DOI: 10.24411/0869-7175-2018-10007

УДК 551.21+552.52 © В.В.Ершов, Ю.А.Перстнева, 2018

Литохимическая характеристика сопочной брекчии грязевых вулканов мира

В.В.ЕРШОВ, Ю.А.ПЕРСТНЕВА (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт морской геологии и геофизики Дальневосточного отделения Российской академии наук (ФГБУН ИМГиГ ДВО РАН); 693022, г. Южно-Сахалинск, ул. Науки, д. 1Б)

Выполнено обобщение и литохимический анализ данных о содержании петрогенных элементов в сопочной брекчии для 51 грязевого вулкана из разных регионов мира. Сопочную брекчию можно схематически представить смесью трёх основных компонентов – кварца, глинистых минералов (монтмориллонит и гидрослюда) и кальцита. Химический состав сопочной брекчии довольно однороден; какие-либо явные региональные отличия практически отсутствуют. Предполагается, что схожесть химического состава обусловлена действием подземных вод и газов в каналах грязевых вулканов. Предложены кларковые значения петрогенных оксидов для сопочной брекчии.

Ключевые слова: грязевой вулкан, сопочная брекчия, петрогенные элементы, геодинамические обстановки, литохимия.

Ершов Валерий Валерьевич Перстнева Юлия Андреевна



v.ershov@imgg.ru yulbox@mail.ru

Lithochemical characterization of the mud breccia of the world's mud volcanoes

V.V.ERSHOV, Yu.A.PERSTNEVA (Institute of Marine Geology and Geophysics FEB RAS)

The paper describes generalization and lithochemical analysis of the data on the content of petrogenic elements in the mud breccia for 51 mud volcanoes from different regions of the world. The mud breccia can be schematically described as combination of three main components: quartz, clay minerals (montmorillonite and hydromica) and calcite. The chemical composition of the mud breccia is homogeneous. It has no explicit regional differences. The authors suggest that the homogeneity of the chemical composition may be caused by the impact of underground waters and gases in the channels of mud volcanoes. The clarke values of petrogenic oxides for mud breccias are proposed. *Key words*: mud volcano, mud breccia, petrogenic elements, geodynamic settings, lithochemistry.

Грязевой вулканизм - это своеобразное геологическое явление, обусловленное флюидодинамическими процессами в глубинных слоях земной коры, в результате которых на поверхность Земли в большом количестве извергаются переработанные осадочные породы, вода и газ. Грязевые вулканы широко распространены на Земле и встречаются как на суше, так и в морских бассейнах. Общее их количество составляет по разным оценкам от 600 [7] до нескольких тысяч [17]. Особенности их пространственного распределения подробно рассмотрены в работах [2, 25, 39]. Показано, что грязевые вулканы развиты в пределах двух планетарных орогенических поясов – Альпийско-Гималайского (Средиземноморского) и Тихоокеанского. Крупнейшими в мире (по количеству вулканов) являются Южно-Каспийская и Керченско-Таманская грязевулканические провинции. Районы развития грязевого вулканизма характеризуются большой мощностью осадочного чехла (10-25 км) и обычно совмещаются с крупными

газонефтяными бассейнами. При этом отмечается, что во всех газонефтяных бассейнах, где развиты грязевые вулканы, нефтесодержащими являются кайнозойские, реже меловые терригенно-глинистые формации [25]. Если же продуктивными являются карбонатные, терригенно-карбонатные и эвапоритовые формации, то грязевой вулканизм отсутствует (например, в пределах Сибирской платформы). В работе [25] указано также, что грязевой вулканизм не проявлен в тех газонефтяных бассейнах, где нефтесодержащими являются древние (палеозойские и докембрийские) толщи. Кроме того, оговаривается, что грязевые вулканы развиты в тех бассейнах, где нефтегазоносные горизонты характеризуются аномально высокими пластовыми давлениями (АВПД).

Несмотря на 200-летнюю историю исследований, многие аспекты грязевого вулканизма остаются не до конца понятными: генезис и механизмы деятельности грязевых вулканов, источники грязевулканического вещества, связь грязевого вулканизма с нефтегазоносностью и региональной геодинамикой. Помимо прочего, грязевой вулканизм является опасным природным явлением, которое необходимо учитывать при хозяйственном освоении территорий.

В настоящее время с точки зрения геохимии наиболее изученной является газовая фаза продуктов грязевулканической деятельности. В работах [33, 34] обобщены данные о химическом и изотопном составе грязевулканических газов из разных регионов мира. Из них, в частности, следует, что основными компонентами грязевулканических газов является метан и углекислый газ. Все остальные компоненты (азот, этан, пропан, бутан и др.) в сумме составляют, как правило, единицы процентов. Водная фаза продуктов грязевого вулканизма изучена в меньшей степени. Однако и здесь уже появляются глобальные обобщения, в частности, для изотопного состава грязевулканических вод [21]. Хуже всего изучена твёрдая фаза продуктов грязевулканической деятельности, которая носит название сопочной брекчии и представляет собой смесь полужидкой глинистой массы с обломками разнотипных осадочных пород, оторванных из различных глубин [29]. Сопочная брекчия считается специфической горной породой, не имеющей аналогов среди отложений, возникающих в результате различных геологических процессов [8]. Исходными для неё являются тектонические брекчии, переработанные в дальнейшем грязевулканическими водами и газами. По стратиграфической привязке твёрдые выбросы, как правило, относят к породам кайнозойского комплекса; только небольшая их часть связана с мезозойскими (юрскими и меловыми) отложениями [7, 29]. Для Южно-Каспийской и Керченско-Таманской грязевулканических провинций общепринято считать, что корни вулканов здесь локализуются в глинистых толщах майкопской серии (олигоцен-нижнемиоценовый возраст).

Выделяют определённый набор условий, который требуется для развития грязевого вулканизма. К их числу относятся: благоприятная тектоническая обстановка (прежде всего диапировые структуры); мощная глинистая толща, способствующая возникновению АВПД газов; система разрывных нарушений, облегчающих прорыв газов сквозь осадочную толщу; водоносные горизонты [8]. В этой схеме подземные газы являются главным движущим фактором грязевулканической деятельности и напрямую определяют её интенсивность. По изотопным и химическим характеристикам газов судят об их генезисе и глубине генерации. Грязевулканические воды тоже являются активным участником процессов грязевого вулканизма, разжижая осадочные породы и повышая тем самым их мобильность. По изотопным и химическим показателям вод судят о физикохимических условиях образования и миграции грязевулканических флюидов. Глинам же здесь отводится довольно пассивная роль своеобразного флюидоупора (покрышки), способствующего аккумуляции газов

и росту пластового давления. Между тем существуют теоретические построения, в которых глинам отводится более серьёзная роль. В работе [26] механизм деятельности грязевых вулканов объясняется через гипотезу о том, что аномально высокие пластовые давления возникают главным образом при фазовом преобразовании глинистых минералов – иллитизации смектита. Этот процесс сопровождается выделением большого количества воды и разуплотнением глин. Перекристаллизация смектита в иллит происходит в температурном интервале 50°–200°С.

Вопросам геохимии сопочной брекчии пока уделяется небольшое внимание. Литературные данные о химическом составе брекчии довольно скудны и практически никак не интерпретируются. Однако постепенно приходит понимание того, что химический состав сопочной брекчии также может нести информацию о режиме деятельности грязевых вулканов. В работе [3] по итогам продолжительного мониторинга показано, что сильные региональные землетрясения сопровождаются активизацией Южно-Сахалинского грязевого вулкана. При этом наряду с изменениями температуры водогрязевой смеси, дебита и химического состава грязевулканических газов происходят также изменения элементного состава (концентрации Fe, Ca, Mg и Mn) брекчии в грифонах. На этом же вулкане, но в иные периоды времени проводили полевые работы и другие исследователи [5, 9, 27]. Они приходят к похожим выводам об изменении элементного состава брекчии при активизации вулкана. Заметим, что в разных грифонах одного и того же вулкана состав брекчии может различаться. В работах [12, 13] по данным кратковременного (двухнедельного) мониторинга, проведённого в сейсмически спокойное время, показано, что в разных грифонах Южно-Сахалинского грязевого вулкана статистически значимо различается содержание в сопочной брекчии таких элементов, как Ca, Fe, Mg, Mn, Al, K, Ti и др. Причины (механизмы) описанных вариаций химического состава сопочной брекчии пока не совсем ясны.

Цель настоящей работы – обобщение и литохимический анализ литературных и авторских данных о содержании петрогенных элементов в сопочной брекчии из разных грязевых вулканов мира. Первые попытки таких обобщений были предприняты авторами в работах [22, 23].

Объекты исследований. В работе используются опубликованные данные силикатного анализа брекчии наземных грязевых вулканов из разных регионов мира (табл. 1): Румынии [4], Пакистана [31], Китая [30, 42], Тайваня [43], Малайзии [32], Ирана [35], Андаманских островов [37] и о. Сахалин [19, 27], а также морского грязевого вулкана Хаакон Мосби, находящегося на дне Норвежского моря [6, 20]. Авторы настоящей публикации используют также результаты химического анализа собственных образцов брекчии, отобранных из грифонов наземных грязевых вулканов о. Сахалин,

Регион	Число вулканов	Число проб			
о. Сахалин	4	36			
Таманский п-ов	18	23			
Керченский п-ов	9	10			
Грузия	4	4			
Китай	3	26			
Тайвань	2	4 24			
Норвежское море	1				
Румыния	2	2			
Пакистан	3	6			
Малайзия	2	12			
Андаманские о-ва	2	15			
Иран	1	3			

1. Общие сведения об анализируемой выборке данных о химическом составе грязевулканической брекчии

2. Общая характеристика гранулометрического состава сопочной брекчии для Крымско-Кавказской области. На основе данных работы [1]

Статистический	Содержание различных размерных фракций, мас.%					
показатель	<0,001 мм	0,01–0,1 мм	0,1–0,25 мм	>0,25 мм		
Среднее значение	81,6	15,8	1,6	1,5		
Стандартное отклонение	12,6	10,5	2,5	2,4		

Таманского п-ова (вулкан Шуго) и Керченского п-ова. Кроме того, используются данные из работы [15], в которой приводится химический состав только для глинистой фракции (<1 мкм) брекчии наземных грязевых вулканов Грузии и Таманского п-ова. В работе [25] выделено несколько морфогенетических типов грязевых вулканов: тип диапировой постройки; тип конусовидной постройки; тип вулканов, образующих полужидкий покров; тип провала грязевулканической постройки. Большинство исследованных вулканов принадлежат ко второму морфологическому типу этой классификации.

Так как в работе [15] отсутствовали сведения о концентрации SiO₂, то его содержание оценивалось по разности – путём вычитания от 100 мас.% суммы концентраций проанализированных петрогенных оксидов и потерь при прокаливании. Последние условно принимались за 10 мас.% по аналогии с грязевым вулканом Шуго, для которого у авторов имеются лабораторные определения этого показателя. Аналогичный приблизительный расчёт выполнялся и для данных из работы [27] в тех случаях, когда не приводились сведения о содержании SiO₂ в брекчии грязевых вулканов о. Сахалин. При этом потери при прокаливании принимались за 7 мас.% по аналогии с известными значениями этого показателя для грязевулканической брекчии рассматриваемого региона. В работе [31] для грязевых вулканов Пакистана отдельно приводятся данные о содержании СаСО, и концентрациях петрогенных оксидов (без CaO) в брекчии, определённых после удаления кальцита. В связи с этим концентрация СаО и потери при прокаливании (СО₂) рассчитывались по СаСО₂, а затем проводился соответствующий пересчёт концентрации всех петрогенных оксидов. Кроме того, в полученной общей выборке данных для одних грязевых вулканов имеются раздельные сведения о содержании двух- и трёхвалентного железа, для других - только о содержании общего железа. Для адекватного сопоставления все эти данные приводились к общему содержанию Fe₂O₂. Заметим также, что образцы брекчии с высоким содержанием карбонатов (CaO >20 мас.%) исключались из анализа как нетипичные известковые разновидности. В полученной выборке данных попалось всего четыре таких образца.

Гранулометрический анализ сопочной брекчии авторы специально не проводили. Однако их опыт работы показал, что проба представлена в основном алевритовыми и пелитовыми фракциями. Такой же вывод можно сделать и на основе данных из работы [1], посвящённой петрографическим исследованиям грязевых вулканов Крымско-Кавказской области. Статистический анализ приведённых там данных о гранулометрическом составе 58 образцов сопочной брекчии показывает, что песчаная фракция составляет всего около 3 мас.% (табл. 2). Соотношение же между пелитами и алевритами очень изменчиво. Об этом свидетельствуют высокие значения стандартных отклонений для этих фракций.

Методы исследований. Анализ собственных образцов брекчии выполнялся методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа (ЦКП), функционирующего на базе Дальневосточного геологического института ДВО РАН (г. Владивосток), а также в Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (г. Черноголовка, Московская область). Для систематизации, анализа и интерпретации данных о химическом составе сопочной брекчии применялся ряд общепринятых методов и подходов, используемых при изучении осадочных пород [16, 18, 28].

Результаты исследований и их обсуждение. Для сравнения содержания петрогенных оксидов в сопочной брекчии были вычислены их средние значения для каждой грязевулканической провинции (табл. 3). Содержания SiO_2 и Al_2O_3 в сопочной брекчии изменяются в довольно узких пределах, коэффициент вариации соответственно составляет 13,5 и 27,6%. Несколько странными кажутся низкие содержания глинозёма в грязевулканической брекчии Таманского п-ова, учитывая, что в работе [15] для анализа бралась пелитовая фракция. Наиболее сильные вариации претерпевают содержания MnO и CaO. Коэффициент вариации

P_2O_5	$\frac{0.020-0.16}{0,13}$	<u>0,086–0,10</u> 0,090	$\frac{0,12-0,17}{0,15}$	Нет данных	<u>0,046–0,55</u> 0,27	$\frac{0,15-0,19}{0,17}$	$\frac{0,12-0,18}{0,15}$	$\frac{0.18-0.20}{0,19}$	$\frac{0.032-0.18}{0.048}$	<u>0,070–0,87</u> 0,14	<u>0,090–0,11</u> 0,10	$\frac{0,11-0,13}{0,12}$
$\mathbf{K}_2\mathbf{O}$	<u>0,57–3,32</u> 2,91	<u>0,72–4,08</u> 1,68	$\frac{1,45-2,54}{2,22}$	$\frac{3,24-5,59}{3,81}$	<u>2,15–3,62</u> 2,44	$\frac{2,78-3,03}{2,90}$	<u>2,10–2,86</u> 2,80	$\frac{2,41-2,43}{2,42}$	<u>2,21–2,75</u> 2,41	$\frac{0,26-3,09}{1,91}$	$\frac{1,59-2,53}{2,32}$	<u>2,07–2,24</u> 2,24
Na_2O	0,89-4,58 2,72	$\frac{0,16-17.5}{3,37}$	$\frac{1,72-3,48}{2,06}$	$\frac{2,69-4,18}{2,95}$	$\frac{1,06-3,30}{1,82}$	$\frac{1.54-1.79}{1.66}$	$\frac{1,80-3,00}{2,24}$	$\frac{3,45-3,96}{3,71}$	$\frac{0,69-1,23}{0,99}$	$\frac{1,08-5,77}{2,50}$	$\frac{1,78-2,21}{1,98}$	<u>2,22–2,96</u> 2,77
CaO	$\frac{0,085-1,82}{0,77}$	0.72-4.08 1,68	$\frac{0,48-4,46}{1,78}$	$\frac{2,63-4,86}{4,11}$	$\frac{0,76-11.5}{1,54}$	$\frac{1,27-1,82}{1,47}$	$\frac{1,26-12,3}{1,9}$	<u>5,24–5,42</u> 5,33	$\frac{7,28-12,3}{11,2}$	$\frac{0,28-12,8}{1,57}$	<u>0,70–1,12</u> 0,91	$\frac{13,5-14,3}{14,1}$
MgO	$\frac{0,48-1,99}{1,64}$	$\frac{0.55-3.37}{2,13}$	$\frac{1,43-2,55}{2,05}$	$\frac{2,84-3,33}{3,01}$	$\frac{1,42-4,64}{2,24}$	$\frac{1,71-2,29}{2,0}$	$\frac{1,22-2,46}{1,94}$	<u>2,48–2,69</u> 2,59	$\frac{1,82-3,40}{2,21}$	$\frac{0,63-8,39}{2,28}$	$\frac{1,78-2,57}{2,46}$	<u>2,23–2,54</u> 2,33
MnO	<u>0,013–3,26</u> 0,039	$\frac{0.013-0.10}{0.050}$	$\frac{0,10-0,17}{0,10}$	<u>0,060–0,084</u> 0,068	$\frac{0,030-0,33}{0,15}$	<u>0,070–0,080</u> 0,075	<u>0,048–0,080</u> 0,072	$\frac{0,20-0,23}{0,22}$	<u>0,017–0,070</u> 0,024	$\frac{0,050-0,21}{0,080}$	<u>0,050–0,080</u> 0,050	<u>0,060–0,070</u> 0,070
${\rm Fe}_2{ m O}_3$	$\frac{1.50-6.70}{5.10}$	$\frac{0.56-5.16}{3,13}$	$\frac{6,05-8,39}{7,51}$	4,70-6,08 5,21	$\frac{3.97-10.5}{7,36}$	<u>5,61–6,86</u> 6,27	<u>2,98–5,77</u> 5,52	$\frac{6,11-6,23}{6,20}$	<u>3,28–6,36</u> 4,04	$\frac{3,20-10,6}{5,47}$	<u>5,57–6,31</u> 6,20	$\frac{3,11-3,47}{3,45}$
Al_2O_3	$\frac{9,7-16.5}{15,7}$	$\frac{1,8-16,1}{8,1}$	$\frac{9,0-17,1}{15,0}$	<u>21,8–25,8</u> 23,3	$\frac{11,7-21,8}{17,8}$	$\frac{14,7-16,9}{16,0}$	$\frac{9,4-15,4}{13,9}$	$\frac{13.0-13.1}{13.05}$	$\frac{11.5-15.0}{13.7}$	$\frac{8,8-17,5}{12,9}$	<u>14,0–18,8</u> 18,5	<u>9,2–9,9</u> 9,6
TiO_2	<u>0,050–0,71</u> 0,60	$\frac{0.23-1.12}{0,64}$	$\frac{0,60-0,91}{0,72}$	<u>0,62–0,73</u> 0,66	$\frac{0,43-0,97}{0,78}$	$\frac{0,80-0,94}{0,88}$	$\frac{0.51-0.86}{0,80}$	$0,80-0,84 \\ 0,82$	$\frac{0.67-0.79}{0.75}$	$\frac{0,50-3,23}{0,73}$	$0.08-0.79 \\ 0.77$	$\underline{0,45-0,50}$ 0,49
SiO_2	<u>60,5–73,8</u> 63,6	<u>58,2–72,7</u> 68,3	<u>49,2–69,0</u> 54,5	<u>43,6–49,1</u> 45,9	$\frac{38.9-64.7}{51.9}$	<u>62,5–68,6</u> 65,7	<u>47,7–76,3</u> 63,4	<u>52,6–52,7</u> 52,7	<u>47,0–55,2</u> 50,0	$\frac{39,3-77,1}{61,8}$	<u>53,6–61,1</u> 54,6	$\frac{40,1-41,6}{41,0}$
Регион	о. Сахалин	Таманский п-ов	Керченский п-ов	Грузия	Китай	Тайвань	Норвежское море	Румыния	Пакистан	Малайзия	Андаманские острова	Иран

3. Содержание петрогенных оксидов (мас. %) в сопочной брекчии грязевых вулканов из разных регионов мира

Примечание. В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – медианное значение.

соответственно составляет 286 и 118%. Причём содержание этих оксидов характеризуется сильной изменчивостью как внутри одного и того же региона, так и между разными регионами. Из полученной выборки данных следует, что имеются определённые региональные различия по содержанию СаО в брекчии. Например, для брекчии грязевых вулканов о. Сахалин и Андаманских островов характерно пониженное содержание СаО. Известно, что степень полиминеральности осадочных пород в большинстве случаев не очень велика, и существует набор нормативных минералов, на основе которого с достаточно высокой точностью можно осуществлять количественно-минеральную интерпретацию химического состава осадочных отложений [24]. CaO в нормативных минералах присутствует в анортите, анкерите, апатите, кальците, доломите, флюорите и гипсе. В работе [11] показано, что в грязевулканической брекчии Керченского п-ова практически весь кальций находится в карбонатных минералах. Учитывая это, можно предположить, что вариации содержания СаО в брекчии грязевых вулканов мира обусловлены главным образом различным содержанием кальцита в брекчии. Отметим, что согласно работе [5], карбонаты в брекчии Южно-Сахалинского и Пугачевского грязевых вулканов являются аутигенными минералами. В работе [14] также говорится о наличии аутигенных карбонатов в брекчии таманских грязевых вулканов. Следовательно, можно предположить, что хотя бы часть карбонатов сопочной брекчии формируется непосредственно в зонах разгрузки грязевулканических флюидов, отражая специфические физико-химические условия в каналах грязевых вулканов.

На вариационных диаграммах видно, что почти все фигуративные точки образуют единое и достаточно компактное поле (рис. 1). Какие-либо обособленные области составов, например, для грязевых вулканов из разных регионов мира здесь не выделяются. Прослеживается слабая тенденция изменения минералогической зрелости, то есть увеличения кварца и уменьшения обломочного материала прочего минерального состава. Обычно считается, что криволинейные тренды на вариационных диаграммах соответствуют трёхкомпонентной смеси [16]. В данном случае достаточно отчётливые криволинейные тренды на диаграммах CaO–SiO₂ и Al₂O₃–SiO₂ позволяют говорить о смеси кварц–глинистые минералы–кальцит.

Для концентраций Fe_2O_3 и K_2O наблюдается положительная корреляционная связь с содержанием Al_2O_3 в брекчии (коээфициент линейной корреляции около 0,7). В нормативных минералах Fe_2O_3 и Al_2O_3 связаны между собой только в иллите и хлорите, а K_2O и Al_2O_3 – только в иллите и ортоклазе. Следовательно, можно предположить, что вариации содержаний Fe_2O_3 и K_2O в сопочной брекчии во многом обусловлены различным содержанием в брекчии глинистых минералов – иллита и хлорита.

Применение системы литохимических модулей при исследовании осадочных пород позволяет более точно проводить их классификацию, реконструировать состав и происхождение [16, 18]. Гидролизатный (ГМ) и алюмокремниевый (АМ) модули указывают на степень химического выветривания пород и позволяют разделять породы, содержащие продукты гидролиза от пород, в которых преобладает кремнезём. Чем выше значения этих модулей, тем более сильное выветривание претерпели исходные породы в областях размыва. Чем меньше их значения, тем выше зрелость осадочных пород. Считается, что для данных модулей типична положительная корреляция, нарушение которой указывает на присутствие чуждых примесей в породе. Видно, что по значениям обсуждаемых модулей сопочная брекчия образует строгий непрерывный ряд от мезомиктовых и полимиктовых кварцевых песчаников до гидролизатных пород (рис. 2). При этом большая часть точек попадает в область глинистых пород, для которых ГМ составляет 0,3-0,5 и АМ - 0,22-0,35.

На величину титанового модуля (ТМ) в осадочных породах влияют содержание титана в материнских породах и динамика среды седиментации, приводящая к разделению тяжёлых титансодержащих минералов и более лёгкого глинистого вещества [28]. Значения ТМ для большинства проб сопочной брекчии находятся в довольно узком диапазоне от 0,030 до 0,065, который типичен для глинистых пород. Для пелитовой фракции грязевулканической брекчии Таманского п-ова характерны повышенные значения ТМ (до 0,14).

Модуль общей нормативной щёлочности (НКМ) позволяет диагностировать примесь вулканогенного материала в осадочных породах. Этот модуль также называют полевошпатовым индикатором. Повышенные значения НКМ могут возникать при увеличении количества полевых шпатов в породе и присутствии малоглинозёмистых силикатов (щелочных амфиболов, железистых гидрослюд), в состав которых обычно входят щёлочи. Как правило, высокие значения данного модуля характерны для пород, содержащих примесь вулканогенного материала основного состава. Большинство проб сопочной брекчии имеют значения НКМ в диапазоне от 0,2 до 0,5, то есть являются нормально- и повышеннощелочными. Исключение составляет пелитовая фракция брекчии таманских грязевых вулканов, для которой значения НКМ зачастую более единицы (гиперщелочные образцы). Значения щелочного модуля (ЩМ) для сопочной брекчии колеблются в широких пределах - главным образом от 0,4 до 1,8. Для пелитовой фракции таманских вулканов значения ЩМ, как правило, много больше единицы. Высокие значения ЩМ характеризуют породу, содержащую натрий в основном в форме плагиоклаза. Следовательно, можно говорить о том, что, по крайней мере, часть рассматриваемых проб сопочной брекчии содержит натровые плагиоклазы.



Рис. 1. Вариационные диаграммы для сопочной брекчии грязевых вулканов из разных регионов мира:

1 — о. Сахалин; 2 — Керченский п-ов; 3 — Китай; 4 — Пакистан; 5 — Норвежское море; 6 — Иран; 7 — Таманский п-ов; 8 — Андаманские о-ва; 9 — Тайвань; 10 — Румыния; 11 — Малайзия; 12 — Грузия

Калиевый модуль (КМ) несёт в себе информацию о распределении калия и алюминия среди породообразующих минералов. Для подавляющего большинства проб сопочной брекчии значения КМ составляют от 0,1 до 0,25, что интерпретируется как преобладание в породах гидрослюды и хлорита.



Рис. 2. Диаграмма зависимости АМ-ГМ для сопочной брекчии грязевых вулканов из разных регионов мира:

A1 – силициты, мономиктовые кварцевые песчаники и кварциты; A2 – слабоглинистые силициты (глинисто-кремнистые сланцы), олигомиктовые кварцевые песчаники и алевролиты; A3 – глинистые силициты (кремнисто-глинистые сланцы), мезомиктовые и полимиктовые кварцевые песчаники и алевролиты; A4 – глинистые породы, некоторые основные граувакки; A5 – гидролизатные глинистые породы, содержащие каолинит или свободные оксиды алюминия, железа и марганца; Б1 – кварцевые песчаники и кремнистые породы; Б2 – «обычные» песчаники; Б3 – глинистые породы; Б4 – породы, испытавшие значительное влияние процессов гидролиза; см. услов. обозн. к рис. 1

С помощью классификационной диаграммы Хиррона [38] для сопочной брекчии были выделены следующие основные литотипы: глинистые сланцы, вакки, литарениты, аркозы (рис. 3). При этом большинство фигуративных точек образует компактное поле в области глинистых сланцев и вакк, в области литаренитов локализуются преимущественно точки для пелитовой фракции таманских грязевых вулканов. Какой-либо явной дифференциации по регионам не наблюдается.

Для систематики глинистых пород используется модульная диаграмма НКМ-ФМ [28], на которой выделено шесть основных полей (рис. 4). Большинство фигуративных точек для сопочной брекчии попадает в поле V (хлорит-монтмориллонит-гидрослюдистые глины) и в поле VI (гидрослюдистые глины с примесью тонкодисперсного полевого шпата). Авторы уже указывали на то, что по одной из гипотез деятельность грязевых вулканов обусловлена катагенетической трансформацией глинистых минералов – иллитизацией смектита [26]. Исходя из этой гипотезы, глинистый материал, выбрасываемый действующими грязевыми вулканами, должен содержать смешанослойные иллит-смектиты как промежуточные формы гидрослюдизации монтмориллонитов. Таким образом, видно, что данные авторов, по крайней мере, не противоречат этой гипотезе.

Для классификации глинистых отложений по минеральному составу используется также диаграмма TM-TiO₂ [16, 18]. Наиболее высокие содержания титана и высокие значения TM характерны для каолинитовых глин, минимальные значения указанных параметров типичны для монтмориллонитовых глин, а гидрослюдистые и гидрослюдисто-хлоритовые глины занимают промежуточное между ними положение. Если каолинитовые глины имеют низкие значения TM, то это связывают с тем, что они являются продуктом кислотного выщелачивания кислых вулканических пеплов. В данном



Рис. 3. Классификационная диаграмма Хиррона для сопочной брекчии грязевых вулканов из разных регионов мира:

см. услов. обозн. к рис. 1

случае большинство фигуративных точек для сопочной брекчии находятся в зонах II (гидрослюдистые глины) и III (монтмориллонитовые глины), где образуют единое плотное облако (рис. 5). Фигуративные точки, отвечающие пелитовой фракции грязевулканической брекчии Таманского п-ова, рассредоточены по диаграмме и не принадлежат ни одной из указанных зон.

Для генетической интерпретации данных о химическом составе сопочной брекчии использовались специальные дискриминантные диаграммы K₂O/Na₂O-SiO₂/Al₂O₂ [40] и SiO₂-K₂O/Na₂O [41], разработанные для реконструкции палеогеодинамических обстановок формирования осадочных отложений. В основе этих диаграмм лежит представление о том, что многократно рециклированные, зрелые терригенные образования, свойственные платформам и пассивным континентальным окраинам, характеризуются преобладанием К₂О над Na₂O и SiO₂ над Al₂O₂. На диаграмме Дж.Мейнарда с соавторами большинство фигуративных точек, отвечающих данным по грязевым вулканам мира, попадают в область составов, сформированных в обстановках активных континентальных окраин, или приближаются к ней (рис. 6, А). При этом, за исключением пелитовой фракции брекчии таманских грязевых вулканов, точки образуют очень компактное облако. На диаграмме Б.Розера и Р.Корша большинство точек сосредоточено в поле океанических островных дуг (см. рис. 6, Б). Группа точек, отвечающих грязевым вулканам Тайваня, а также некоторые точки для грязевых вулканов о. Сахалин, Норвежского моря и Малайзии попадают в поле активных континентальных окраин.

Несмотря на предполагаемую общность геодинамических обстановок бассейнов седиментации грязевулканических провинций (это области активной тектоники), наблюдаемая на диаграммах компактность облака фигуративных точек представляется довольно необычной. В работе [10] проведено тестирование палеогеодинамических диаграмм на примере осадочных образований различного возраста и геодинамической природы из разных регионов России. В результате этого тестирования было установлено, что точки для осадочных пород из одинаковой геодинамической обстановки имеют на диаграммах довольно большой разброс. В данном случае этот разброс существенно меньше.

Известно, что геохимическая специализация осадочных пород определяется составом питающих провинций, особенностями выветривания и транспортировки обломочного материала, составом и динамикой среды в областях осадконакопления, особенностями процессов диагенеза [16, 18]. Считается, что наиболее важный здесь фактор - это химический состав пород питающих провинций (областей сноса), который во многом контролируется геодинамическими обстановками их образования. Близость литохимических характеристик сопочной брекчии из разных регионов мира формально позволяет считать, что анализируемая авторами выборка представлена осадочными породами из единого источника. Однако это трудно себе представить, учитывая географическую удалённость и различные геологические условия регионов проявления грязевого вулканизма. Авторам данной публикации представляется более правдоподобным другое объяснение. Они



Рис. 4. Диаграмма Юдовича-Кетрис для систематики глинистых пород применительно к сопочной брекчии грязевых вулканов из разных регионов мира:

I – породы, в составе которых доминирует каолинит; II – породы с преобладанием монтмориллонита и подчинённым количеством каолинита и гидрослюды; III – породы, в составе которых доминирует хлорит, а в виде примеси присутствуют железистые гидрослюды; IV –породы с преобладанием хлорита и гидрослюды, характерные для глинистых толщ, претерпевших катагенез и ранний метагенез; V – породы, отвечающие трёхкомпонентной смеси хлорит+монтмориллонит+гидрослюда; VI – породы преимущественно гидрослюдистого состава, но содержащие значительную примесь тонкодисперсного полевого шпата; см. услов. обозн. к рис. 1

полагают, что в процессе деятельности грязевых вулканов происходит преобразование исходного грязевулканического вещества. Интенсивное взаимодействие вода-порода-газ, протекающее в грязевулканическом канале, унифицирует химический состав сопочных брекчий из различных регионов. Можно сказать, что в каналах грязевых вулканов происходит своеобразное химическое выветривание (растворение, гидролиз и др.), в результате которого разрушаются горные породы и качественно изменяется их химический состав с образованием новых минералов.

Предложенный авторами механизм унификации состава сопочной брекчии является дискуссионным и должен рассматриваться как первый вариант содержательной интерпретации литохимических данных. Полагаем, что дальнейшие исследования в этой области прояснят многие вопросы. В частности, вопрос о том, как соотносятся между собой химический состав сопочной брекчии и морфологический тип вулкана. По мнению В.Н.Холодова, выделенные морфогенетические типы грязевых вулканов не являются застывшими формами и рассматриваются как определённые стадии развития грязевого вулканизма [25]. Другими словами, один и тот же вулкан может переходить из одного морфологического типа в другой. Может оказаться, что смена морфологического типа влечёт за собой изменения состава брекчии. Тогда в перспективе можно было бы получить литохимические индикаторы различных стадий развития грязевого вулканизма. Ещё один важный вопрос – это связь химического состава грязевулканических газов и брекчии. Здесь есть основания предполагать следующую тенденцию - увеличение СО₂ в грязевулканических газах приводит к уменьшению СаО в брекчии. Например, содержание СО, в грязевых вулканах Грузии составляет в основном 5-10 об.%, Керченско-Таманского региона – 10-20 об.%, о. Сахалин - 25-60 об.% [26, 36]. Содержание CaO в брекчии в этом ряду уменьшается и составляет около 4,1, 1,8 и 0,8 мас.%, соответственно. Вероятно, это связано с тем фактом, что растворимость карбонатов в значительной степени зависит от содержания в воде углекислого газа. Некоторая часть этих растворённых карбонатов затем выпадает в осадок при частичном удалении СО, из раствора, обусловленного декомпрессией при подъёме сопочной брекчии на поверхность, то есть в грязевулканическом канале будут протекать процессы вторичного минералообразования. Это предположение, несомненно, требует дальнейших исследований для его проверки.

В заключение отметим. Выполненное авторами обобщение данных показывает, что по химическому составу сопочная брекчия грязевых вулканов из разных регионов мира довольно однородна. Особенно если исключить из рассмотрения пелитовую фракцию сопочной брекчии Таманского п-ова, которая по непонятным пока причинам обеднена глинозёмом (глинистыми минералами) и тем самым отличается от брекчии из всех других грязевулканических провинций. Определённые



Рис. 5. Диаграмма Юдовича для разделения глинистых отложений применительно к сопочной брекчии грязевых вулканов из разных регионов мира:

I – каолинитовые; Ia – низкомодульные каолинитовые; II – гидрослюдистые; III – монтмориллонитовые; см. услов. обозн. к рис. 1



Рис. 6. Распределение фигуративных точек для сопочной брекчии грязевых вулканов из разных регионов мира на палеогеодинамических диаграммах Дж. Мейнарда с соавторами (А), Б. Розера и Р. Корша (Б):

см. услов. обозн. к рис. 1

различия в составе, безусловно, имеются, но они в основном наблюдаются для брекчии разных грязевых вулканов внутри отдельно взятого региона. Другими словами, какие-либо явно выраженные региональные отличия в содержании породообразующих оксидов для сопочной брекчии практически отсутствуют.

Основными составляющими для брекчии всех грязевых вулканов являются минералы группы кремнезёма и глинистые минералы (преимущественно монтмориллонит и гидрослюда). Для брекчии характерны значительные вариации содержания CaO, которое к тому же коррелирует с потерями при прокаливании (куда, в частности, входит СО₂). Это позволяет говорить о том, что в сопочной брекчии в разных количествах присутствует кальцит. По крайней мере, часть этого кальцита можно отнести к вторичным минералам, образующимся в грязевулканическом канале в процессе разгрузки подземных флюидов. Содержание СаО в брекчии – это, пожалуй, единственный показатель, по которому можно дифференцировать регионы проявления грязевого вулканизма. Данный вопрос требует уточнений, которые могут быть сделаны по мере увеличения объёма литохимических данных.

Близость химического состава сопочной брекчии из разных регионов мира можно объяснить общностью условий и факторов, определяющих протекание процессов грязевого вулканизма. По мнению авторов, основной причиной унификации состава брекчии являются процессы химического разложения горных пород на месте их залегания под действием грязевулканических вод и газов. Указанная однородность химического состава позволяет говорить о кларках сопочной брекчии, которые могут быть полезны для идентификации потухших (погребённых), плохо выраженных в рельефе или малодоступных для визуального распознавания (например, на морском дне) грязевых вулканов. Имеющаяся выборка данных о химическом составе сопочной брекчии пока не очень велика, и для уточнения оценок кларковых значений требуются дальнейшие исследования. Пока можно рекомендовать следующие ориентировочные кларки петрогенных оксидов (в мас.%): SiO₂ - 60,5, TiO₂ - 0,71, Al₂O₃ - 15,6, Fe₂O₃ - 5,65, MnO -0,069, MgO - 1,95, CaO - 1,43, Na₂O - 2,24, K₂O - 2,65 и Р₂О₅ - 0,14. За кларки авторы приняли медианные значения по анализируемой выборке данных, исключая пелитовую фракцию сопочной брекчии таманских вулканов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 15-05-01768 и 18-35-00177).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Авдусин П.П.* Грязевые вулканы Крымско-Кавказской геологической провинции. Петрографические исследо-

вания. – Л: Изд-во Академии наук СССР, 1948.

- 2. *Атлас* грязевых вулканов мира / Ад.А.Алиев, И.С.Гулиев, Ф.Г.Дадашев, Р.Р.Рахманов. Баку: Nafta-Press, 2015.
- Вариации параметров грязевулканической деятельности и их связь с сейсмичностью юга острова Сахалин / В.В.Ершов, Р.Б.Шакиров, О.А.Мельников, А.В.Копанина // Региональная геология и металлогения. 2010. № 42. С. 49–57.
- Газовый вулканизм в Румынии. Статья вторая. К минералогии грязевых вулканов Пыкле Мари и Пыкле Мичи / Е.Ф.Шнюков, Н.С.Панин, К.Дину и др. // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2008. С. 29–39.
- Геохимические и минералогические особенности грязевых вулканов о. Сахалин / А.В.Сорочинская, Р.Б.Шакиров, А.И.Обжиров и др. // Вестник ДВО РАН. 2008. № 4. С. 58–65.
- *Геохимические* особенности газоносных (СН₄) отложений подводного грязевого вулкана в Норвежском море / А.Ю.Леин, П.Вогт, К.Крейн и др. // Геохимия. 1998. № 3. С. 230–249.
- Грязевой вулканизм Советского Союза и его связь с нефтегазоносностью / А.А.Якубов, Б.В.Григорьянц, Ад.А.Алиев и др. – Баку: Изд-во «Элм», 1980.
- Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона / Е.Ф.Шнюков, В.М.Шереметьев, Н.А.Маслаков и др. – Краснодар: Кубань-геология, 2006.
- Динамика процессов дефлюидизации Центрально-Сахалинского глубинного разлома при сейсмической активизации (по результатам мониторинга Южно-Сахалинского грязевого вулкана в июле–августе 2001 г.) / А.С.Астахов, К.Ф.Сергеев, О.А.Мельников и др. // Доклады РАН. 2002. Т. 386. № 2. С. 223–228.
- Дискриминантные палеогеодинамические диаграммы для терригенных пород: опыт сопоставления / А.В.Маслов, В.Н.Подковыров, Г.А.Мизенс и др. // Геохимия. 2016. № 7. С. 579–595.
- Ершов В.В., Левин Б.В. Новые данные о вещественном составе продуктов деятельности грязевых вулканов Керченского полуострова // Доклады РАН. 2016. Т. 471. № 1. С. 82–86.
- Ершов В.В., Олесик С.М. Исследования элементного состава сопочной брекчии из грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана // Вестник ДВО РАН. 2014. № 4. С. 39–46.
- Ершов В.В., Олесик С.М. Элементный состав сопочной брекчии из грифонов Южно-Сахалинского грязевого вулкана // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2013. Отдельный выпуск № 3. Нефть и газ. С. 71–84.
- Изотопный и химический состав грязевулканических газов Таманского полуострова и проблема их генезиса / О.Е.Киквадзе, В.Ю.Лаврушин, Б.Г.Покровский, Б.Г.Поляк // Литология и полезные ископаемые. 2014. № 6. С. 525–538.
- 15. Изотопы бора и формирование грязевулканических флюидов Тамани (Россия) и Кахетии (Грузия) / В.Ю.Лаврушин, А.Kopf, A.Deyhle, М.И.Степанец // Литология и полезные ископаемые. 2003. № 2. С. 147–182.
- Интерпретация геохимических данных / Под ред. Е.В.Склярова. – М: Интермет Инжиниринг, 2001.
- 17. Лимонов А.Ф. Грязевые вулканы // Соросовский образовательный журнал. 2004. № 1. С. 63–69.

- Маслов А.В. Осадочные породы: методы изучения и интерпретации полученных данных. – Екатеринбург: УГГУ, 2005.
- Мельников О.А., Ильев А.Я. О новых проявлениях грязевого вулканизма на Сахалине // Тихоокеанская геология. 1989. № 3. С. 42–49.
- Метан как источник органического вещества и углекислоты карбонатов на холодном сипе в Норвежском море / А.Ю.Леин, Н.В.Пименов, А.С. Саввичев и др. // Геохимия. 2000. № 3. С. 268–281.
- Никитенко О.А., Ершов В.В. Глобальные закономерности формирования изотопного состава (δ¹⁸O, δD) грязевулканических вод // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2017. № 2. С.49–60.
- 22. Перстнева Ю.А. Брекчия грязевых вулканов как объект литохимических исследований // Геология в развивающемся мире: сборник научных трудов (по материалам IX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Пермь, 4–7 апреля 2016 г.) – Пермь: ПГНИУ, 2016. С. 156–159.
- Перстнева Ю.А. Литохимические характеристики твердых выбросов грязевых вулканов // Природные катастрофы: изучение, мониторинг, прогноз: VI Сахалинская молодежная научная школа, Южно-Сахалинск, 3–8 октября 2016 г.: сборник материалов. – Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН, 2016. С. 265–268.
- 24. Розен О.М., Аббясов А.А. Количественный минеральный состав осадочных пород: расчет по петрохимическим данным, анализ достоверности результатов (компьютерная программа MINLITH) // Литология и полезные ископаемые. 2003. № 3. С. 299–312.
- 25. Холодов В.Н. Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис. Сообщение 1. Грязевулканические провинции и морфология грязевых вулканов // Литология и полезные ископаемые. 2002. № 3. С. 227–241.
- 26. Холодов В.Н. Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис. Сообщение 2. Геолого-геохимические особенности и модель формирования // Литология и полезные ископаемые. 2002. № 4. С. 339–358.
- Элементы-примеси в современной сопочной брекчии грязевых вулканов о. Сахалин / А.В.Сорочинская, Р.Б.Шакиров, А.Л.Веникова, Н.Л.Пестрикова // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2015. № 1. С. 19–30.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. С-Пб.: Наука, 2000.
- Якубов А.А., Алиев Ад.А. Грязевые вулканы. М.: Знание, 1978.
- 30. *A geochemical* study on mud volcanoes in the Junggar Basin, China / R.Nakada, Y.Takahashi, U.Tsunogai et al. // Applied

Geochemistry. 2011. Vol. 26. P. 1065-1076.

- Active mud volcanoes on- and offshore eastern Makran, Pakistan / G.Delisle, U. von Rad, H.Andruleit et al. // International Journal of Earth Sciences. 2002. Vol. 91. P. 93–110.
- Baba M., Mohd H.A., Sanudin H.T. Geokimia volkano lumpur Pulau-Pulau Penyu, Sandakan Sabah // Bulletin of the Geological Society of Malaysia. 2010. Vol. 56. P. 67–73.
- Etiope G., Feyzullayev A., Baciu C.L. Terrestrial methane seeps and mud volcanoes: A global perspective of gas origin // Marine and Petroleum Geology. 2009. Vol. 26. P. 333–344.
- Evidence of subsurface anaerobic biodegradation of hydrocarbons and potential secondary methanogenesis in terrestrial mud volcanoes / G.Etiope, A.Feyzullayev, A.V.Milkov et al. // Marine and Petroleum Geology. 2009. Vol. 26. P. 1692–1703.
- Fotoohi S., Negaresh H. Investigating morphological characteristics and chemical composition of Naftlige mud volcano in Golestan province, eastern part of the Caspian sea // Geografiska Annaler. Series A: Physical Geography. 2016. Vol. 98. P. 207–219.
- Gases from mud volcanoes of western and central Caucasus / O.Kikvadze, V.Lavrushin, B.Pokrovskii, B.Polyak // Geofluids. 2010. Vol. 10. P. 486–496.
- Geochemical evidence for provenance, tectonic settings and presence of gas hydrate in mud volcano sediments of Andaman Islands / A.Vignesh, N.Ramanujam, Q.Rasool, K.B.Swapan // Oil and Gas Research. 2016. Vol. 2. P. 1–13.
- Herron M.M. Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data // Journal of Sedimentary Petrology. 1988. Vol. 58. P. 820–829.
- Kopf A.J. Significance of mud volcanism // Reviews of Geophysics. 2002. Vol. 40. P. 1–52.
- Maynard J.B., Valloni R., Yu H.S. Composition of modern deep-sea sands from arc-related basin // Geological Society London Special Publications. 1982. Vol. 10. P. 551–561.
- Roser B.P., Korsch R.J. Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO₂ content and K₂O/Na₂O ratio // The Journal of Geology. 1986. Vol. 94. P. 635–650.
- 42. *Sedimentary* and Geochemical Signatures of Mud Volcanoes in the Southern Margin of the Junggar Basin, Northwestern China / Z.Wan, Q.Shi, Y.Yuan et al. // Journal of Earth Science. 2015. DOI: 10.1007/s12583-015-0660-6.
- The geochemical characteristics of the mud liquids in the Wushanting and Hsiaokunshui Mud Volcano region in southern Taiwan: Implications of humic substances for binding and mobilization of arsenic / C.-C.Liu, J.P.Maity, J.-S.Jean et al. // Journal of Geochemical Exploration. 2013. Vol. 128. P. 62–71.