоразрыва в верхнемеловых известняках (Равнинный Крым, площадь Северная, скв. 2, 2587-2594 м)

хлориты, различные смешаннослойные фазы). Их образование связано с процессами частичного окисления изначально безводных водородсодержащих флюидов в процессе “прожигания” мантии плюмом [9]. О его безводном и резко восстановительном характере свидетельствует открытие в ТППВ различных самородных элементов, а также карбидов и силицидов [10, 11]. В частности, в инъекциях ТППВ по стилолитизированным трещинам естественного флюидоразрыва в меловых известняках Равнинного Крыма (Себрянская, Бакальская, Северная и другие площади) и СЗ шельфа (Голицынское и другие месторождения) обнаружены разнообразные по морфологии мезо-, микро- и наночастицы самородного железа и Ст-железа (рис. 3, а-в), а также силицида железа (рис. 3, з). Кроме того, присутствует самородный свинец (рис. 4)*.

2. Гераклиты. Это весьма специфические по облику, структуре и вещественному составу ноздреватые шлакоподобные преимущественно темно-серые образования, наиболее крупный ареал распространения которых установлен в юго-западном Крыму на ГераклеЙском полуострове [15]. Они встречаются в виде неравномерно распространенных, местами скученных, местами рассредоточенных разноразмерных (от миллиметровых до метровых) включений в морских миоценовых отложениях – известняках, мергелях и глинах. Существовавшие до недавнего времени варианты представлений об их генезисе (вулканический шлак, диагенетические стяжения, кор-

*Опыт изучения ТППВ в песчаниках и карбонатных породах Днепровско-Донецкой, Прикаспийской, Печорской впадин свидетельствует о возможности открытия ряда других самородных металлов, а также карбидов и силицидов [9, 10].

ки и желваки микробиогенной метаново-сиповой природы и др.) не могли объяснить совокупность необычных особенностей их вещественного состава и структуры. Комплексные минералогические и геохимические исследования позволили отнести их к продуктам эксплозивного карбонатитового вулканизма и обосновать связь с суперглубинными флюидами [13]. Прямым подтверждением суперглубинной природы является исключительно тяжелый ($\delta^{13}\text{C}_{\text{орг.}} - 1,1\text{‰}$) изотопный состав органического углерода черной корки гераклитов и близость $\delta^{34}\text{S} (\pm 0,1\text{‰})$ к метеоритному стандарту [13]. Поровое пространство гераклитов практически полностью насыщено метаном с незначительной примесью этана и CO_2 . Весьма важным, особенно в свете наличия в них карбидов [13], является отсутствие паров воды в составе газовых включений. Наряду с преобладающим (80–90%) кальцитом, в составе гераклитов установлено более 20 минералов (рис. 5), среди которых отмечены другие карбонаты (доломит, сидерит и др.), сульфаты (гипс, ангидрит, барит, целестин и др.), минералы SiO_2 (кварц, кристобалит), различные силикаты и т.п. Как и в ТППВ, минеральная ассоциация гераклитов носит термодинамически парадоксальный, резко неравновесный характер. К ее особенностям относятся [12]: 1) аномально большое (по сравнению с обычными породами и жильной минерализацией) количество минералов, включая трудно диагностируемые фазы, среди которых, по-видимому, присутствуют ранее неизвестные минералы и минералоиды; 2) наличие ряда необычных для осадочных пород минеральных фаз; 3) проявления полиморфизма углерода, дисульфида железа, кремнезема, политипия каолиновых, слюдяных и других минералов.

Гераклит темноокрашенный

кальцит	гипс	гидрослода
кварц	анальцим	каолинит
сидерит	рутил	хлорит
халькопирит	пирит	
станнин	циркон	
сфалерит	графит, шунгит, антраксолит	



Гераклит (остаток после кислотной обработки)

кварц	целестин
кристобалит	магнетит
циркон	турмалин
барит	ильменит
полевой шпат	графит, шунгит, антраксолит
анатаз	



73 71 69 67 65 63 61 59 57 55 53 51 49 47 45 43 41 39 37 35 33 31 29 27 25 23 21 19 17 15 13 11 9 7 5
2 θ ,^o

Рис. 5. Минеральный состав гераклита по данным рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-3, Cu-антикатод, Ni-фильтр, ЧО УкрГГРИ)

Характерны яркие проявления полиморфизма углерода, кремнезема, дисульфидов железа. Имеющиеся рентгеноструктурные и электронномикроскопические данные свидетельствуют о наличии нескольких полиморфов С (графит, шунгит, аморфный углерод), SiO_2 (кварц, кристобалит, а на рентгенограмме нерастворимого остатка после жесткой кислотной обработки установлены линии коэсита 3,47; 3,42; 3,13Е) и FeS_2 (пирит, мельниковит). Наличие в углеродистом веществе гераклитов разнообразных глобулярных, игольчатых и нитевидных форм различного минерального состава [13] позволяет предположить присутствие здесь, как и в карельских шунгитах [12], фуллеренов и нанотрубок. Кроме того, здесь возможно присутствие микро- и наноалмазов. Эти особенности минерального состава закономерно связаны с ярко выраженной аномальной геохимической ассоциацией, представленной широким набором сидеро-, халько-, литофильных, а также атмо- и биофильных (в соответствии с общеизвестной классификацией В.М. Гольдшмидта) элементов, существенно различных по атомным и ионным радиусам, энергиям образования оксидных, сульфидных соединений. В гераклитах установлены [13] аномально высокие (особенно контрастно выраженные по сравнению с вмещающими породами) содержания никеля, хрома, платиноидов (платина, рутений, родий), РЗЭ (лантан, цезий, неодим, лютеций, иттербий), иттрия, циркония, титана, тантала, гафния, ниобия, вольфрама, олова, марганца, свинца, цинка, меди, сурьмы, молибдена, кадмия, серебра, ртути, бора, редких щелочей, тория, урана, бария, стронция, хлора, фтора. “Микрокосм” (в понимании В.И. Вернадского) гераклитов не имеет аналогов среди осадочных пород вообще и известняков в частности. В этом отношении они могут быть сопоставлены лишь с инъекциями ТППВ, а также кимберлитами, лампроитами и карбонатитами.

Наряду с карбонатами, сульфатами, хлоридами, сульфидами, разнообразными силикатами в составе гераклитов установлены различные само-

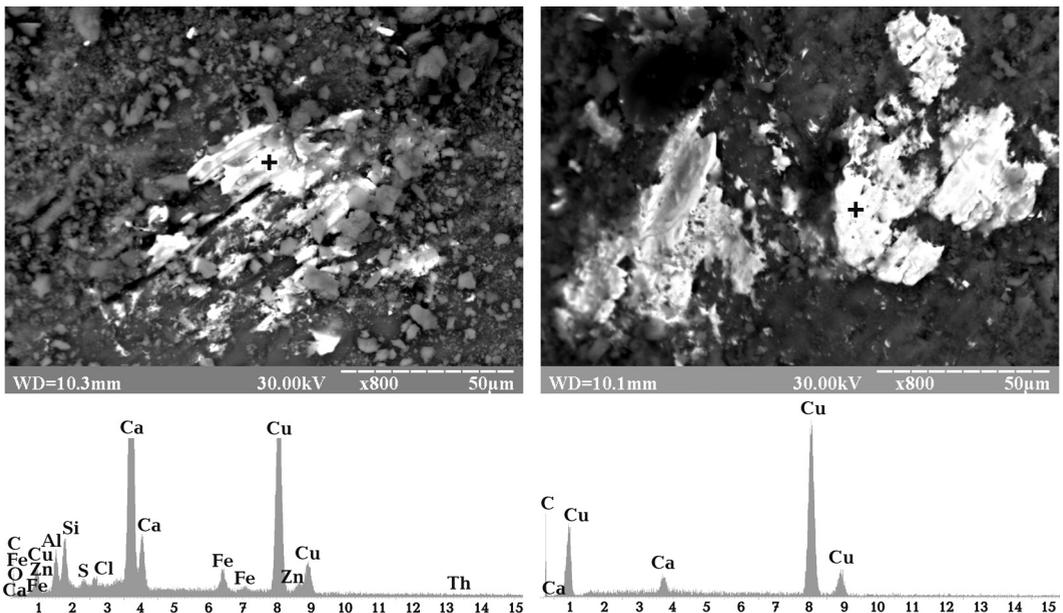


Рис. 6. Самородная медь гераклите

родные металлы, природные сплавы и интерметаллиды, а также карбиды и силициды. Наряду с разнообразным по составу и содержанию примесей железом [13], здесь установлены в самородном состоянии: медь (рис. 6), цинк, свинец, олово и серебро (рис. 7). Присутствуют частицы разнообразных сплавов: меди с цинком и никелем, олово с сурьмой (рис. 8), а также железа с медью, свинца с оловом, железа с хромом и никелем [13]. Характерно морфологическое разнообразие самородно-металлических частиц. Наряду с пластинчатыми, пленочными, ксеноморфно-интерстиционными,

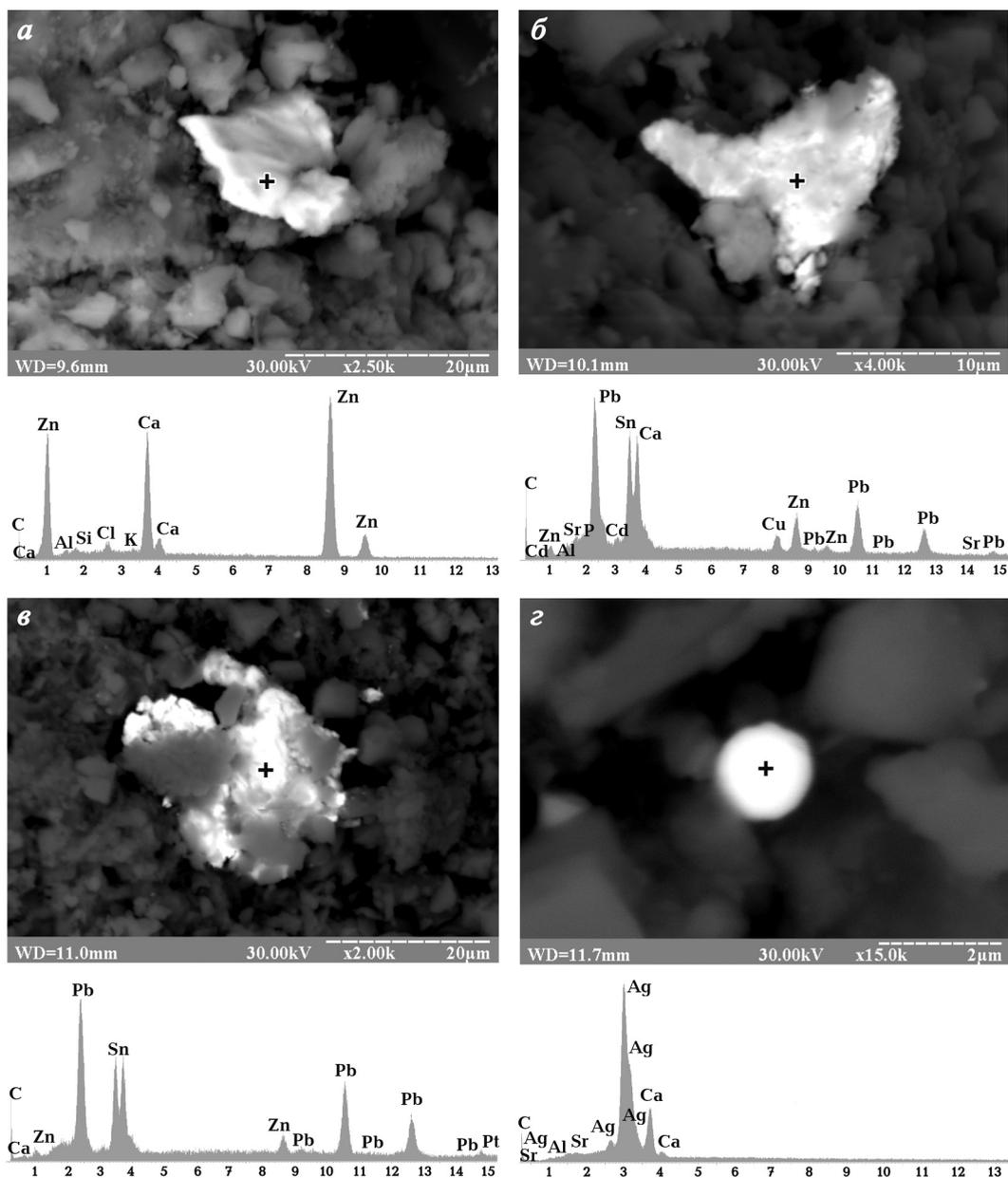


Рис. 7. Самородный цинк (а), сросток частиц самородных свинца, олова и цинка (с примесью кадмия) (б), агрегат самородных свинца, олова и цинка (в), самородное серебро (г) в гераклите

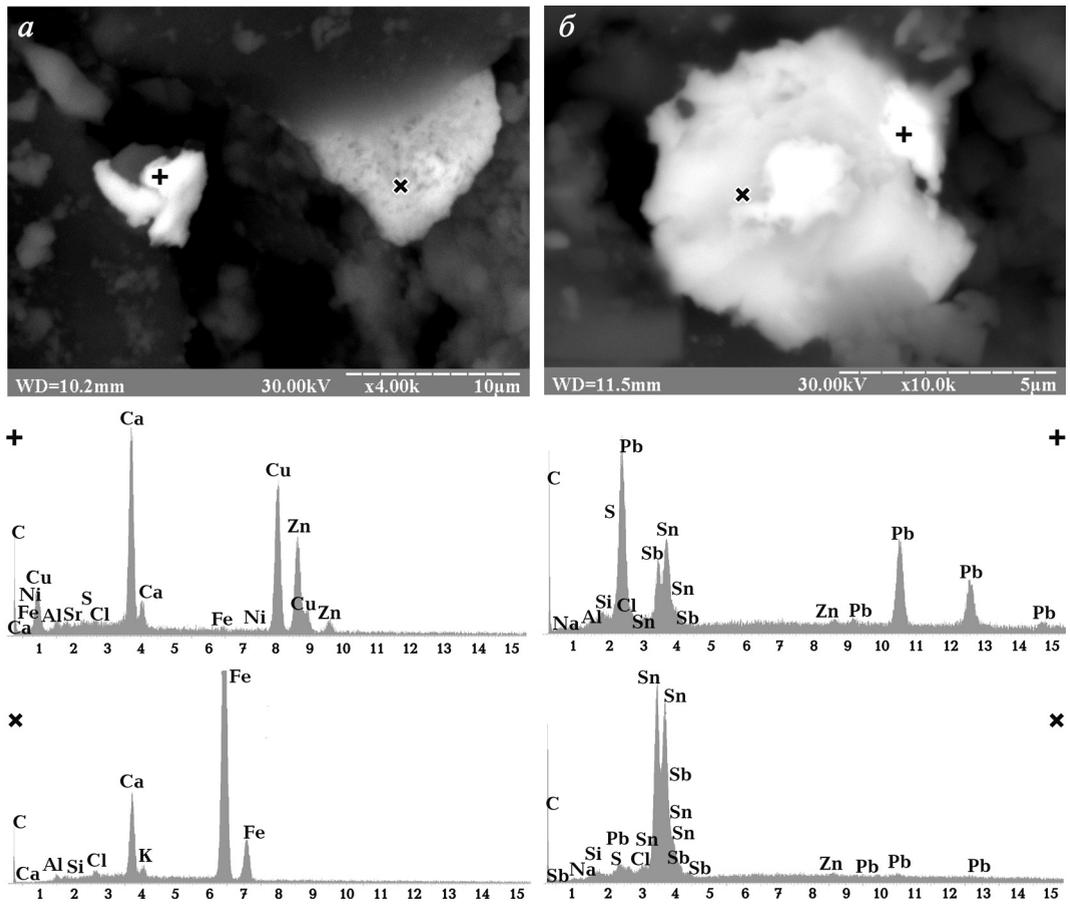


Рис. 8. Сплав меди с цинком и никелем (природная латунь – бронза) (а) и агрегат самородного свинца и сплава олова с сурьмой (б) в гераклите

дендритовыми, игольчатыми формами встречаются глобулярные образования. В частности, обнаружены шарики самородного серебра (рис. 7, з). Наблюдается разнообразие состава различных элементов в самородных фазах и широкие вариации их содержания – от незначительных примесей до природных. Широко распространены разнообразные по морфологии сростки различных самородных металлов, сплавов, интерметаллидов друг с другом, а также с сульфидами, углеродистым веществом и карбидами [13]. Среди последних – спорадические включения карбида железа (от когенита он отличается отсутствием значительных концентраций Ni, а от цементита – присутствием Ca, Sn и Ti) и карбида кремния (муассанита) (рис. 9, а, б). Муассанит, наряду с изолированными глобулярными и неправильной формы микровключениями, встречается в виде нано-микроструктурных агрегатов с примесью различных карбидов и силицидов железа.

К важным минералогическими находками в гераклитах относятся карбиды титана (в различных соотношениях с железом и ванадием): (Ti, V, Fe)C и (Ti, Fe)C (рис. 9, в, г). Первый из них – минерал хамрабаевит был открыт в 1984 г. [16] в виде скелетных кубических кристаллов (0,1–0,3 мм) – в ассоциации с гупеитом (зюссит с упорядоченной структурой Fe₃C) в суб-

щелочных миндалекаменных базальтовых порфиритах Чаткальского хребта (Таджикистан). Кроме того, он был обнаружен в гранодиоритах в эндоконтактной зоне Чинорсайского гранодиоритового массива (Таджикистан) в магнитных шариках, состоящих в основном из магнетита и самородного железа [16]. Присутствие хамрабаевита установлено и в метеоритах, а также в составе в основном из силицида железа (зюссита), крупном осколке предположительно внеземного происхождения [17]. При этом данные точечных рентгеноспектральных анализов свидетельствуют о широких вариациях соотношений титана, ванадия и железа. В хамрабаевите из субщелочных базальтовых порфиритов они в среднем (из четырех точечных определений) составляют: Ti – 69,04; V – 6,74; Fe – 1,71%. Метеоритный хамрабаевит характеризуется гораздо более низким содержанием V (до 7,67%) и, соответственно, более высоким – Fe (до 2,14%) и Ti (до 69,22%). Включения хамрабаевита в силициде железа предположительно внеземного происхождения отличаются наиболее высоким содержанием V (до 24,38%) и наиболее низким – Fe (до 1,16%). В гераклите же установлен как хамрабаевит с высоким (до 20%) содержанием V (рис. 9, в), так и впервые обнаружены в природном минеральном образовании карбиды Ti и Fe (рис. 9, г).

Наличие в ряде рентгеновских спектров гераклитов фосфора и азота позволяет предполагать присутствие в них, наряду с карбидами и силицидами, также фосфидов и нитридов.

Особенности минерального состава, геохимии и условий залегания гераклитов позволяют предположить их связь с пароксизмально функционирующими центрами эндогенной активности в Черном море, что подтверждается петролого-геодинамическими реконструкциями палеоостровной дуги на севере Черного моря [18]. При этом следует учитывать, что с точки зрения термодинамики, равновесное сочетание самородного цинка, олова, титана с базитовым или щелочно-ультрабазитовым расплавом, как отмечал В.С. Соболев, комментируя находки самородного алюминия (и других металлов) в магматических породах, “представляется невероятным” [19, с. 4]. Более приемлемым объяснением генезиса эндогенных самородных металлов (с сопутствующими им карбидами и полиморфами свободного углерода) является их связь с восходящими потоками трансмагматических (в понимании Д.С. Коржинского) мантийных флюидов. В свете современных данных глобальной петрологии, геохимии, сейсмической томографии источником этих флюидов являются “нижняя астеносфера” (по В.Е. Хаину), включающая внешнее (жидкое) ядро и слой D”. При этом от конкретных особенностей флюидодинамического режима мантийной струи (плюма) зависит соотношение исходных флюидов и их дериватов, обусловленных процессами окисления (обводнения) по мере восходящего движения флюидного потока. Лишь непосредственным участием в формировании гераклитов высокоэнтальпийного сверхсжатого поликомпонентного (на углеродно-водородной основе) суперглубинного флюида можно объяснить специфику минерального состава, структуры и геохимии гераклитов. Индикаторами непосредственного участия газовой фазы в их формировании являются разнообразные по морфологии (пластинчатые, игольчатые, глобулярные выделения) частицы самородных металлов, а также карбидов, си-

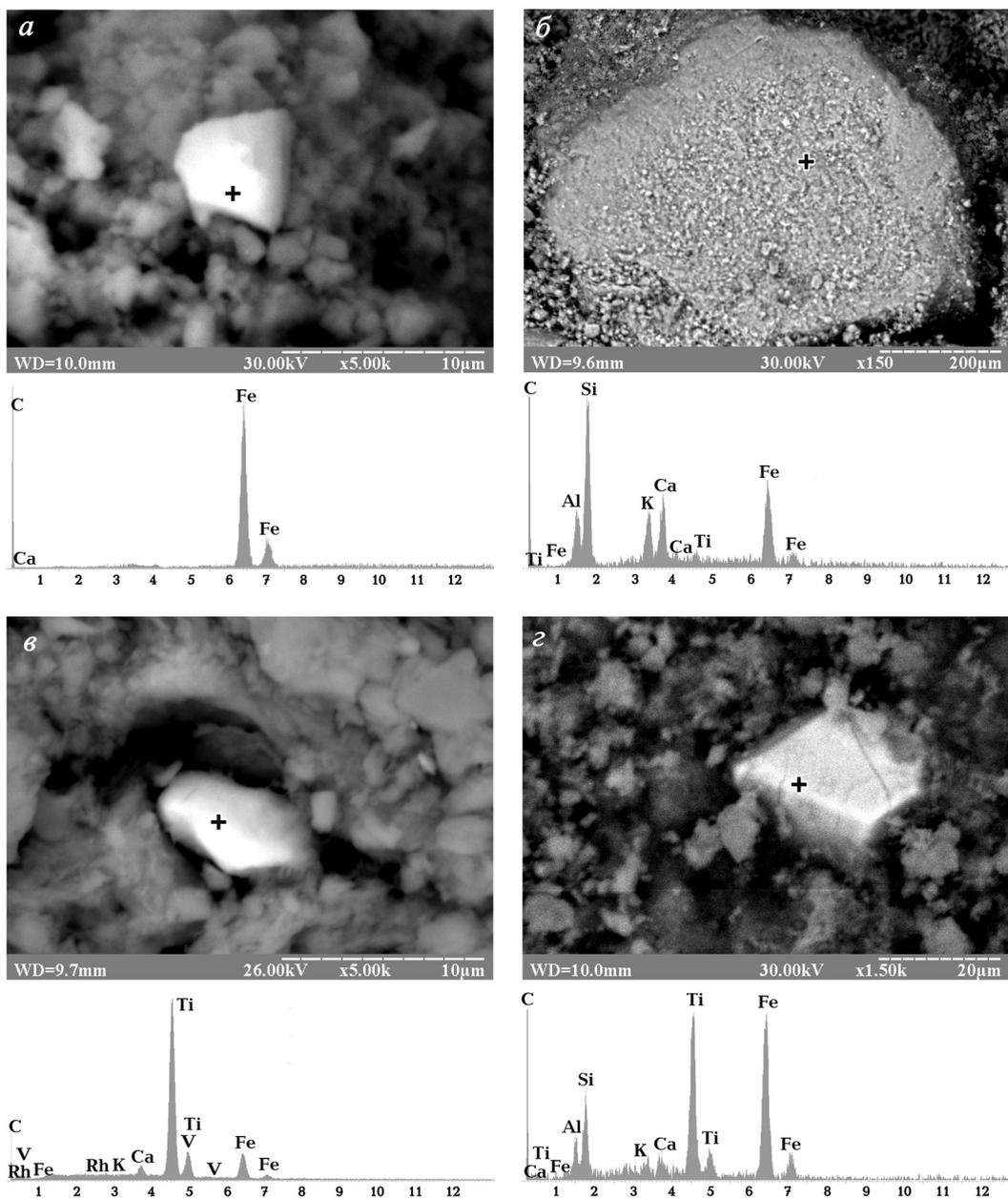


Рис. 9. Карбиды и силициды в гераклите: *а* – карбид железа (цементит Fe_3C ?); *б* – муассанит (SiC) с примесями карбидов железа, кальция, титана (в остатке после кислотной обработки); *в* – хамрабаевит (Ti, V, Fe)C с примесью родия (в остатке после кислотной обработки); *г* – кубооктаэдрический кристалл карбида титана и железа (Ti, Fe)C (?) с характерными трещинами (в остатке после жесткой кислотной обработки)

лицидов (особенно показательны в этом отношении гетерогенные сростки разнообразных металлов и сплавов с углеродом, сульфидами, карбидами, силицидами).

3. Продукты извержений и фумарольной деятельности грязевых вулканов Керченско-Таманской области. К пригожинитам можно отнести разнообразные полиминеральные агрегаты взрывных выбросов (бомбы,

различные ингредиенты сопочной брекчии) и фумарольных образований (крустифицированные жилы, корки и т.п.). Среди описанных в разнообразных продуктах грязевого вулканизма Керченско-Таманской области свыше 100 минеральных видов [20, 21] самородные минералы представлены только графитом. Вместе с тем, еще в 1939 г. П.П. Авдусин отмечал присутствие самородного железа в сопочных брекчиях Апшеронского полуострова [22]. В 70-е годы прошлого века оно было обнаружено в шлакообразных минеральных агрегатах грязевого вулкана о-ва Булла (Бакинский архипелаг в Каспийском море) [23]. Позже в разнообразных продуктах его разновозрастных извержений эксплозивной и фумарольной стадий (шаровидные карбонатно-глинисто-песчаные образования – “бомбы”, шлакоподобные образования и др.) наряду с самородным железом обнаружены многочисленные включения шариков самородного алюминия [24]. В связи с этим несомненный интерес представляют новые данные о присутствии различных самородных металлов (природных сплавов, интерметаллидов) в эксплозивных и фумарольных образованиях грязевых вулканов Керченско-Таманской области. Показательно, что эти находки приурочены к трем объектам, совершенно различным по географическому положению, геотектонической позиции и генетическому типу грязевулканических образований. С учетом опубликованных данных по грязевым вулканам Апшеронского полуострова и Каспийского моря, это позволяет предполагать широкое распространение самородных металлов и сопутствующих им глубинных минеральных фаз (карбиды, силициды и др.) не только в Крыму, на Таманском и Апшеронском полуостровах, но и в продуктах подводного грязевого вулканизма Азово-Черноморского и Каспийского бассейнов.

Грязевые вулканы в какой-то мере являются аналогами трубок взрыва. В свете уже существующих данных о глубинах корней грязевых вулканов, в частности, наличии субвертикальных тел под азербайджанскими грязевыми вулканами, уходящими на глубину до 18 км и данных о доказанных глубинах 6–9 км для корней вулкана Карабетова гора [21], можно предположить в некоторых случаях возникновение физико-химических и термодинамических условий, благоприятных для возникновения алмазов или хотя бы наноалмазов. Для этого существуют не только необходимые рТ условия, но и благоприятные химические «стройматериалы» – наличие углеводородных газов, наличие объектов для осаждения газов (обломочного материала пород) и т.п. Свидетельством в пользу допустимости такого предположения является находка графита в сопочной брекчии Королевского грязевого вулкана на Керченском п-ове.

Из многообразия полученных материалов по минералогии сопочной брекчии привлекает внимание и находка свежих, невыветрелых ограненных кристаллов пиропы в Насырском, Королевском, Малотарханском и Солдатско-Слободском грязевых вулканах [21]. К сожалению, пиропы не были в свое время детально изучены, и их роль в грязевулканическом процессе остается пока не ясной.

Грязевый вулкан Карабетова гора (Таманский полуостров, ядро одноименной антиклинали) отличается частыми катастрофическими извержениями [26]. Нами была изучена отобранная В.А. Алексеевым (ИЗМИРАН)

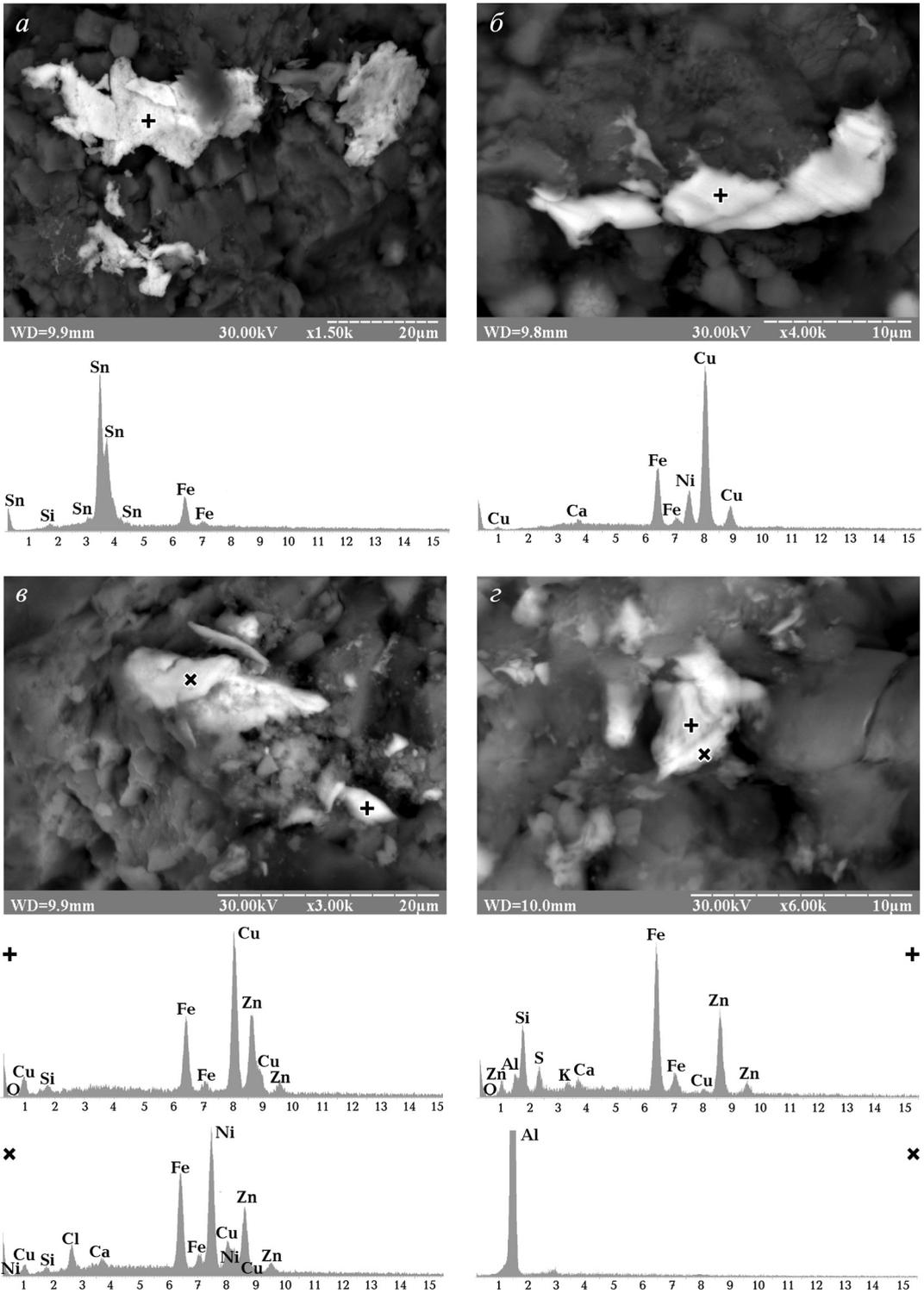


Рис. 10. Самородные металлы и природные сплавы в взрывной бомбе (грязевый вулкан Карабетова гора, Таманский п-ов, извержение 29.07.2005 г., коллекция В.А. Алексеева): а – самородное олово и железо; б – природный сплав меди с железом и никелем; в – природные сплавы железа с никелем и меди с цинком (латунь); г – сросток самородных железа, цинка и алюминия

бомба из его эксплозивных выбросов во время извержения 29 июля 2005 г. Бомба представляет собой полиминеральный агрегат, в котором по данным дифрактометрии присутствуют: кварц, глинистые минералы, полевые шпаты, сидерит, кальцит, пирит, а также ильменит, циркон, цинкит (ZnO) и др. Самородно-металлические фазы представлены железом, оловом, цинком, алюминием, природными сплавами никеля и железа, меди и цинка (латунь) (рис. 10). Их частицы характеризуются морфологическим разнообразием и часто образуют незакономерные сростки.

Грязевые вулканы Пекло Черноморское и Бугазский, видимо, явились источником поступления на пляжи между мысом Железный Рог и Соленым озером на Тамани таких самородных минералов, как самородный свинец и самородная медь. Скорее всего, такого же происхождения и малоустойчивые сульфиды мышьяка – реальгар и аурипигмент. В то же время для встречающегося на пляжах в том же районе золота вероятнее привнос его одним из рукавов Кубани.

Грязевый вулкан Джау-Тепе (Керченский п-ов, в 10 км к югу от с. Ленинское) является, наряду с Карabetовой горой, наиболее крупным и активным вулканом Крымско-Таманской области. Конусообразная вулканическая постройка сложена продуктами разновозрастных извержений и фумарольной активности, представленными сопочной брекчией и разнообразными шлакоподобными образованиями с крустифицированными жилами и корками. Изучены пробы светлоокрашенного пористого существенно карбонатного агрегата фумарольного генезиса. В его составе установлено свыше 20 минералов (рис. 11). Наряду с преобладающими карбонатами (кальцит, доломит, сидерит) отмечены барит, целестин, гипс, карбонат-апатит (подолит), пирит, пирротин, хромит, пиролюзит, гётит, хромит, крокидолит, глинистые минералы (гидрослюда 2M₁, каолинит, хлорит, смешаннослойные фазы “гидрослюда – монтмориллонит”) и др. На дифрактограмме отмечены рефлексы самородного железа, олова, сурьмы, сростки частиц которых установлены по данным электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (рис. 12). Как и в фумарольных образованиях грязевого вулкана о-ва Булла (Каспийское море), самородные металлы находятся здесь в резко неравновесной ассоциации с окислами (гётит, деревянистое олово SnO₂) и сульфидами.

кальцит	гетит	полевой шпат	гидрослюда
доломит	барит	крокидолит	СС гидрослюд. обр.
сидерит	целестин	талк	каолинит
подолит	гипс	железо	хлорит
пиролюзит	пирит	олово	
рутил	пирротин	сурьма	
хромит	сильвин		

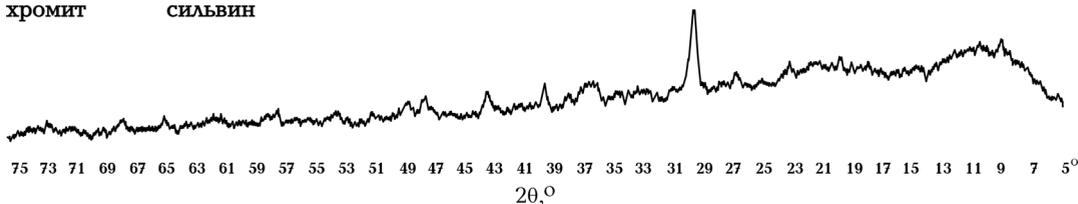


Рис. 11. Минеральный состав (фумарольное образование) корки (грязевый вулкан Джау-Тепе, Керченский п-ов) по данным рентгеновской дифрактометрии

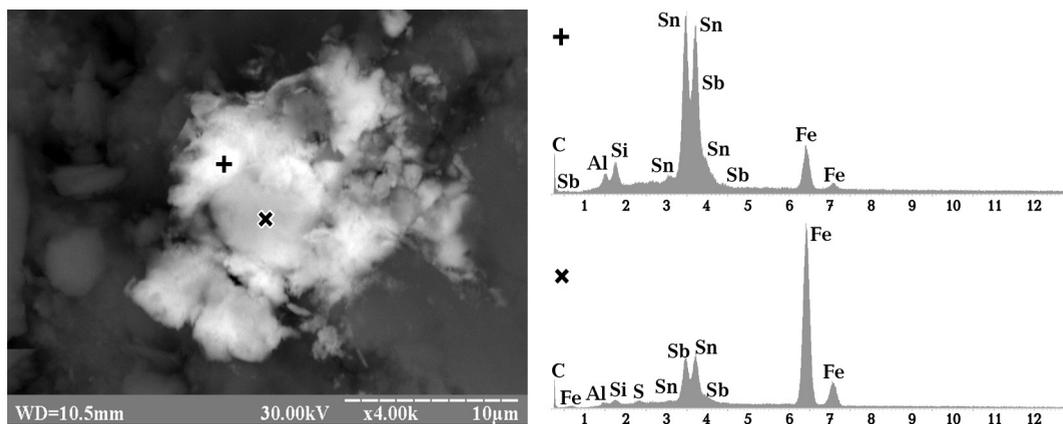


Рис. 12. Агрегат самородных металлов: железо, олово, сурьма (грязевый вулкан Джау-Тепе, Керченский п-ов), карбонатная корка (фумарольное образование)

Подводный грязевый вулкан Двуреченский – один из шестнадцати вулканов, установленных в прогибе Сорокина, который относится к особому “барбадосскому” типу, представляя собой структуру “правильной округлой формы (диаметр 1100 м), с плоским сводом и сильно разжиженными продуктами извержения” [27, с. 72].

Изучены пробы полиминеральной корки (рис. 13), в составе которой наряду с преобладающим био- и хемогенным арагонитом, кальцитом, кремнеземом, а также фрамбоидальным пиритом, большую роль играет барит (рис. 14). Отмечены неправильно-пластинчатые частицы самородных цинка и алюминия (рис. 15, 16). Их коррозия, по-видимому, связана с частичным растворением амфотерного Zn и Al в щелочной среде корки существенно карбонатного состава. На дифрактограмме минерального остатка (после растворения кальцита и арагонита в 5% соляной кислоте), состоящего из барита, а также минералов SiO₂ и пирита, установлены рефлексы алюминия (2,34 – 1,432 – 1,221А).

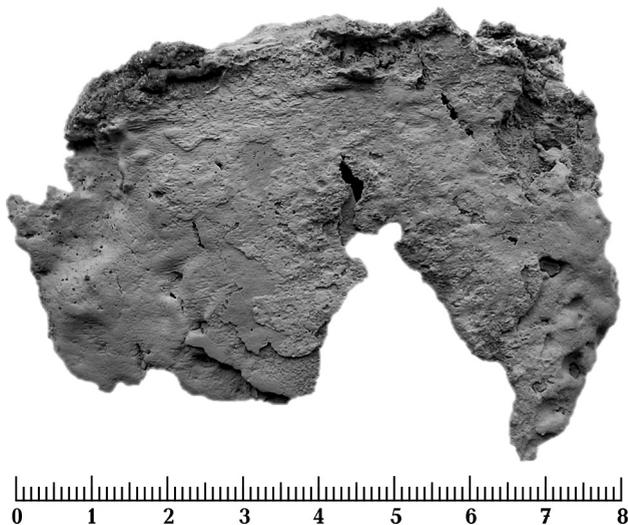


Рис. 13. Литифицированная пористая корка (фумарольное образование) (грязевый вулкан Двуреченский, прогиб Сорокина, Черное море)

4. Коллекторы продуктивных горизонтов нефтяного месторождения Субботина (прикерченский шельф, олигоцен, майкопская серия). Указанные черты пригожинитов (большое количество минералов, наличие термодинамически несовместимых фаз, аномально высокие содержания никеля, хрома, платиноидов, золота, РЗЭ, ртути, бора, бария, урана, некогерентных

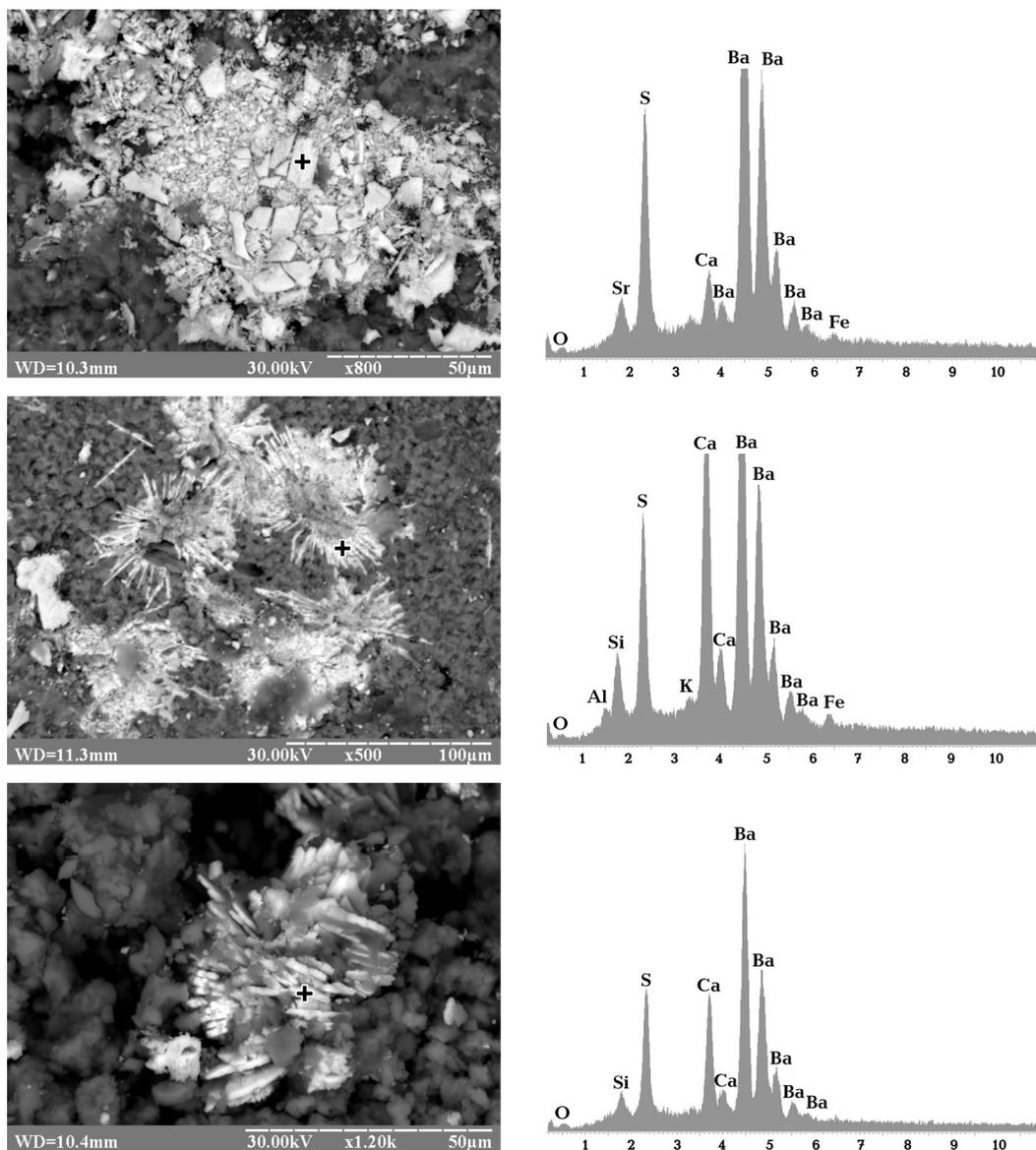


Рис. 14. Барит-карбонатная корка (твердая часть) (грязевый вулкан Двуреченский, прогиб Сорокина, Черное море)

и летучих элементов, изотопные индикаторы воздействия на породы глубинных флюидов) присущи и вторичным коллекторам нефти и газа, независимо от стратиграфического (докембрий – кайнозой) и формационного (терригенные, карбонатные, вулканогенные, черносланцевые, кристаллические породы) диапазона нефтегазоносности [11]. Это в полной мере относится и к продуктивным горизонтам данного месторождения, где коллекторы образовались в результате эндогенного метасоматоза по песчаникам, алевролитам и ритмитам (тонкое переслаивание обломочных и гидрокарбонатных пород) майкопской серии, с которой связано большое количество преимущественно нефтяных месторождений на Северном Кавказе и Пред-

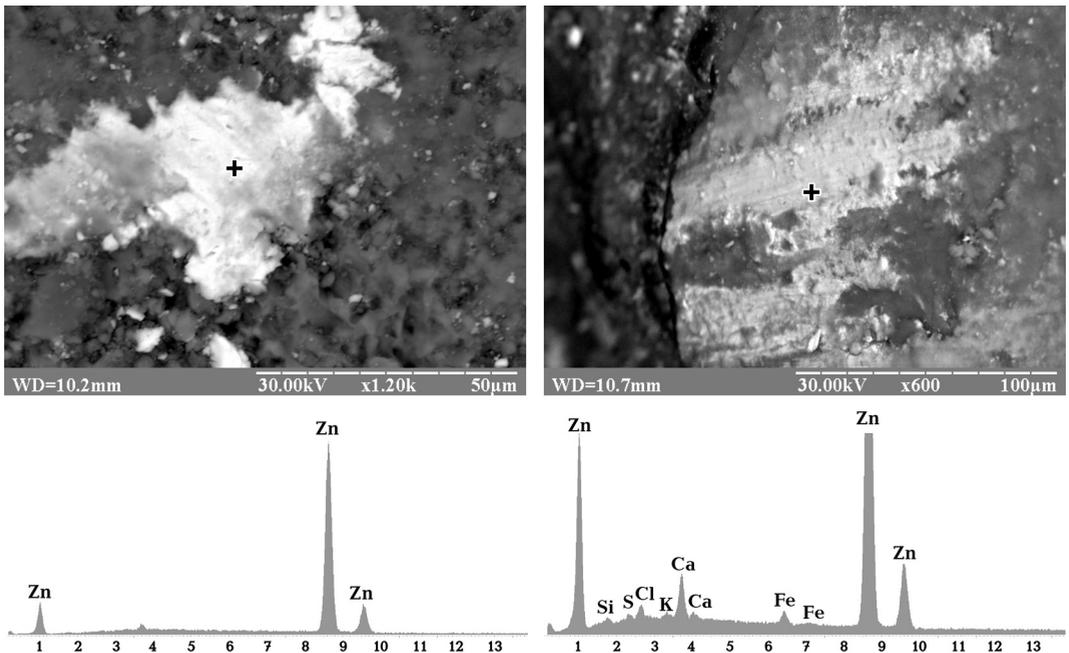


Рис. 15. Самородный цинк в барит-карбонатной корке (твердая часть) (грязевый вулкан Двуреченский, прогиб Сорокина, Черное море)

кавказье, в Крыму и на шельфе. Благодаря известным условиям залегания шельфовые месторождения представляют наиболее благоприятный объект для изучения особенностей минерального состава пород-коллекторов, отра-

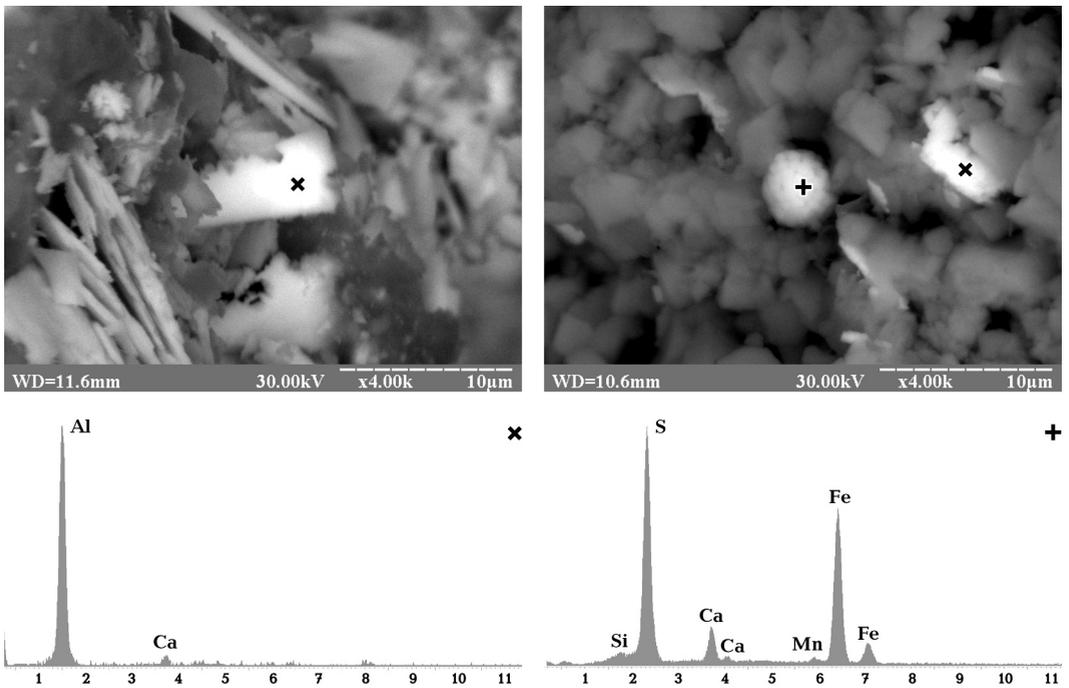


Рис. 16. Самородный алюминий (и фрамбоидальный пирит) в кальцит-арагонитовой корке (рыхлая часть) (грязевый вулкан Двуреченский, прогиб Сорокина, Черное море)



Рис. 17. Минеральный состав коллекторов-метасоматитов, сформированных в результате гипогенно-флюидного преобразования разновозрастных песчаников различного состава (прикерченский шельф, нефтяное месторождение Субботина, скв. 1, 2485–2490,2 м)

жающих участие суперглубинных безводных резко восстановительных флюидов в их формировании.

Вскрытые на поднятии Субботина майкопские отложения представлены мощной (более 1 км, несмотря на значительный предтортонский размыв) флишоидной песчано-алевро-глинистой серо-, темноцветной толщей со специфической биотой и признаками интенсивного метаново-сероводородного заражения майкопского палеобассейна [27]. Нефтегазоносность связана здесь с контуритовыми песчаниками и ритмитовыми турбидитами. Изначальные емкостные и особенно фильтрационные свойства таких отложений очень низки благодаря плохой сортировке, высокому содержанию

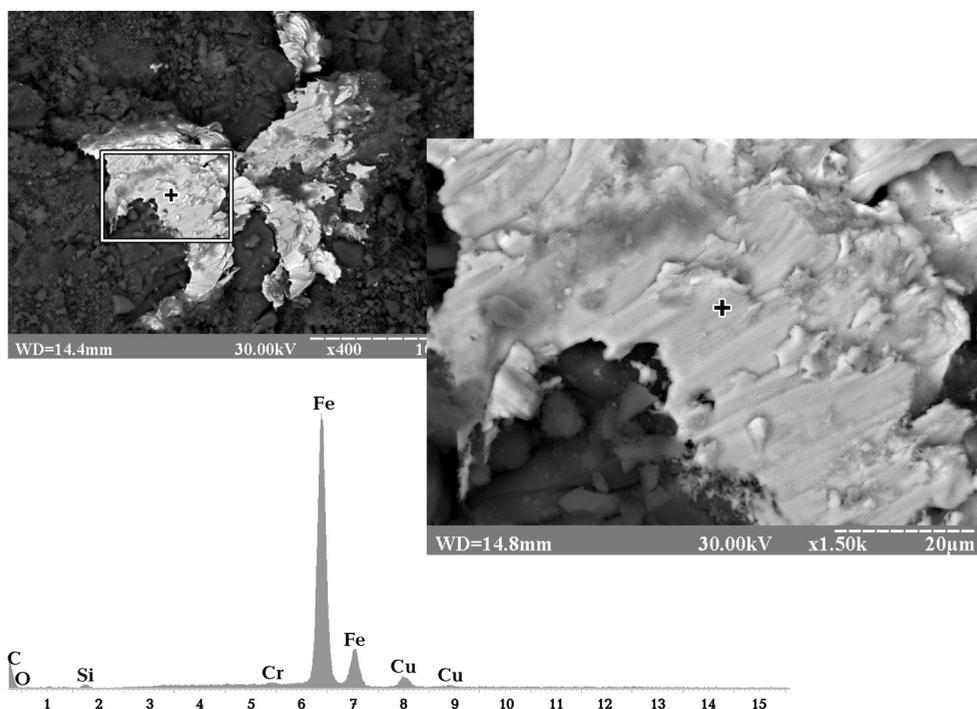


Рис. 18. Самородное железо (с примесью хрома и меди) в песчаном коллекторе-метасоматите (нефтяное месторождение Субботина, скв. 1, 2490,2–2495,8 м)

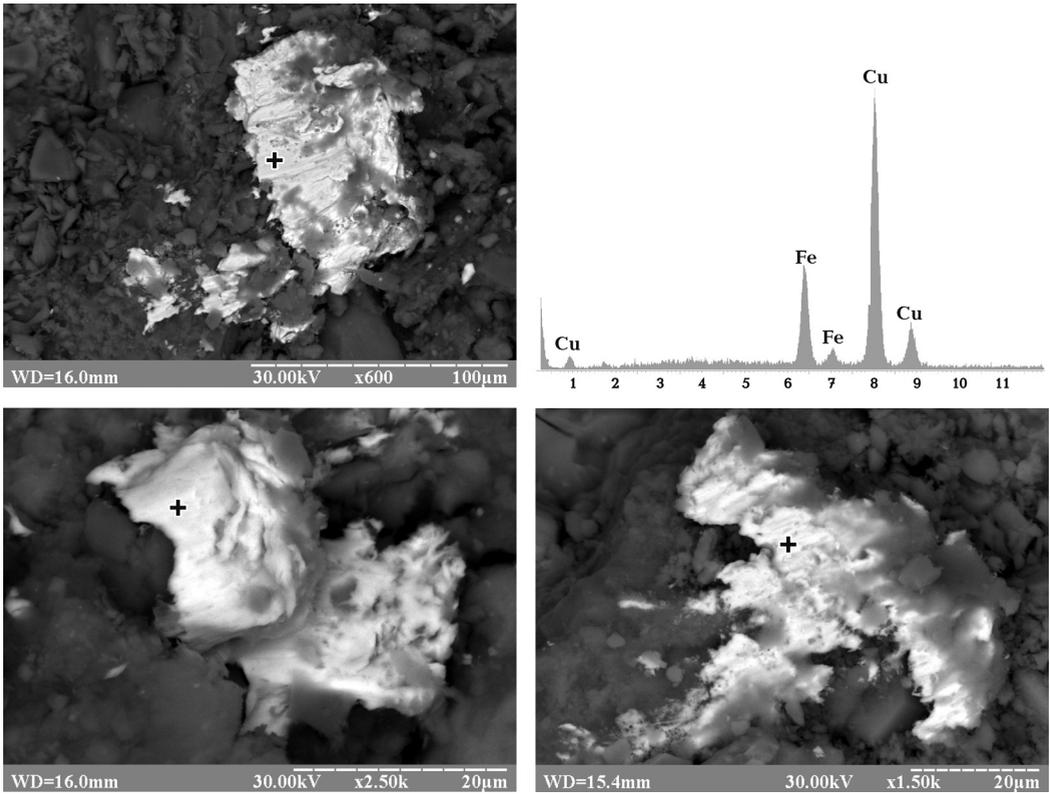


Рис. 19. Самородная медь с примесью железа в песчаном коллекторе-метасоматите (нефтяное месторождение Субботина, скв. 1, 2490,2–2495,8 м)

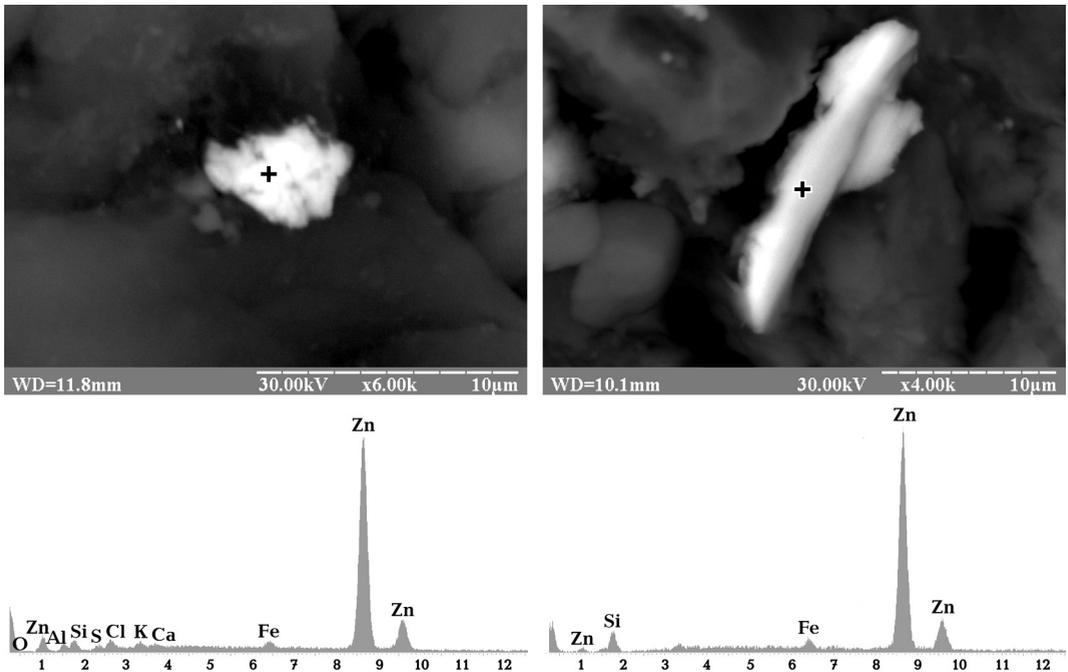


Рис. 20. Самородный цинк в песчаном коллекторе-метасоматите (нефтяное месторождение Субботина, скв. 1, 2490,2–2495,8 м)

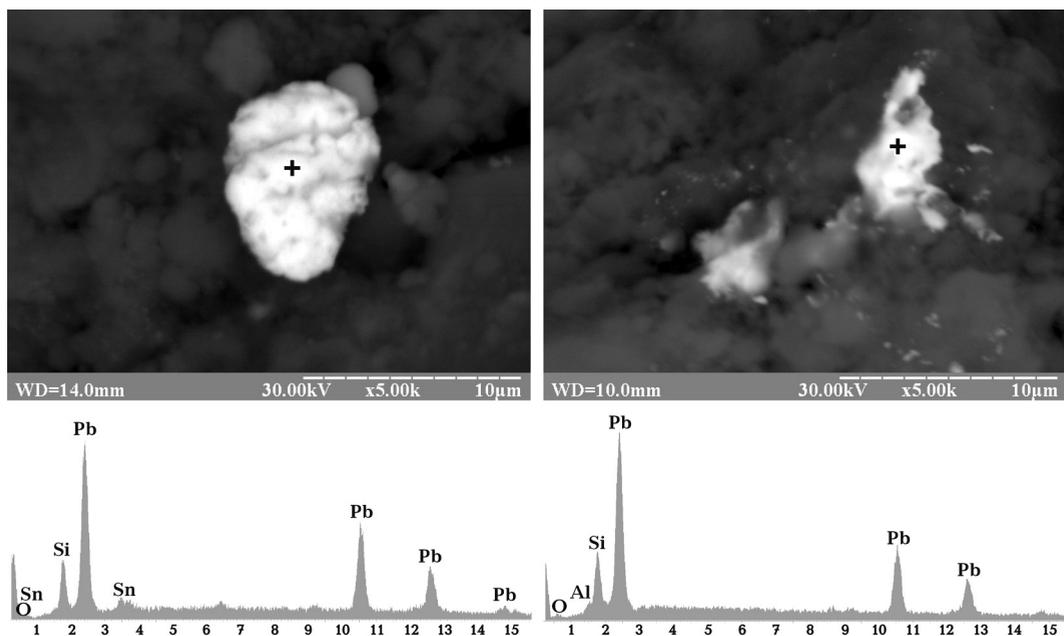


Рис. 21. Самородный свинец (относительно чистый и с примесью олова) в песчаном коллекторе-метасоматите (нефтяное месторождение Субботина, скв. 1, 2490,2–2495,8 м)

глинистого матрикса, интенсивной диагенетической пиритизации и карбонатизации, а также постдиагенетическому уплотнению (майкопские отложения прикерченского шельфа находятся на стадии мезокатагенеза в диапазоне градаций МК₁ – МК₂). Их коллекторские свойства имеют вторич-

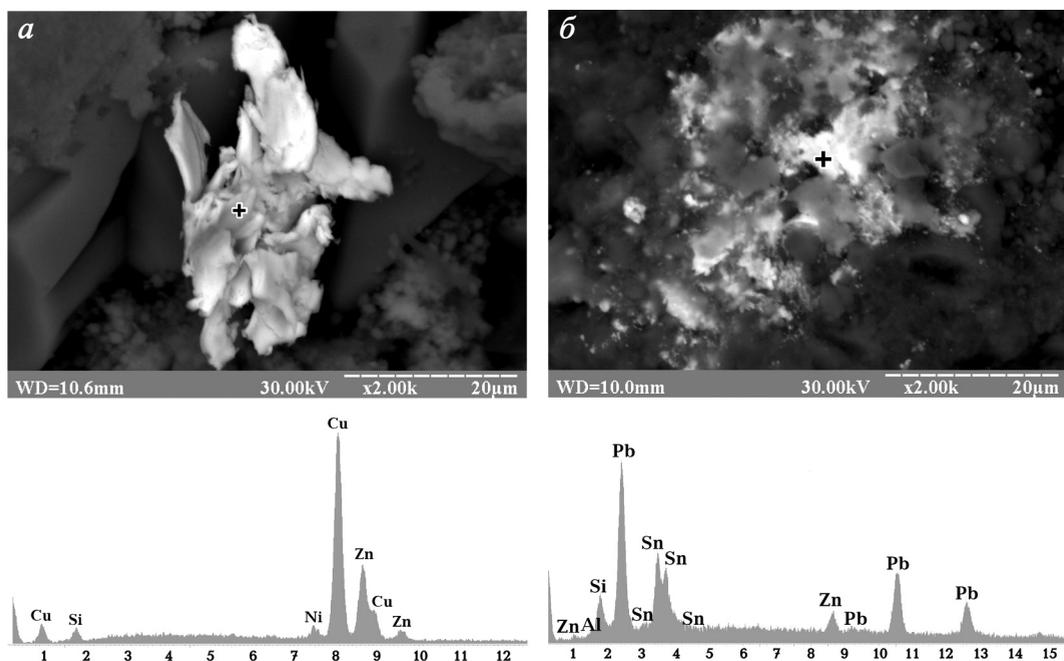


Рис. 22. Самородная цинкистая медь (природная латунь) с примесью никеля (а) и природный сплав свинца и олова (с примесью цинка) (б) в песчаном коллекторе-метасоматите (нефтяное месторождение Субботина, скв. 1, 2490,2–2495,8 м)

ный характер и связаны с метасоматозом, о чем свидетельствует характер аутигенной минерализации (барит, разнообразные фосфаты, цеолиты, триклинный каолинит и др.) и структура порового пространства [28]. Благодаря эндогенному метасоматозу исходные породы преобразованы в полиминеральные агрегаты весьма сложного, термодинамически неравновесного состава (рис. 17). Особый интерес представляет присутствие самородно-металлических фаз, степень сохранности которых гораздо выше, чем в залегающих на глубинах менее 1 км нефтеносных месторождениях Равнинного Крыма и Керченского полуострова.

Самородно-металлические нано- и микровключения, разнообразные по морфологии и химическому составу, пользуются широким распространением в нефтеносных коллекторах майкопской серии месторождения Субботина. Они представлены разнообразными по морфологии частицами самородного железа, меди, цинка и свинца (рис. 18-21). Содержание примесей других металлов в них варьирует в широких пределах. Так, наряду с химически относительно чистым (с содержанием примесей ниже достаточно высокой чувствительности рентгеноспектрального зонда) железом отмечено присутствие железа с повышенным содержанием хрома, никеля и меди. Наряду с чистым цинком, встречаются его частицы с примесью железа, а наряду с чистым свинцом отмечены его частицы с примесью олова (вплоть до соответствующего природного сплава). Широко варьирует содержание различных примесей в самородной меди. Отмечены ее частицы с примесью железа, а также никеля и цинка, вплоть до природной бронзы и латуни (рис. 22, а). Установлено присутствие сплавов свинца и олова (рис. 22, б).

Широким распространением пользуются разнообразные сростки самородных металлов и природных сплавов друг с другом, а также сульфидами и окислами. Последнее особенно характерно для цинка, который встречается в ассоциациях с цинкитом (ZnO) и сфалеритом (ZnS) (рис. 23).

Обсуждение. Изложенные выше результаты исследований, несмотря на их предварительный характер, приобретают особое значение в контексте современных данных о самородных металлах и их природных сплавах, ин-

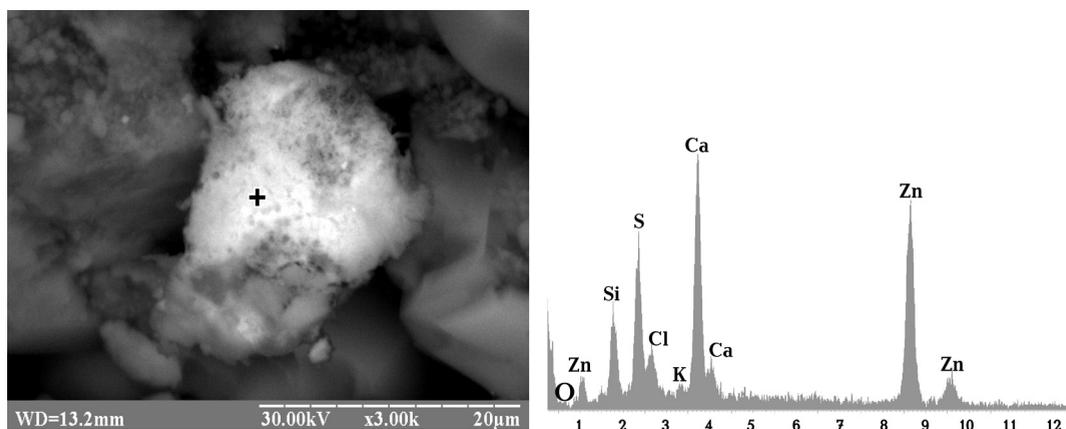


Рис. 23 Зернисто-волокнистый агрегат самородного цинка, сфалерита и цинкита (?) в песчаном коллекторе-метасоматите (нефтяное месторождение Субботина, скв. 1, 2490,2–2495,8 м)

терметаллидах, карбидах, силицидах в различных регионах, включая и некоторые их прежние находки в Крыму.

Прежде всего, проблематичные по своей природе (вполне вероятно присутствие техногенных частиц), но не вызывающие сомнений в достоверности диагностики находки алюминия, свинца (а также продуктов его окисления в виде сурика Pb_3O_4) и висмута в современных аллювиальных и прибрежно-морских отложениях приобретают значение независимого подтверждения реальности присутствия в различных геоформациях Крыма и сопредельных районов целого ряда самородных металлов (железо, медь, цинк, алюминий, олово, сурьма, свинец и др.) и их природных сплавов (латунь, бронза, аварунит, хромферрид и др.), а также карбидов и силицидов.

Разумеется, необходимы дальнейшие исследования указанных минералов с привлечением различных прецизионных методов. На данном же их этапе следует подчеркнуть геоминералогический аспект полученных результатов. Ярko выраженная стохастичность распределения самородных металлов в разнообразных пригожинитах (инъекции ТППВ по трещинам флюидоразрыва, гераклиты как проявления взрывного карбонатитового вулканизма, разнообразные продукты грязевого вулканизма, вторичные коллекторы-метасоматиты нефти и газа) и случайный характер их сростков свидетельствуют о непосредственном участии суперглубинных флюидов в соответствующих типах эндогенных процессов [11]. Особый интерес представляет присутствие в самородном состоянии оксифильных металлов (Al, Zn, Sn и др.), что свидетельствует о крайней неравновесности этих процессов. Это позволяет предположить, что в суперглубинных безводных (в сверхсжатого газовом состоянии) поликомпонентных (C, H, S, Cl, P, Si, различные металлы) флюидах в самородное состояние могут переходить и такие элементы, которые в условиях верхней мантии и земной коры сразу же окисляются. Подтверждением этого, в частности, является присутствие примесей Mg, Na, K в самородном алюминии и цинке [11, 29]. Так, в самородном Al из траппов Сибирской платформы В.В. Ковальским и О.Б. Олейниковым установлено присутствие кристаллов алюмо-магниевого сплава (возможно, интерметаллического соединения Al_3Mg_2) [19].

Вообще говоря, самородное состояние любого элемента в присутствии кислорода, воды, углекислого газа является метастабильным. Однако степень этой метастабильности варьирует в очень широких пределах. Есть основания полагать, что при взаимодействии трансмагматических (в понимании Д.С. Коржинского) высокоэнтальпийных резко восстановительных флюидных потоков с породами литосферы возможно появление в самородном состоянии гораздо более широкого диапазона элементов, включая кремний, щелочноземельные и щелочные металлы [28]. Несмотря на эфемерность их существования, они могут играть важнейшую каталитическую роль в процессе эндогенного минералообразования и органического синтеза. По-видимому, масштабы образования самородных металлов, связанных с трансмагматическими (и трансгидротермальными) флюидными потоками, были гораздо больше, а мы при изучении пород, жильных и прочих минеральных агрегатов (в частности, пригожинитов) имеем дело лишь с реликтами, сохранившимися благодаря оксидной пассивирующей пленке (в частности,

в случае алюминия, цинка, олова) или изоляции внутри минеральных агрегатов. В изучении этих процессов, познание которых имеет первостепенное значение для решения проблем эндогенного рудообразования и нефтидогенеза, Крым и Черное море должны играть роль опытного полигона, благодаря уникальным по интенсивности и разнообразию процессам глубинной дегазации Земли.

Выводы. 1. Предварительные данные в контексте с предшествующими находками свидетельствуют о широком распространении самородных металлов (и их спутников в виде разнообразных природных сплавов, интерметаллидов, карбидов и силицидов, а также фосфидов и нитридов) в продуктах глубинной дегазации Земли в Крыму и сопредельных районах.

2. Установлено присутствие среди минералов Крыма и сопредельных регионов таких самородных металлов, как железо, свинец, цинк, олово, сурьма, серебро, алюминий, разнообразных природных сплавов (латунь, бронза, хромферрид, сплавы Fe и Cu, Sn и Pb), а также карбидов железа и титана, кремния (муассанит).

3. Желательно продолжить изучение самородных минералов в грязе-вулканическом процессе, в частности, выяснить возможность генерирования алмазов и других полиморфов углерода.

4. Черноморский регион и, в частности, Крым могут рассматриваться как полигон для изучения закономерностей процессов глубинной дегазации Земли и их роли в эндогенном рудообразовании и нефтидогенезе.

1. Двойченко П.А. Минералы Крыма: Зап. Крым. о-ва Естествоиспытателей и Любителей Природы, 1914. – Т. 4. – 208 с.
2. Попов С.П. Минералогия Крыма. – М.: Изд-во АН СССР, 1938. – 352 с.
3. Шнюков Е.Ф., Зиборов А.П. Минеральные богатства Черного моря. – К.: ОМГОР НАН Украины, 2004 – С. 70-81.
4. Полканов Ю.А. Минералы Крыма. Симферополь: Изд-во Таврия. – 1989. – 158 с.
5. Байраков В.В., Вишневецкий А.А., Тищенко А.И. Самородный алюминий в терригенных отложениях Крыма // Доп. НАНУ. – 2005. – № 9. – С. 102-106.
6. Шнюков Е.Ф., Лысенко В.И., Кутний В.А. и др. Золото-серебряная и сульфидная минерализация в породах Гераклеийского плато (Крым) // Геология и полез. ископ. Мирового океана. – 2008. – № 2. – С. 68-86.
7. Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Кутний В.А. Генетические особенности марганцеворудной и фосфатной минерализации Баракольской котловины (восточный Горный Крым) // Геол. журнал. – 1993. – №1. – С. 3-9.
8. Кузнецов В.В. К вопросу о физике плюма // Геофиз. журн. – 2008. – Т. 30, № 6. – С. 76-92.
9. Летников Ф.А. Сверхглубинные флюидные системы Земли и проблемы рудогенеза // Геология руд. месторождений. – 2001. – № 4. – С. 291-307.
10. Лукин А.Е. Инъекции глубинного углеводородно-полиминерального вещества в глубоководных породах нефтегазоносных бассейнов: природа, прикладное и гносеологическое значение // Геол. журн. – 2000. – № 2. – С. 7-21.
11. Лукин А.Е. Самородно-металлические микро- и нановключения в формациях нефтегазоносных бассейнов – трассеры суперглубинных флюидов // Геофиз. журн. – 2009. – Т. 31, № 2. – С. 61-92.
12. Лукин А.Е. О происхождении шунгитов // Геол. журн. – 2005. – № 4. – С. 28-47.
13. Лукин А.Е., Лысенко В.И., Лысенко Н.И. и др. О природе гераклитов // Геолог Украины. – 2006. – № 4. – С. 23-39.

14. Лукин А.Е., Алексеев В.А. Пригожиниты – новый генетический тип природных минеральных агрегатов // Дегазация Земли: геофлюиды, нефть и газ. – М.:ГЕОС, 2006. – С. 147-148.
15. Лысенко Н.И., Лысенко В.И. Необычный камень “гераклит” и проблемы дегазации метана в миоцене Крыма // Сборник докладов III международной конференции “Крым-2001”. Геодинамика и нефтегазоносные системы Черноморско-Каспийского региона. – Симферополь, 2001. – С. 76-82.
16. Новгородова М.И., Юсупов Р.Г., Дмитриева М.Т. Хамрабаевит (Ti, V, Fe)C, новый минерал // Записки Всесоюз. Мин. общ. – 1984. – Т. 113, вып. 4. – С. 796-703.
17. Лукин А.Е., Новгородова М.И. О находке силицида железа внеземного происхождения // Докл. АН СССР. – 1994. – Т. 334, № 1. – С. 73-76.
18. Шнюков Е.Ф., Щербаков И.Б., Шнюкова Е.Е. Палеоостровная дуга севера Черного моря. – К., 1997. – 287 с.
19. Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. – М.: Наука, 1983. – 287 с.
20. Шнюков Е.Ф., Науменко П.И., Лебедев Ю.С. и др. Грязевой вулканизм и рудообразование – Киев: Наук. думка, 1971.
21. Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гнатенко Г.И. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманской области. – Киев: Наук. думка, 1986. – 149 с.
22. Авдусин П.П. К петрографии продуктов извержений грязевых вулканов в Крымско-Кавказской геологической провинции // Результаты исследования грязевых вулканов Крымско-Кавказской геологической провинции. – М.: Изд-во АН СССР, 1939. – 151 с.
23. Гаджиев Я.А., Мамедов Ю.Г. О железных и шаровидных образцах с грязевого вулкана острова Булла // Изв. АН АзССР. Сер. наук о Земле. – 1979. – № 2. – С. 105-109.
24. Новгородова М.И., Мамедов Ю.Г. Самородный алюминий из грязевого вулкана острова Булла (Каспийское море) // Геология и полез. ископ. – 1996. – № 4. – С. 339-349.
25. Шнюков Е.Ф., Сокол Э.В., Нигматулина Е.Н. и др. “Огненное извержение” грязевого вулкана Карабетова гора, 2000 г.: сценарий события, продукты извержения, минералогия и петрография плавленых пород // Геология и полез. ископ. Мирового океана. – 2009. – № 4. – С. 53-70.
26. Собилевич А.Л., Горбатиков А.В., Овстюченко А.Н. Глубинное строение вулкана Карабетова Гора / Докл. РАН, т. 422., №4, 2008. – С. 542-546.
27. Гончар А.И., Писанко И.Н., Собисевич Л.Е. и др. Подводный грязевой вулканизм Азово-Черноморского бассейна // Гидроакустический журн. – 2004. – № 1. – С. 70-83.
28. Лукин А.Е. О перспективах нефтегазоносности прикерченского шельфа // Геол. журн. – 2008. – № 2. – С. 7-20.
29. Лукин А.Е. Самородные металлы и карбиды – показатели состава глубинных геосфер // Геол. журн. – 2006. – № 4. – С. 17-46.

Наведено дані про значне поширення в різних геоформаціях Криму і суміжних районів (прикерченський шельф, Таманський півострів та ін.) самородних металів. Вони приурочені до різноманітних природних нерівноважно-полімінеральних агрегатів (пригожинітів), генезис яких пов'язаний із глибинною дегазацією Землі. Особливі інтерес як індикатори участі в літогенезі суперглибинних безводних воднево-вуглеводневих металоносних флюїдів мають оксифільні метали (алюміній, цинк, хром, олово та ін.) та їх сплави. Це істотно змінює уявлення як про мінеральну різноманітність Криму, так і про закономірності рудоносності та нафтогазоносності Азово-Чорноморського регіону.

Some data on wide range of native metals in different geoformations of the Crimea and adjacent regions (Pre-Kerchian shelf, Taman peninsula, etc.). They are connected with diverse natural thermodynamically paradoxical non-equilibrium polymineral associations (prigozhinites) – products of the Earth deep degasation processes. Presence of oxyphile metals (aluminium, zinc, chromium, tin, etc.) and their alloys as indicators of superdeep anhydrous hydrogen-hydrocarbons fluids are of special interest. These data revise our notion both of mineral diversity of the Crimea and ore and naphthide (bitumens, oils, hydrocarbon gases) genetical regularities.

Получено 10.03.2011 г.