

УДК 551.311.8
DOI: 10.7868/S25000640220104

ФАЗОВЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ СОПОЧНОЙ БРЕКЧИИ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМАЛЬНОГО МЕТАМОРФИЗМА

© 2022 г. М.А. Матвеев¹, Н.А. Афиногенова²,
Д.Е. Белобородов¹, М.А. Краснова^{1,3}, Н.А. Егоров¹

Аннотация. Сопочная брекчия вызывает большой интерес как с точки зрения выяснения генезиса, механизма работы структур грязевого вулканизма, так и с точки зрения потенциально перспективного сырья на керамзит. Изучен минеральный состав сопочной брекчии грязевых вулканов Керченско-Таманской грязевулканической области при помощи ультразвукового метода, петрографического анализа шлифов и рентгенодифракционного метода исследования фазового минерального состава, а также посредством наблюдения за изменением скоростей упругих волн в пластичных породах и осадках в процессе нагрева. Примененный комплексный подход позволил получить качественные и количественные данные, раскрывающие процесс изменения глинистого вещества. Ультразвуковые исследования дали возможность наблюдать изменения характеристик упругих волн при нагревании. Рентгенодифракционный анализ позволил изучить минеральные ассоциации и фазовые изменения вещества при нагреве. Описание шлифов дало возможность визуализировать переходные стадии, изучить литологический и минеральный состав.

Изменение глинистого вещества (сопочной брекчии) происходит в несколько стадий – температурных интервалов. Комплексное изучение микроструктуры глинистых пород (рентгенодифракционный анализ и петрографическое описание шлифов) позволило связать температурные интервалы с изменениями микроструктуры, минерального состава породы и скоростями упругих колебаний.

Ключевые слова: сопочная брекчия, грязевой вулканизм, термальный метаморфизм, ультразвуковое прозвучивание, рентгенофазовый анализ, Керченско-Таманская грязевулканическая область.

PHASE TRANSFORMATIONS OF MUD BRECCIA MINERALS DURING THERMAL METAMORPHISM

M.A. Matveev¹, N.A. Afinogenova²,
D.E. Beloborodov¹, M.A. Krasnova^{1,3}, N.A. Egorov¹

Abstract. Mud breccia is of great interest both from the point of view of explaining the genesis and mechanism of operation of the structures of mud volcanism, and from the point of view of a potentially promising raw material for expanded clay and other building materials. The article is devoted to the study of the mineral composition of the volcanic mud breccia from the Kerch-Taman mud volcanic region by means of four methods: the ultrasonic method; an approach to studying changes in the velocities of elastic waves in plastic rocks and sediments under heating; petrographic analysis of thin sections; and an X-ray diffraction method for studying the phase mineral composition. The applied integrated approach made it possible to obtain

¹ Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта Российской академии наук (Schmidt Institute of Physics of the Earth of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation), Российская Федерация, 123242, г. Москва, ул. Большая Грузинская, 10, стр. 1, e-mail: mma@ifz.ru

² Геофизическая обсерватория «Борок» – филиал Института физики Земли им. О.Ю. Шмидта Российской академии наук (Borok Geophysical Observatory of the Schmidt Institute of Physics of the Earth of the Russian Academy of Sciences, Yaroslavl Region, Russian Federation), Российская Федерация, 152742, Ярославская обл., Некоузский р-н, пос. Борок, 142

³ Московский физико-технический институт (Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow Region, Russian Federation), Российская Федерация, 141701, Московская обл., г. Долгопрудный, пер. Институтский, 9

qualitative and quantitative data that reveal the process of changing clay matter. Ultrasonic studies made it possible to observe changes in the characteristics of elastic waves when heated. X-ray diffraction analysis made it possible to study mineral associations and phase changes in a substance upon heating. The description of the thin sections made it possible to visualize the transitional stages, to study the lithological and mineral composition. It has been established that the change of clay matter (mud breccia) occurs in several stages – temperature intervals. A comprehensive study of the microstructure of clay rocks (X-ray diffraction analysis and petrographic description of thin sections) made it possible to associate temperature intervals with changes in the microstructure, mineral composition of the rock, and rates of elastic vibrations.

Keywords: mud breccia, mud volcanism, thermal metamorphism, ultrasonic sounding, X-ray phase analysis, Kerch-Taman mud volcanic region.

ВВЕДЕНИЕ

Нормальные условия метаморфизма горных пород предполагают обязательное влияние фактора давления. Однако существуют условия, при которых преобразование горных пород происходит при давлении, характерном для поверхности земли, при воздействии высоких температур, например при горении газов. Такой тип преобразований принято называть термальным метаморфизмом. Механизм изменения горных пород при термальном метаморфизме весьма слабо изучен.

Изучение процесса термального метаморфизма, происходящего в естественных условиях, неосуществимо. Данный процесс развивается при контактовом метаморфизме, где параметр давления, как правило, не играет ведущей роли.

Сопочная брекчия вызывает большой интерес как с точки зрения выяснения генезиса, механизма работы структур грязевого вулканизма, так и с точки зрения потенциально перспективного сырья на керамзит. В 2001 г. В.Н. Холодов [1], а позднее, в 2006 г., Е.Ф. Шнюков и др. [2] проводили исследования грязевых вулканов, в частности вулканов Керченско-Таманской области. Основной упор был сделан на геологическое изучение вулканов без экспериментального моделирования процессов преобразования субстрата при изменении термодинамических параметров. Целью исследования в данной статье было изучение изменений сопочной брекчии при лабораторном моделировании термического воздействия на разных температурных стадиях. Задачи исследования включали проведение крупномасштабных изучений сопочной брекчии ряда грязевых вулканов Керченско-Таманской области при помощи геологического картирования, а также рентгенодифракционного и петрографического анализов отобранных образцов. Сопочная брекчия является основным продуктом грязевого вулка-

низма – современного геологического процесса, развитого повсеместно на Земле, преимущественно в зоне Средиземноморского складчатого пояса. Современные грязевые вулканы формируют поля излившейся сопочной брекчии. Изучение свойств этой уникальной породы в процессе термальных преобразований является особенно актуальной задачей, так как ранее подобные исследования не проводились.

Сопочную брекчию – основной продукт работы грязевых вулканов – изучают, привлекая минералогические, геохимические и петрологические инструменты исследований. Запасы сопочной брекчии составляют только на территории Керченского полуострова около 35 млрд т [2]. В данной работе изучены состояния вещества при изменении температурного режима при давлении, характерном для поверхности земли. Такой режим типичен для специфического случая контактового метаморфизма – термального метаморфизма. При самовозгорании газа, как правило, метана, при извержении сопочная брекчия практически моментально нагревается до высоких температур (свыше 1000 °С), что приводит к существенному преобразованию минерального состава породы.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Изучен ряд действующих грязевых вулканов Керченско-Таманской области в 2017–2020 гг. (рис. 1) и отобрана коллекция полужидких и сыпучих проб сопочной брекчии – от 3 до 5 образцов с каждого грязевого вулкана на ультразвуковое прозвучивание и по одному образцу на шлифы и рентгенофазовый анализ (РФА).

Применен новый, разработанный авторами, подход к изучению изменений скоростей упругих волн в пластичных породах и осадках в процессе нагрева [3]. Для измерений были сделаны образцы

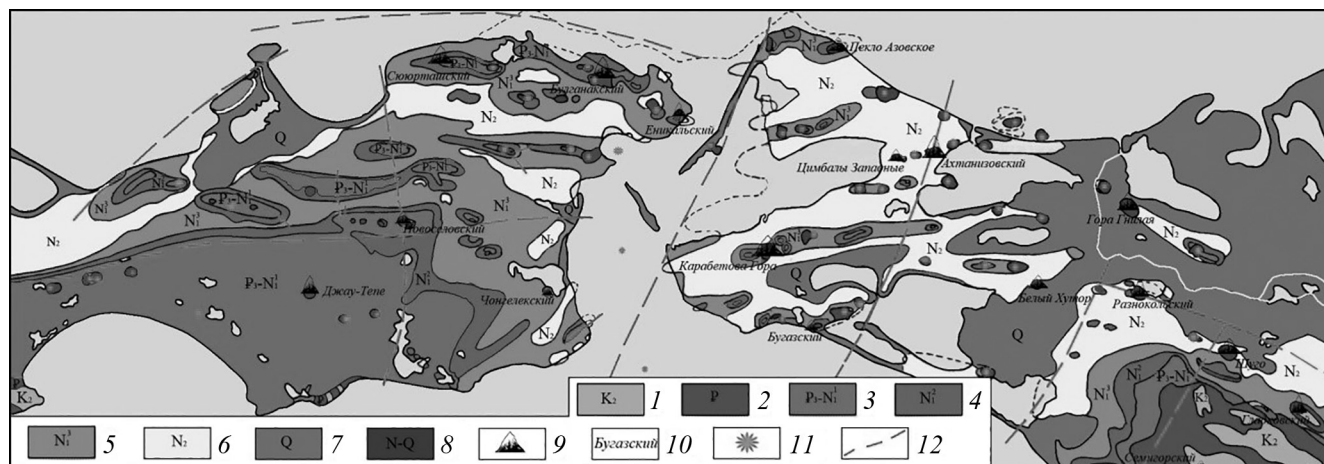


Рис. 1. Геологическая схема строения Керченско-Таманской области (по [2] с изменениями). Отложения: 1 – верхнего мела горных сооружений Горного Крыма и Большого Кавказа; 2 – палеогена Горного Крыма; 3 – майкопской серии; 4 – среднего миоцена; 5 – верхнего миоцена; 6 – плиоцена; 7 – четвертичные; 8 – сопочных брекчий. Грязевые вулканы: 9 – изученные в рамках исследования; 10 – названия; 11 – прочие. 12 – разрывные нарушения.

Fig. 1. Geological scheme of the structure of the Kerch-Taman region (according to [2] with changes). Sediments: 1 – Upper Cretaceous mountain structures of the Mountainous Crimea and the Greater Caucasus; 2 – Paleogene of the Mountainous Crimea; 3 – Maikop series; 4 – Middle Miocene; 5 – Upper Miocene; 6 – Pliocene; 7 – Quaternary; 8 – mud breccias. Mud volcanoes: 9 – studied in the framework of the study; 10 – titles; 11 – others. 12 – faults.

стандартной цилиндрической формы, которые готовились двумя различными способами. В первом случае сохранялся фракционный состав породы, во втором – дегидратированная порода измельчалась в однородную по размерам частиц структуру и затем снова насыщалась дистиллированной водой, в результате чего исключалось влияние неоднородности размеров частиц в навеске сопочной брекчии на ее акустические характеристики. Для каждого грязевого вулкана обоими способами изготавливали серию экземпляров. Образцы сопочной брекчии многократно прогревали до определенной температуры с помощью муфельной печи и выдерживали в течение нескольких часов, затем остужали до комнатной температуры. После полного остывания образца проводили ультразвуковое прозвучивание, измеряли размеры и массу образца с точностью до 0,01 г. При каждом следующем прогреве температуру увеличивали на 50 °С. После прогрева до 450, 650, 1000 и 1100 °С, соответствующих минеральным преобразованиям, часть образцов отбирали на шлифы и РФА. В работе использовали датчики продольных волн частотой 1 МГц.

Диагностика минерального состава осуществлена рентгенодифракционным методом в геометрии «на просвет» при помощи рентгеновского дифрактометра STOE (Геофизическая обсерватория «Борок» – филиал Института физики Земли им. О.Ю. Шмидта Российской академии наук). Рабочий режим – 40 кВ-30 мА, кобальтовое из-

лучение, детектор linear PSD, монохроматор Ge, тип съемки 2Theta: Omega, диапазон измерений 3–100° 2θ, шаг по углу сканирования 0,02° 2θ. Рентгенофазовый анализ дифрактограмм минеральных порошкообразных навесок сопочной брекчии осуществлялся методом сопоставления экспериментальных и эталонных спектров из базы данных PDF-2 в программном пакете Crystal Impact Match; содержание (масс. %) минеральной составляющей определяли с помощью метода Ритвельда в программном пакете Crystal Impact Match; процент аморфной фазы установлен методом Ритвельда при сравнении с произвольными эталонами, близкими по параметрам к аморфной фазе. Осуществлены петрографическое изучение и описание минерального и литологического состава в шлифах, акусти-

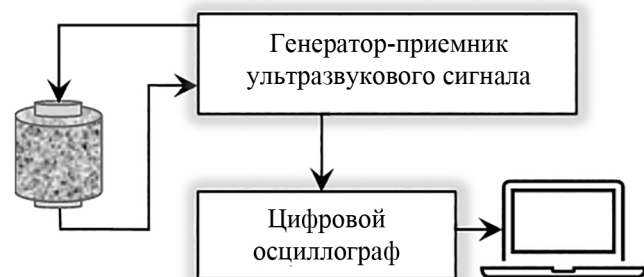


Рис. 2. Схема установки для измерения скоростей упругих волн в унифицированных образцах горной породы.
Fig. 2. Block diagram of a setup for measuring the velocities of elastic waves in unified rock samples.

ческие исследования горных пород в ультразвуковом частотном диапазоне.

Держатель образца рентгеновского дифрактометра фирмы STOE, работающего при комнатной температуре в стационарном режиме «на просвет», представляет из себя металлическую шайбу, в которую помещен тончайшим слоем определяемый порошкообразный материал между двумя пленками, которые абсолютно не влияют на дифрактограмму исследуемых образцов. Применяется схема ультразвукового прозвучивания, нацеленная на использование прямых проходящих волн при расположении излучающего и принимающего датчиков

(преобразователей) на противоположных торцах образца.

Через образец горной породы излучающим датчиком непрерывно посылаются упругие импульсы, которые регистрируются датчиком-приемником. Сигнал с датчика-регистратора подается на вход приемного усилителя и перенаправляется на вход цифрового осциллографа [4] (рис. 2).

Полученные волновые формы с помощью осциллографа преобразуются в цифровую форму и сохраняются на жестком диске управляющего компьютера. Начало регистрации волновой формы синхронизировано с началом импульсного сигнала

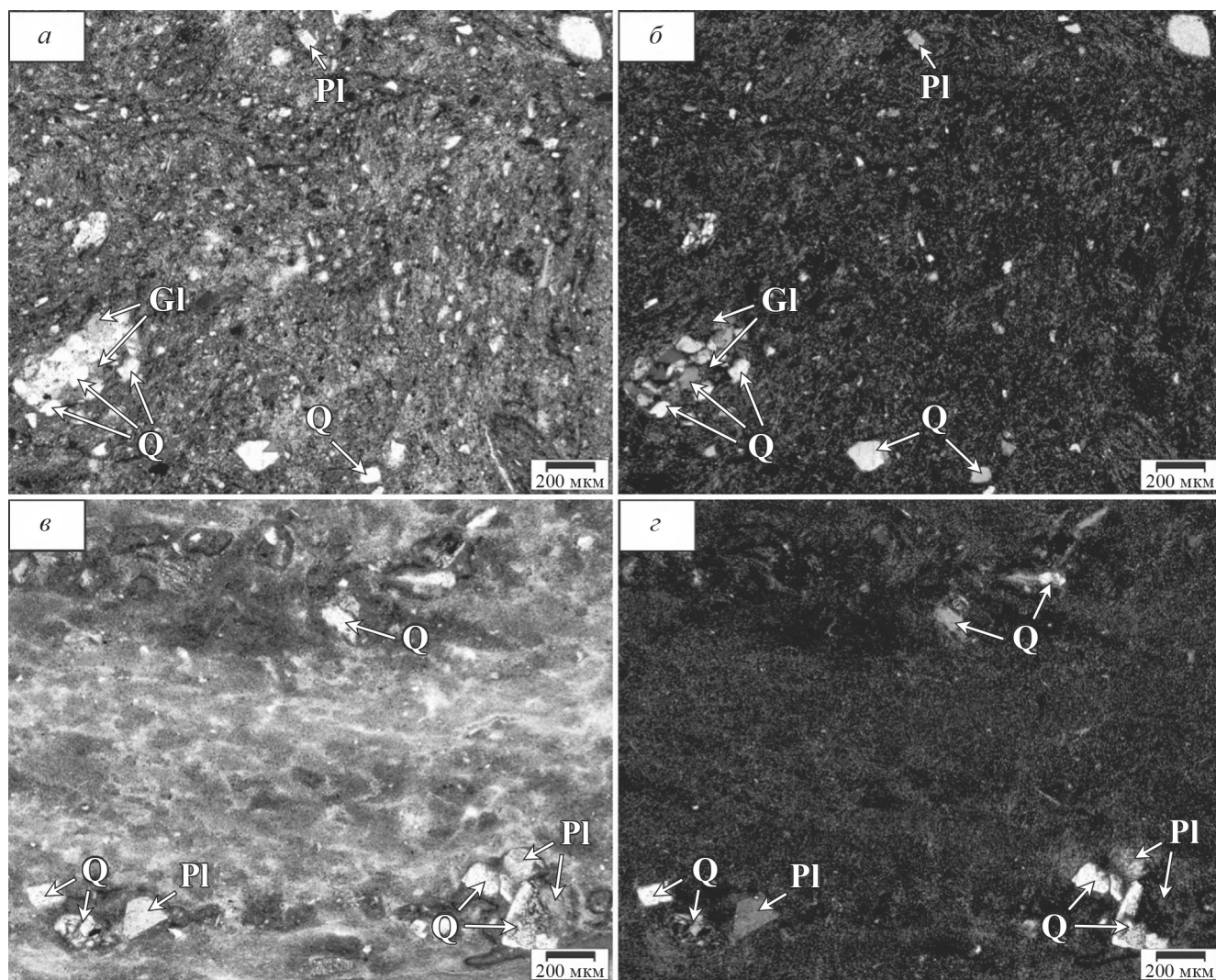


Рис 3. Исходные породы: *а-б* – полимиктовая брекчия с глинистым серо-коричневым цементом и обломками алевролитов, кварца (Q), плагиоклаза (Pl), глауконита (Gl) и рудного минерала, грязевой вулкан Гора Карабетова (*а* – без анализатора, *б* – с анализатором); *в-г* – полимиктовая брекчия с обломками кварца (Q), плагиоклаза (Pl) и алевролитов, грязевой вулкан Гора Гнилая (*в* – без анализатора, *г* – с анализатором).

Fig. 3. Initial rocks: *а-б* – polymictic breccia with clayey gray-brown cement and fragments of siltstone, quartz (Q), plagioclase (Pl), glauconite (Gl) and ore mineral, Mount Karabetova mud volcano (*а* – under plane-polarized light, *б* – under cross-polarized light); *в-г* – polymictic breccia with fragments of quartz (Q), plagioclase (Pl), and siltstone, Mount Gnilaya mud volcano (*в* – under plane-polarized light, *г* – under cross-polarized light).

ла, подаваемого на активный элемент излучателя. Имея расстояния между излучателем и приемником и время прохождения ультразвукового импульса через породу, можно вычислить скорости распространения продольной (смещения, перпендикулярные поверхности датчика) и поперечной (линейно поляризованные смещения вдоль поверхности датчика) волн в образце. Время пробега продольных (p) и поперечных (s) волн определяется по первому вступлению на записи сигнала, скорости объемных волн вычисляются по следующей формуле:

$$V_{p,s} = \frac{l}{t_{p,s} - t_{3(p,s)}},$$

где l – длина образца вдоль оси; $t_{p,s}$ – время вступления продольных и поперечных волн; $t_{3(p,s)}$ – время реакции датчика, которое определяется как время вступления сигнала при контакте источник – приемник. Перед каждой серией экспериментов проводятся контрольные измерения времени распространения волны в системе датчик на датчик для контроля временной поправки t_3 . Истинное время пробега упругой волны равно разности времени вступления и времени задержки реакции системы t_3 для p - и s -датчика соответственно.

Текстурно-структурные особенности и минеральный состав сопочной брекчии. Для всех изученных полимиктовых брекчий из грязевых вулканов характерна массивная или местами флюидальная текстура. Обычно порода имеет зеленовато-бурый или серо-коричневый цвет и состоит из разноразмерных обломков кварца, плагиоклаза, карбоната, гематита, магнетита, мусковита, иногда глауконита и обломков алевролитов (рис. 3а, б). Некоторые обломки плагиоклаза подвержены сильным вторичным изменениям, иногда до полного замещения серицитом. Местами карбонат выполняет миндалины, что указывает на флюидонасыщенность грязевых брекчий. Обломки сцементированы глинистыми минералами – гидрослюдами и, возможно, разнообразными смешаннослойными минералами (вероятно, в цементе присутствуют минералы группы иллит-сметит), а также оксидами и гидроксидами железа. Значительную часть породы занимает крупный перекристаллизованный карбонатный детрит микрофоссилий. В целом наличие большого количества фауны очень характерно для отобранных образцов брекчии.

Иногда встречаются породы (грязевой вулкан Гора Гнилая) с флюидальной текстурой, где око-

ло 90 % матрикса представляет собой изотропную массу с большим количеством рыжеватых дисперсных чешуек глинистых минералов и/или оксидов железа (с низким двупреломлением, без плеохроизма). В матриксе встречаются мелкие, в доли миллиметра, остроугольные обломки кварца, плагиоклаза, микроклина и алевролитов (около 10 % в совокупности). Присутствуют червеобразные железные остатки фауны. Глинистые или железистые рыжие чешуйки покрывают изотропный фон матрицы очень неравномерно (без анализатора), так что иногда возникают сплошные потоки или чешуйки, ориентированные в одном направлении (рис. 3в, г). Это придает породе тонко-полосчатую текстуру. Порода рассечена ортогональной системой трещин, заполненных слабоплеохроирующим веществом, не поддающимся идентификации.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Минеральные преобразования, происходящие при нагреве породы, который моделирует процесс термального метаморфизма, существенно влияют на скорость распространения упругих волн и коэффициент затухания. Для изучения этого влияния исследовалась зависимость акустических характеристик от температуры прогрева образца.

По характеру зависимости скоростей от температуры нагрева исследуемых образцов грязевые вулканы можно разделить на 2 группы со схожими признаками (западную и восточную), совпадающими с картографической зональностью (рис. 1). Резкий скачок скорости продольной волны наблюдается в интервале температур от 700–750 до 1100 °С и от 700 до 800 °С на всех исследуемых образцах (рис. 4). В этом интервале температур также происходит усадка образцов по длине за счет уплотнения вещества и потери химически связанной воды. Резкий подъем графика может быть связан с переходом менее плотных глинистых минералов в гематит. При температурах выше 1050 °С на многих образцах происходит вспучивание за счет увеличения линейных размеров, при этом отмечается падение скорости распространения продольной волны.

Нагрев до 400 °С. Результаты РФА. После прогрева до 400 °С РФА показал, что основным компонентом является кварц; его содержание в экспериментальном образце составляет до 50 % от всего состава сопочной брекчии. В большом количестве (до 20–35 %) присутствуют также полевые шпаты и слюдистые минералы. Практически все минераль-

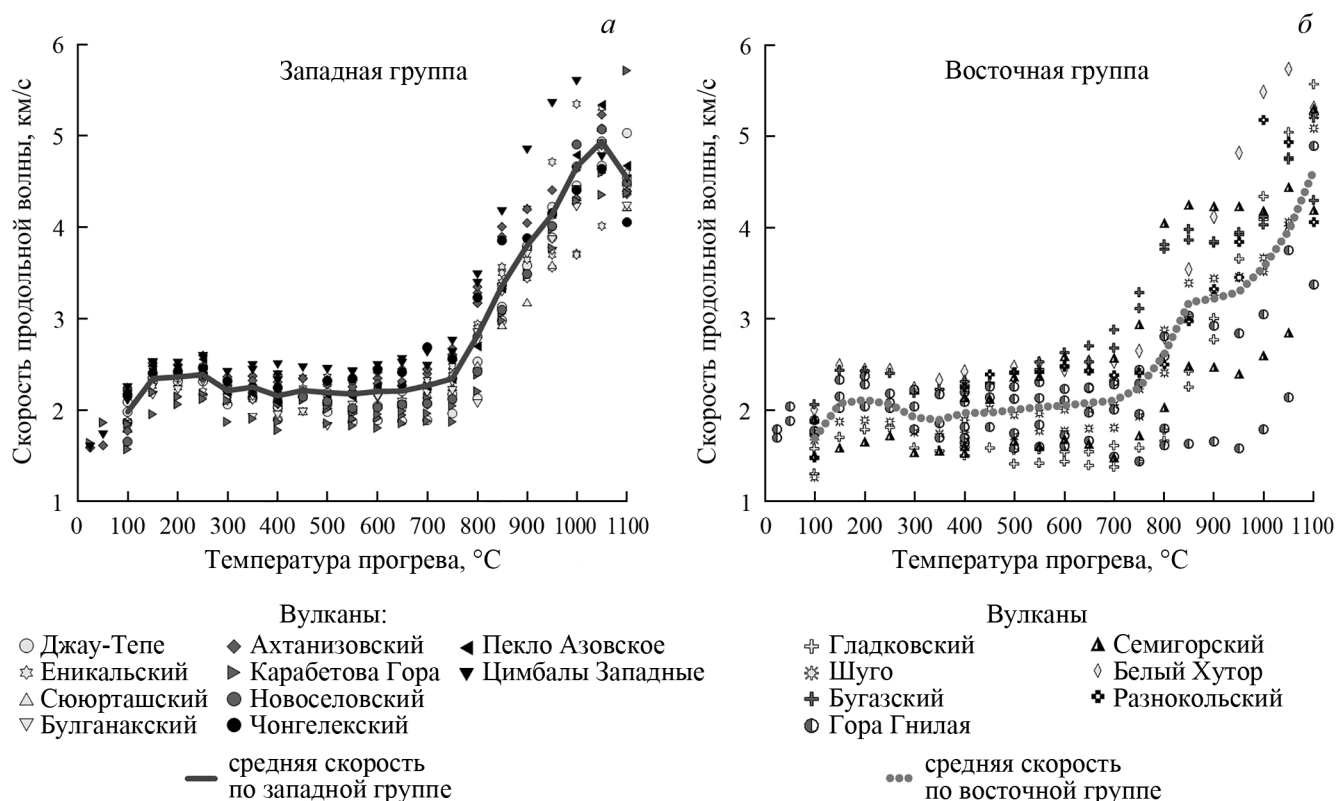


Рис. 4. График зависимости скорости продольных волн от температуры прогрева (*а* – западная и *б* – восточная группа вулканов). Для сравнения на обоих графиках построены кривые среднего значения скорости.

Fig. 4. Chart of the dependence of the velocity of longitudinal waves on the heating temperature (*a* – western and *b* – eastern group of volcanoes). For comparison, both graphs plotted the average velocity curve.

ные соединения хорошо окристаллизованы, доказательством тому служат узкие пики на полученных дифрактограммах (рис. 5*а*). Гидрослюда имеет не совершенную (низкую) степень кристалличности в изучаемых образцах, что подтверждается наличием уширенных и асимметричных пиков на полученных дифрактограммах, принадлежащих, согласно базе данных PDF-2, мусковиту, а это является важным признаком термического преобразования.

Результаты изучения шлифов. После нагрева породы до 400 °С отмечается незначительное увеличение содержания гематита и магнетита (до 5 %). Других изменений на этом этапе эксперимента практически не обнаружено.

Нагрев до 650 °С. Результаты РФА. Прогрев образцов до 650 °С показал полное отсутствие в них таких групп минералов, как каолинит, кальцит, анкерит и галит. Рост температуры спровоцировал образование кристаллической формы Fe₂O₃ (гематита). Фазовый состав минеральных соединений также имеет прочную кристаллическую решетку (рис. 5*б*). Минеральные соединения, присутствующие в пробе, хорошо окристаллизованы, что под-

тверждается наличием узких четких пиков на всей дифрактограмме.

Результаты изучения шлифов. Нагрев породы до 650 °С сопровождается появлением рыжеватой окраски цемента (рис. 6*а, б*), что связано с потерей гидроксильной воды некоторыми глинистыми минералами и разрушением их кристаллической структуры – аморфизацией глинистых минералов и более интенсивным замещением гидроксидами железа, в частности, лимонитом. На этом этапе пропадают минералы группы карбонатов. В некоторых породах на миндалинах карбоната появляется тонкая изотропная каемка (рис. 6*в, г*), тогда как ядро еще сохраняет интерференционные окраски высшего порядка и структуру мономинерального агрегата. Строение миндалин в прогретой породе усложнилось по сравнению с исходной, по-видимому, из-за интенсификации флюидного режима (выделения воды и углекислоты) при прогреве. Также есть вероятность, что при нагреве (тоже из-за интенсификации флюидного режима) появляются новообразованные миндалины, место которых в исходной породе было занято карбонатизиро-

ванными фаунистическими останками. Глауконит полностью ожелезнен и приобретает темно-коричневый оттенок (что связано с потерей гидроксильной воды), сохраняя при этом свою специфическую глобулярную микроструктуру.

Реликты плагиоклаза, которые ранее были полностью замещены глинистыми минералами, как и основная масса, приобрели более рыжую окраску. Гематит развивается по магнетиту, его количество в шлифе заметно увеличивается.

Нагрев до 1000 °С. Результаты РФА. Рентгенограммы нагретых до 1000 °С образцов демонстрируют видимые изменения минерального состава, произошедшие с образцами в процессе прогрева. Полностью аморфизуются глинистые минералы и слюды, растет содержание гематита. В образце из вулкана Разнокольского появляется минеральная фаза муллит. В образцах из вулканов Еникальского, Разнокольского и Гора Карabetова начинает образовываться аморфная фаза, которая проявляется в виде гало на малых углах (20–30° 2θ) дифрактометрической съемки, ее содержание не превышает 8 % в каждом случае (рис. 5в).

Результаты изучения шлифов. После нагрева породы до 1000 °С цемент приобретает темно-серый, темно-коричневый или бордовый цвет (рис. 7а). Наблюдаемый местами бордовый оттенок является индикатором окислительных реакций [1]. При введенном анализаторе видно, что цемент полностью изотропен (рис. 7б). Такое изменение цемента – результат деструктуризации и аморфизации глинистых минералов.

В породах значительно увеличивается количество гематита и магнетита. Глауконит теряет свою микроглобулярную структуру, становясь полностью изотропным, происходит выделение второй порции гидроксильной воды и формирование гематита [5]. Большое количество вкрапленников полевых шпатов приобрели низкие интерференционные окраски, вплоть до полностью изотропных.

Обломки алевролитов при нагреве породы до 1000 °С интенсивно замещаются железистыми минералами, степень замещения – до 50 %. На этом этапе полностью исчезают обособленные обломки слюдяных минералов вроде мусковита и гидрослюд.

Также стоит отметить появившуюся дифференциацию образцов горных пород, где выделяются зоны с серыми и бордовыми оттенками цемента (с анализатором).

Нагрев до 1100 °С. Результаты РФА. Рисунок 5з демонстрирует очень сильные изменения, которые

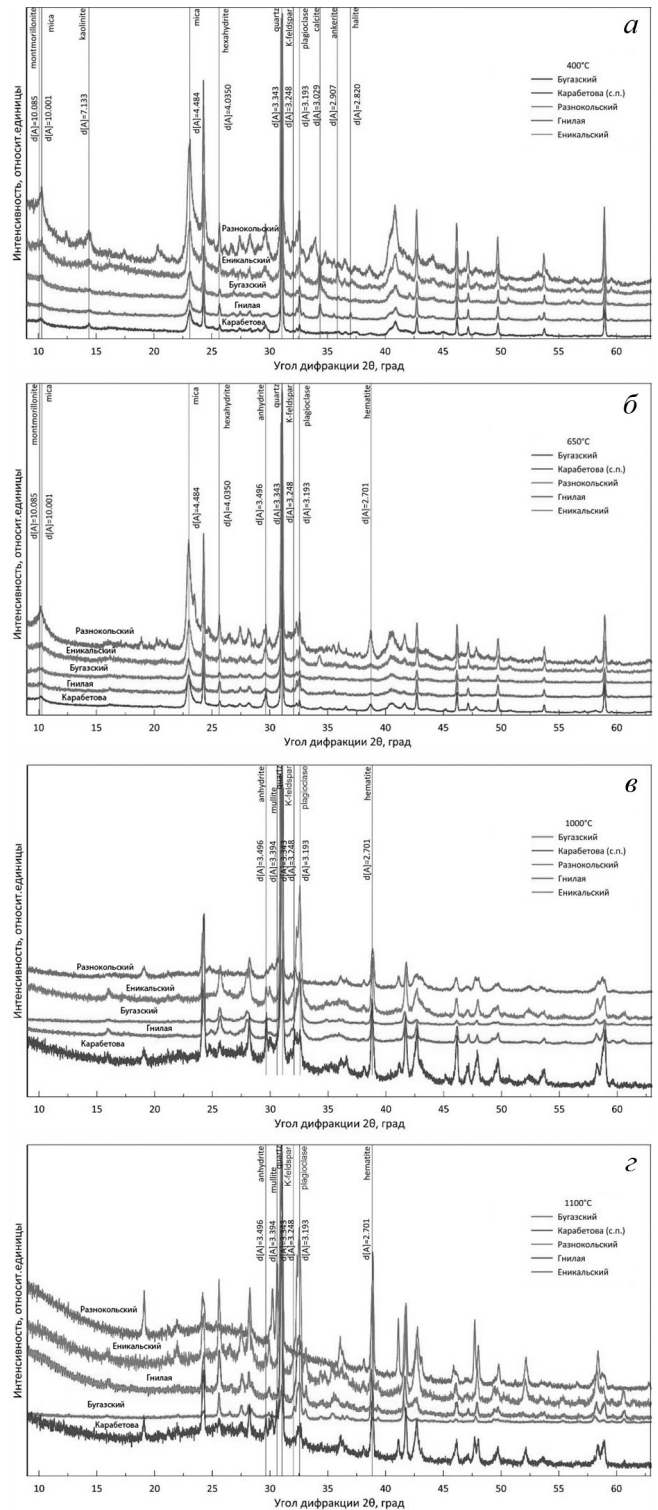


Рис. 5. Фрагменты дифрактограмм минеральных навесок сопочных брекчий после отжига: а – до 400 °С; б – до 650 °С; в – до 1000 °С; з – до 1100 °С. Серыми вертикальными линиями показаны главные по интенсивности рефлексы основных минеральных фаз, определенных в образцах.

Fig. 5. Fragments of diffraction patterns of mineral samples of the mud breccia after heating: а – up to 400 °С; б – up to 650 °С; в – up to 1000 °С; з – up to 1100 °С. Gray vertical lines show the main by intensity reflexes of the basic mineral phases, identified in the samples.

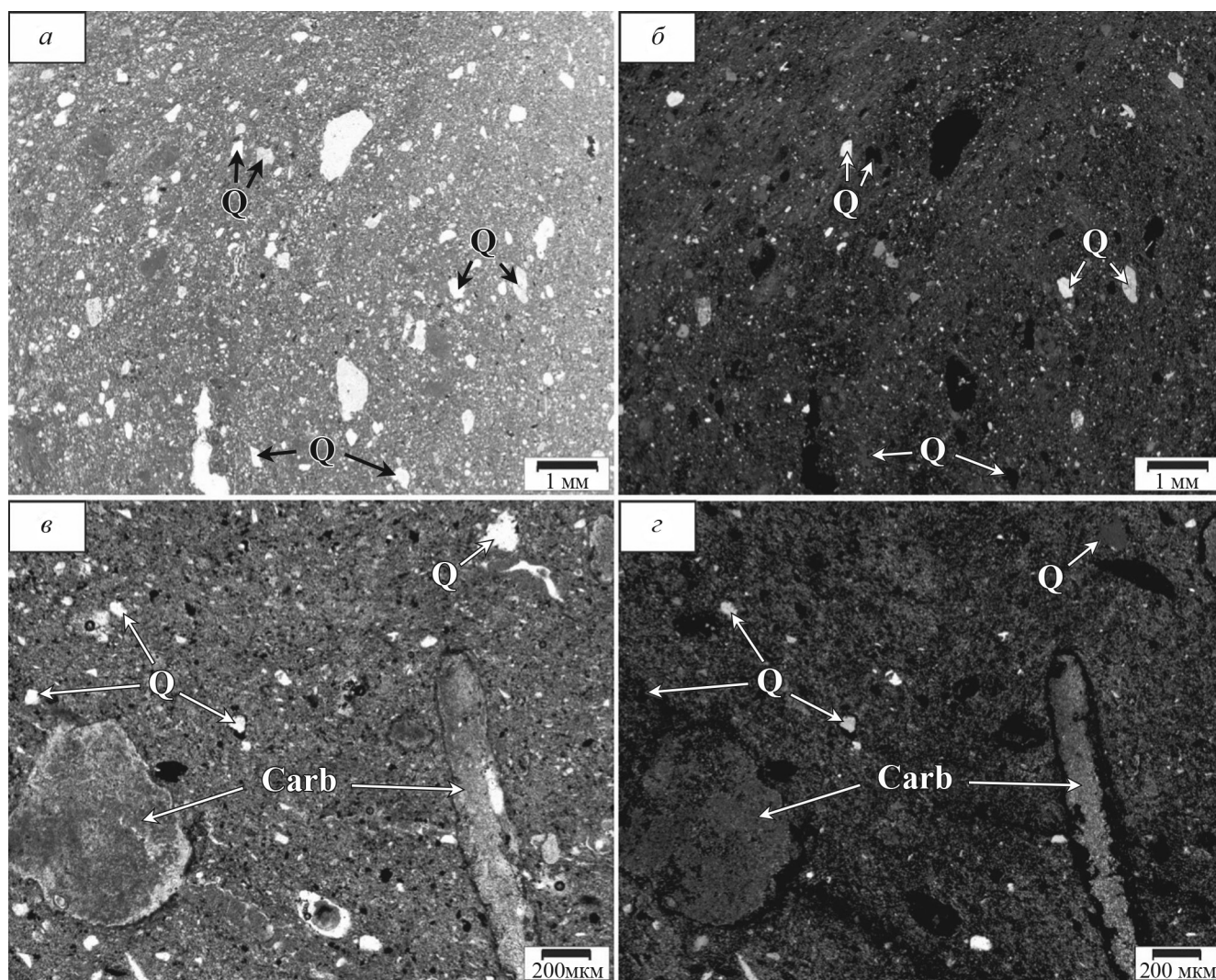


Рис. 6. Брекчии после отжига до 650 °С: а-б – грязевой вулкан Гора Гнилая (а – без анализатора, б – с анализатором); в-г – грязевой вулкан Еникальский (в – без анализатора, г – с анализатором). Q – кварц, Carb – карбонат.

Fig. 6. Breccia after heating to 650 °C: а-б – Mount Gnilaya mud volcano (а – under plane-polarized light, б – under cross-polarized light); в-г – Yenikalskiy mud volcano (в – under plane-polarized light, г – under cross-polarized light). Q – quartz, Carb – carbonate.

произошли с минералами в ходе обжига. Растет содержание аморфной фазы в сопочной брекчии (исключение – образец из вулкана Бугазского, в котором аморфная фаза отсутствует полностью), в образцах из грязевых вулканов Гора Карабетова, Еникальский и Разнокольский оно количественно достигает 20 % (масс.), из грязевого вулкана Гора Гнилая – 10 %. Также увеличивается гематитовая составляющая, и в некоторых образцах растет содержание силикатов.

Результаты изучения шлифов. Порода, нагретая до 1100 °С, приобретает более темные окраски цемента, местами до черного, но сохраняется слабый бордовый оттенок при скрещенных николях. Еще больше увеличивается содержание окислов и гидроокислов железа, в частности гематита

(рис. 8а, б). В целом для многих брекчий характерна округлость всех обломков и сглаженность их углов, что может быть следствием частичного расплавления минеральных зерен. Также в образцах, нагретых до 1100 °С, наблюдаются миндалины со следами вторичных изменений (рис. 8в, г). Кайма этих миндалин слагается веществом зеленоватого оттенка, по составу близким к палагониту, а само ядро миндалины бесцветное и полностью изотропное (при скрещенных николях), между ядром и каймой четко выделяется мономинеральная зона, сложенная бесцветными (без анализатора), вероятнее всего, реликтами глинистых минералов.

В целом все образцы, нагретые до 1100 °С, наполнены огромным количеством округлых и призматических безминеральных пустот.

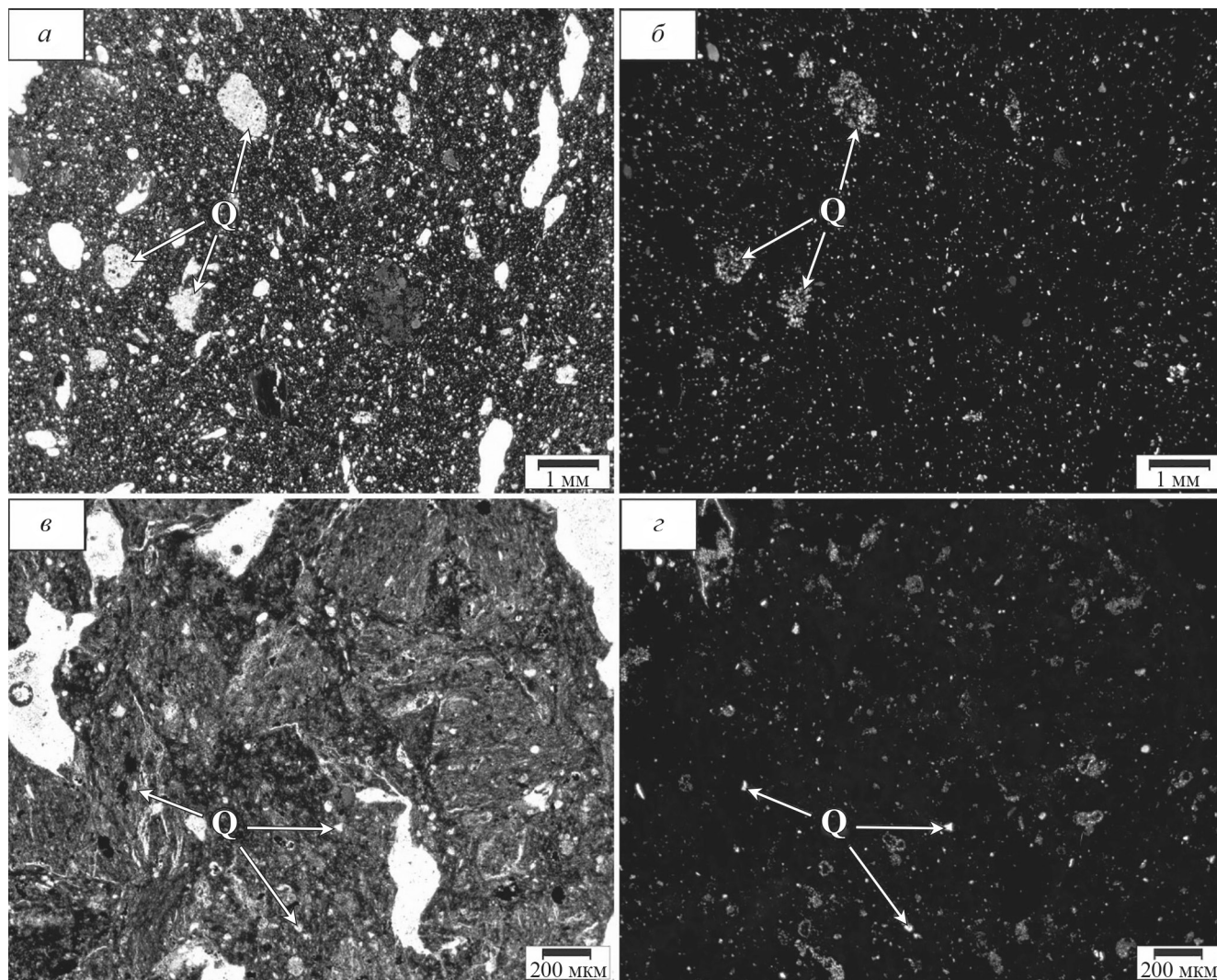


Рис. 7. Брекчии после отжига до 1000 °С: глинистый цемент с бордовым (а) или темно-коричневым (в) оттенком «стекла» с большим количеством вкрапленников кварца (Q). а-б – грязевой вулкан Гора Карабетова (а – без анализатора, б – с анализатором); в-г – грязевой вулкан Семигорский (в – без анализатора, г – с анализатором).
Fig. 7. Breccia after heating to 1000 °С: clay cement with a characteristic burgundy (a) or dark brown (в) tint of “glass” and with a large amount of quartz phenocrysts (Q). а-б – Mount Karabetova mud volcano (а – under plane-polarized light, б – under cross-polarized light); в-г – Semigorskiy mud volcano (в – under plane-polarized light, г – under cross-polarized light).

ОБСУЖДЕНИЕ

Если по данным РФА рассмотреть на одном графике минеральные изменения, происходящие в пределах одного образца сопочной брекчии (рис. 9), то можно увидеть поэтапно трансформацию каждой минеральной фазы образца. Вид и форма рефлексов кварца на дифрактограммах аналогична на всех этапах прогрева, однако при температуре свыше 573 °С тригональный α-кварц переходит в полиморфную кристаллическую модификацию – гексагональный β-кварц. В ходе нагрева от 650 до 1000 °С разрушается кристаллическая решетка мусковита, две высокотемпературные рентгено-

граммы подтверждают отсутствие рефлексов, принадлежащих данной слюде. Каолинит в кристаллической форме присутствует до границы нагрева 500–600 °С, дальше разрушается. Также в ходе процесса нагрева образуется гематит, его содержание в грязевом вулкане Булганакском при температуре нагрева 1100 °С достигает 17 % (масс.). Содержание аморфного вещества, которое на рентгенограммах проявилось на двух высокотемпературных съемках (1000 и 1100 °С), невелико, примерно 5 и 8 % (масс.) соответственно.

Петрографическое изучение горных пород из ряда грязевых вулканов Керченско-Таманской грязевулканической области показало, что брекчии де-

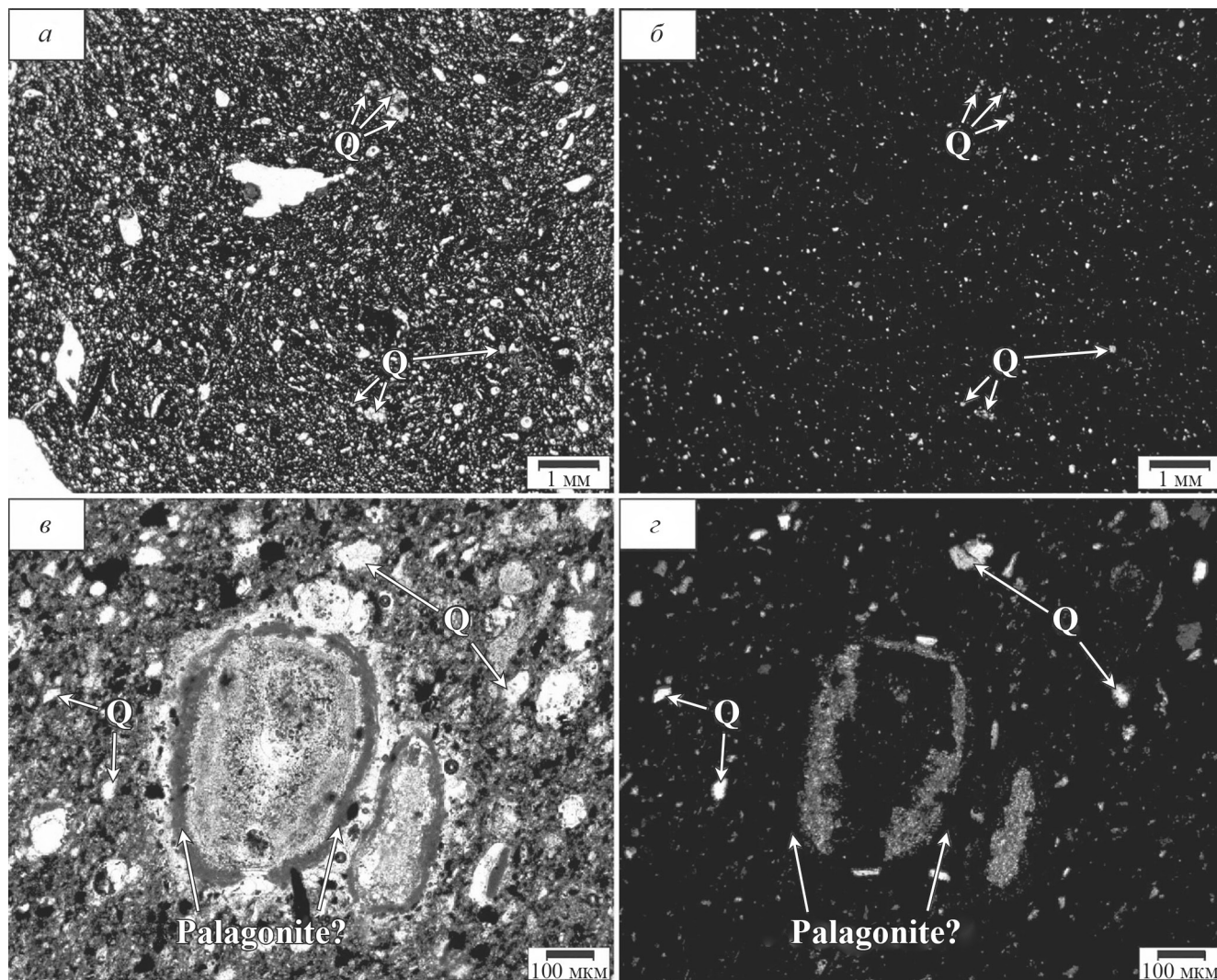


Рис. 8. Брекчи после отжига до 1100 °С: *а-б* – бордовая матрица приобрела более темный оттенок, грязевой вулкан Новоселовский (*а* – без анализатора, *б* – с анализатором); *в-г* – миндалины, сложенные зеленым веществом (Palagonite?), а ядро – бесцветными минералами, грязевой вулкан Шуго (*в* – без анализатора, *г* – с анализатором). Q – кварц.

Fig. 8. Breccias after heating to 1100 °C: *а-б* – the burgundy matrix acquired a darker shade. Mud volcano is Novoselovskiy (*а* – under plane-polarized light, *б* – under cross-polarized light); *в-г* – the amygdules are composed of a green substance (Palagonite?), and the core is composed of colorless minerals, Shugo mud volcano (*в* – under plane-polarized light, *г* – under cross-polarized light). Q – quartz.

монстрируют схожесть процессов преобразования вещества под воздействием температур (табл. 1).

Уменьшение содержания карбоната в образце при нагреве до 650 °С может происходить вследствие химического взаимодействия с кремнеземом матрицы и возможного образования в дальнейшем волластонита. Если на этом этапе в породе присутствуют магнетит и пирит (сложно идентифицировать петрографическим методом), то они окисляются и переходят в гематит [5].

Появившаяся зональность образцов горных пород при нагреве до 1000 °С может быть связана с дифференциацией на восстановленную и окисленные зоны, о чем говорит появление серых оттенков

как признак восстановленного железа (по В.Н. Холодову [1]) и бордовых, свойственных окисному железу (рис. 7*в, г*). Однако этот вывод требует дополнительных исследований с применением специальных методов оценки степени окисленности железа в разных доменах образца.

Наличие большого количества безминеральных пустот при нагреве до 1100 °С может являться результатом плавления легкоплавких минералов, например карбонатов, в частности, при нагревании кальцита до температуры 900–1100 °С происходит реакция диссоциации $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$; либо пустоты могли возникнуть в процессе высвобождения газовой-жидких включений (дегазации) и

уплотнения вещества, но для подтверждения одной из версий необходимо провести более углубленные исследования.

Как показали многочисленные эксперименты, выполненные авторами [3], в ходе нагрева существенно изменялся химический и минеральный состав вещества, происходила активная перекристаллизация и аморфизация. Аморфизация вещества наблюдается начиная с температуры прогрева 650 °С и возрастает вплоть до высоких температур.

Изучение изменений скоростей упругих волн в сопочной брекчии в процессе нагрева показало наличие общих закономерностей для разных грязевых вулканов. Это позволило выделить по отдельным характерным интервалам нагрева группы, единые по особенностям поведения изменения скоростей упругих волн. Петрографическое изучение шлифов и РФА разных стадий нагрева дали возможность сопоставить изменения скоростей упругих волн с изменениями минерального состава и структуры вещества.

Для восточной группы грязевых вулканов скорости продольных волн после нагрева увеличивают-

ся заметно меньше, чем для западной группы. При этом наиболее значительное отличие в изменении скорости продольной волны наблюдается в диапазоне 750–1050 °С. В западной группе скорости возрастают равномерно с увеличением температуры, в восточной группе почти для всех вулканов в интервале температур 800–1000 °С скорости практически не изменяются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные эксперименты показали принципиальную возможность лабораторного исследования всех стадий преобразования вещества сопочной брекчии при моделировании процесса термального метаморфизма. Акустические методы исследования сопочной брекчии позволили определить скорости распространения упругих волн в малом объеме вещества. Таким образом удалось получить зависимости скоростей продольных волн от температуры нагрева вещества, которые тесно связаны с физико-химическим преобразованием осадков. Вместе с этим результаты РФА и изучения шлифов

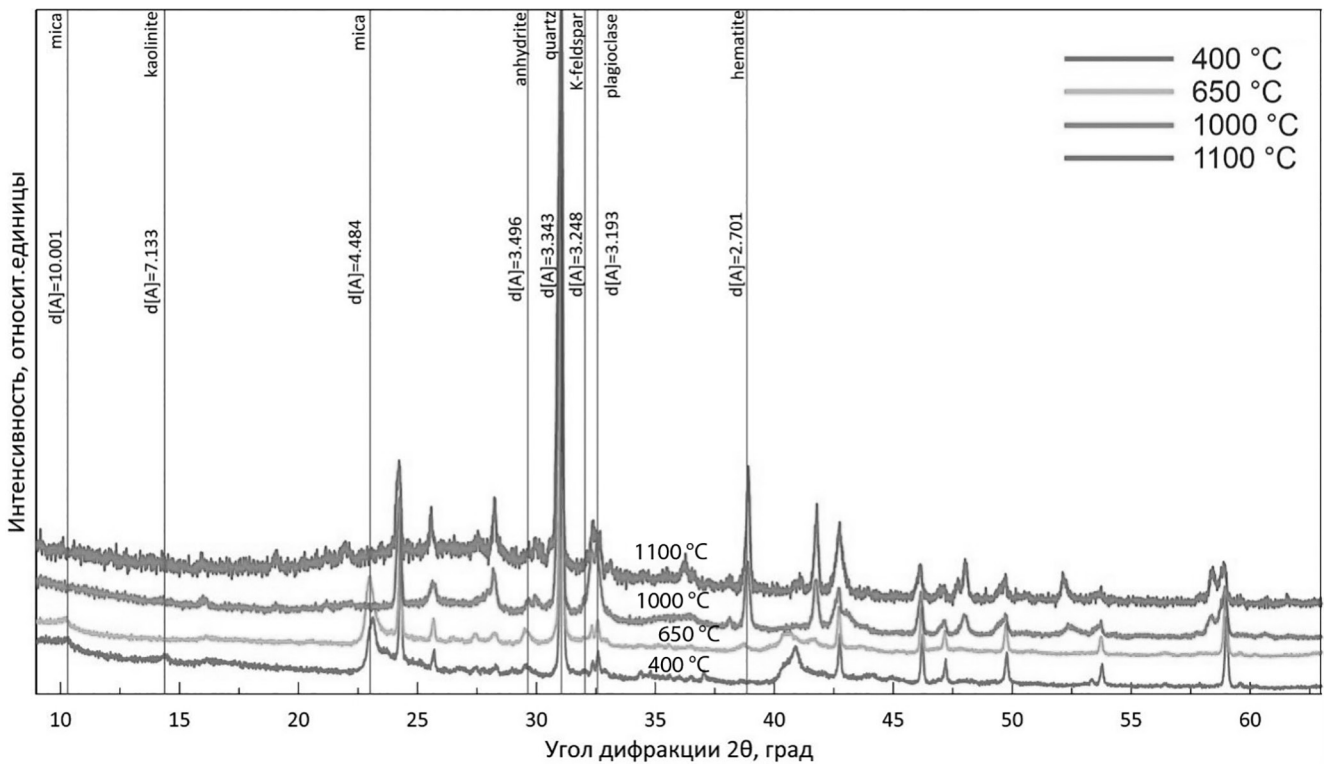


Рис. 9. Фрагменты дифрактограмм минеральных навесок грязевого вулкана Булганакского, нормированных на главную линию кварца, после отжига различными температурами. Серыми вертикальными линиями показаны главные по интенсивности рефлексы основных минеральных фаз, определенные в образцах.

Fig. 9. Fragments of diffraction patterns of mineral samples from the Bulganakskiy mud volcano normalized to the main quartz line after heating at different temperatures. Gray vertical lines show the main by intensity reflexes of the basic mineral phases, identified in the samples.

Таблица 1. Усредненное изменение минерального состава пород из грязевых вулканов после экспериментов с прогревом
Table 1. Average change in the mineral composition of rocks from mud volcanoes after experiments with heating

Исходная порода Initial rocks	Нагрев Heating			
	400 °С	650 °С	1000 °С	1100 °С
Кварц Quartz	кварц quartz	кварц quartz	кварц quartz	кварц quartz
Плагиоклаз Plagioclase	плагиоклаз plagioclase	плагиоклаз plagioclase	(+) плагиоклаз plagioclase	(+) плагиоклаз plagioclase
Карбонат Carbonate	карбонат carbonate	(-) карбонат carbonate	-	-
Глауконит Glauconite	глауконит glauconite	(-) глауконит glauconite	-	-
Мусковит Muscovite	мусковит muscovite	мусковит muscovite	-	-
Гематит Hematite	(+) гематит hematite	(+) гематит hematite	(+) гематит hematite	(+) гематит hematite
Рудный минерал Ore mineral	(+) рудный минерал ore mineral	(+) рудный минерал ore mineral	(+) рудный минерал / ore mineral	(+) рудный минерал / ore mineral
Калишпат K-feldspar	калишпат k-feldspar	калишпат k-feldspar	калишпат k-feldspar	калишпат k-feldspar
Гидрослоюды и смешаннослойные минералы / Hydromicas and mixed layer minerals	(-) гидрослоюды и смешаннослойные минералы / hydromicas and mixed layer minerals	(-) гидрослоюды и смешаннослойные минералы / hydromicas and mixed layer minerals	-	-

Примечание. (+) – отмечается появление минерала; (-) – отмечается исчезновение минерала.

Note. (+) – appearance of the mineral is noted; (-) – disappearance of the mineral is noted.

подтвердили изменения основных минеральных фаз в образцах. Так, к примеру, можно утверждать, что аморфизация основных минералов и увеличение содержания гематита в образце при температуре выше 650 °С отражается на изменениях его акустических свойств. Этот факт был подтвержден для образцов сопочной брекчии с различных участков отбора. Полученные данные не противоречат существующим представлениям о высокотемпературных изменениях сопочной брекчии в результате импульсных спорадических возгораний при извержениях грязевых вулканов.

Примененный лабораторный подход позволил проследить процесс изменения глинистого вещества при нагреве до 1100 °С для различных грязевулканических зон Керченско-Таманской вулканической области. По характеру изменения скоростей продольных волн условно удалось разделить их на две группы.

Дальнейшие экспериментальные исследования в этом направлении могут дать возможность классифицировать породы по акустическим характеристикам и связать акустические характеристики с количественным содержанием в породах глинистых и сопутствующих минералов. Для этого необходимо более детальное изучение связей между акустическими параметрами и структурными преобразованиями породы в результате термального метаморфизма. Такие исследования дают понимание физических особенностей процессов, протекающих на небольших глубинах или на поверхности Земли при воздействии высоких температур, таких как горячее извержение грязевых вулканов.

Финансовое обеспечение исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания ИФЗ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холодов В.Н. 2001. О природе грязевых вулканов. *Природа*. 11: 47–58.
2. Шнюков Е.Ф., Шереметьев В.М., Маслаков Н.А., Кутний В.А., Гусаков И.Н., Трофимов В.В. 2006. *Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона*. Краснодар, Главмедиа: 176 с.
3. Белобородов Д.Е., Егоров Н.А., Краснова М.А. 2020. Контроль изменений скоростей упругих волн при термическом воздействии в пластичных (глинистых) породах. В кн.: *Труды III Международной геолого-геофизической конференции и выставки «ГеоЕвразия 2020. Современные технологии изучения и освоения недр Евразии». Том I (III) (Москва, 3–6 февраля 2020 г.)*. Тверь, ПолиПРЕСС: 182–184.
4. Петров В.А., Насимов Р.М. 2012. *Способ определения неоднородностей упругих и фильтрационных свойств горных пород: Патент на изобретение № 2515332 Российской Федерации*. Заявители и правообладатели ФГБУН Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), № заявки 2012139680/28. Заявл. 18.09.2012, опублик. 10.05.2014.
5. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. 1974. *Термический анализ минералов и горных пород*. Л., Недра: 399 с.
2. Shnyukov E.F., Sheremet'ev V.M., Maslakov N.A., Kutniy V.A., Gusakov I.N., Trofimov V.V. 2006. *Gryazevye vulkany Kerchensko-Tamanskogo regiona*. [Mud volcanoes of the Kerch-Taman region]. Krasnodar, Glavmedia: 176 p. (In Russian).
3. Beloborodov D.E., Egorov N.A., Krasnova M.A. 2020. [Control of changes in the velocities of elastic waves under thermal influence in plastic (clay) rocks]. In: *Trudy III Mezhdunarodnoy geologo-geofizicheskoy konferentsii i vystavki "GeoEvraziya 2020. Sovremennyye tekhnologii izucheniya i osvoeniya neдр Evrazii". Tom I (III) [Proceedings of the 3rd International Geological and Geophysical Conference and Exhibition "GeoEurasia 2020. Modern Technologies for the Study and Development of the Subsoil of Eurasia". Volume I (III) (Moscow, Russia, 3–6 February 2020)]*. Tver, PoliPRESS: 182–184. (In Russian).
4. Petrov V.A., Nasimov R.M. 2012. *Sposob opredeleniya neodnorodnostey uprugikh i fil'tratsionnykh svoystv gornyykh porod: Patent na izobretenie № 2515332 Rossiyskoy Federatsii*. [Method for determining the elasticity and filtration properties of rocks: Patent No 2515332, Russian Federation]. Applicants and rights holders Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, application number 2012139680/28. The date of application 18 September 2012, published 10 May 2014. (In Russian).
5. Ivanova V.P., Kasatov B.K., Krasavina T.N., Rozinova E.L. 1974. *Termicheskiy analiz mineralov i gornyykh porod*. [Thermal analysis of minerals and rocks]. Leningrad, Nedra: 399 p. (In Russian).

REFERENCES

1. Kholodov V.N. 2001. [On the nature of mud volcanoes]. *Priroda*. 11: 47–58. (In Russian).

Поступила 14.12.2021