

апатит, циркон, мусковит, гематит, рутил, браннерит, флюорит. В большом количестве в некоторых образцах представлены кварц, гипс, карбонаты – кальцит, анкерит, доломит, сидерит. Они слагают до 50–60 % пространства жил.

На основе полученных данных нам удалось уточнить последовательность минералообразования. Ранее были выделены семь стадий минералообразования – кварцевая, кварц-кальцит-урановая, кварц-флюоритовая, карбонат-уранинитовая, Ag-Bi-Co-Ni-As, серебро-сульфидная и железистая [Schlothauer et al., 2012]. Наш каменный материал представлен, в основном, образцами пятой стадии – Ag-Bi-Co-Ni-As. На основании взаимоотношений изученных минеральных ассоциаций нами уточнена последовательность минералообразования этой стадии: выделяется ранняя карбонатно-уранинитовая подстадия и кварц-арсенидная, плавно переходящая в висмутовую, и вторая карбонатно-уранинитовая подстадия, где уранинит богат иттрием. Последней подстадией в наших образцах является карбонатная.

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (НИР № 3.38.286.2015). Анализы выполнялись в «Центре микроскопии и микроанализа», РЦ «Геомодель», РЦ «Рентгенодифракционные методы анализа».

Литература

Величкин В. И., Власов Б. П. Купольные структуры и гидротермальные урановые месторождения Рудных Гор (Саксония, ФРГ) // Геология рудных месторождений. 2011. Т. 53. № 1. С. 83–94.

Schlothauer Th., Klemm V., Renno A. D., Kohler A., Schimpf Ch. et al. Chemical and structural investigations on zoned Ni-Co-Fe-triarsenides of the skutterudite-group and its anomalous behavior under hydrous conditions (неопубликованная рукопись).

Schlothauer Th., Renno A., Hiller A., Heide G. The low temperature selenium mineralisation from the U-polymetallic deposit Schlemma-Alberoda in the western Erzgebirge (Germany). 2012. (неопубликованная рукопись).

Э. В. Сокол¹, С. Н. Кох¹, О. А. Козьменко¹, Х. Н. Хори²

¹ – Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск
sokol@igm.nsc.ru

² – Иорданский университет, г. Амман, Иордания

Кампан-эоценовые фосфоритоносные осадки центральной Иордании как потенциальные протолиты месторождений типа долины Миссисипи

Территории от Марокко на западе до Турции на востоке (через Алжир, Тунис, Египет, Израиль, Иорданию, Сирию, Саудовскую Аравию и Ирак) объединяют в «Гигантскую фосфоритовую провинцию Тетиса» (*Tethys Giant Phosphorite*) [Nathan et al., 1997; Abed, 2012; Abed, Sadaqah, 2013]. Главным интервалом фосфоритообразования на территории Леванта является поздний кампан–ранний маастрихт. В это время в зоне южного сочленения океана Тетис и Арабо-Нубийского кратона на мелководном шельфе была сформирована толща, включающая мелы, известняки, мергели, фосфориты и кремни, и локально обогащенная рассеянным органическим веществом.

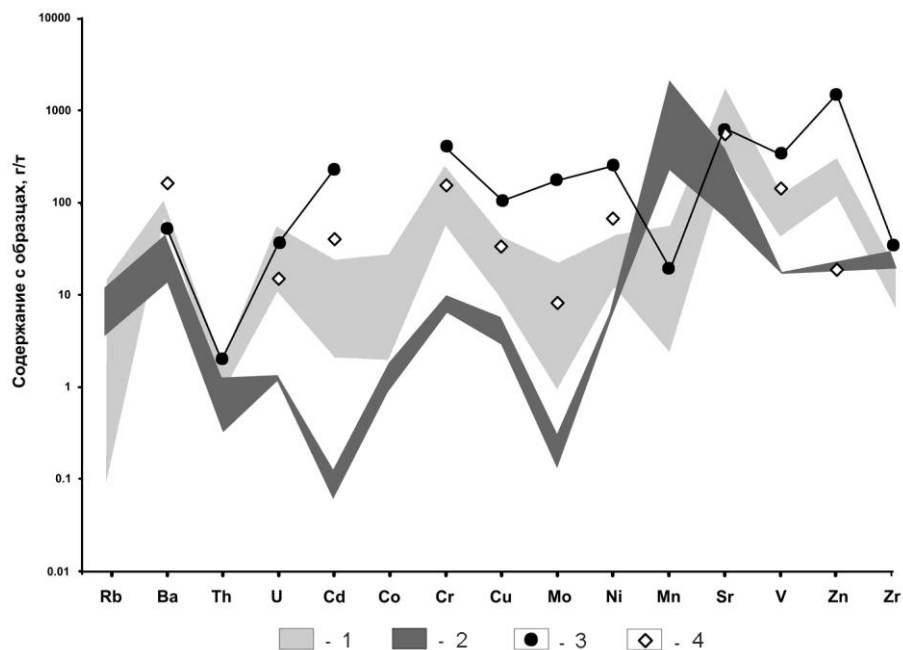


Рис. 1. Мультиэлементные спектры металлоносных осадков группы Белга центральной Иордании в сравнении с эталонными морскими известняками.

1 – поле составов изученных осадков формации Мувакар; 2 – поле составов эталонных известняков СИ-1 и СИ-2; 3 – битуминозный мел формации Мувакар (образец DOS-1); 4 – средние составы осадков группы Белга [Fleurance et al., 2013].

Высокая биопродуктивность океанических биоценозов в этом временном интервале объясняется длительно существовавшим здесь режимом апвеллинга [Delgado-Hinojosa et al., 2001; Brumsack, 2006]. Резкое обогащение мезозойских фосфоритоносных осадков металлами отмечалось многократно [Nathan et al., 1997; Abed, 2012; Abed, Sadaqah, 2013; Fleurance et al., 2013], но до сих пор не получило исчерпывающего объяснения.

На территории центральной Иордании этому временному интервалу отвечают биогенные осадки группы Белга (*the Belqa Group*), включающие промышленные горизонты фосфоритов, известняки, а также битуминозные мела и мергели (C_{org} до 25 мас. %), обогащенные рассеянным франколитом. Их отличает сопряженная аккумуляция Р и Cd, аномальное обогащение Cr, Mo, Ni, U, V, Zn и в определенной мере Cu (рис. 1) на фоне низких концентраций Co (< 12 г/т) и Mn (< 0.01 мас. %). Нами был выполнен детальный минералого-геохимический анализ представительного образца битуминозного мела (#DOS-1) с площади Даба (*Daba*) в центральной Иордании. Порода состоит из микритового кальцита и обломков раковин планктонных фораминифер, содержит примесь слоистых силикатов (каолинит + смектиты) и карбонат-фторapatит (франколит) в виде костного детрита и комковатых микроствражений. Осадок содержит скопления спикул радиолярий, сложенных кристобалитовым опалом. Рассеянное органическое вещество представляет собой кероген II типа (мас. %: С – 40, Н – 4.8, N – 1.3, S – 5.8); общее содержание C_{org} 22.8 мас. %.

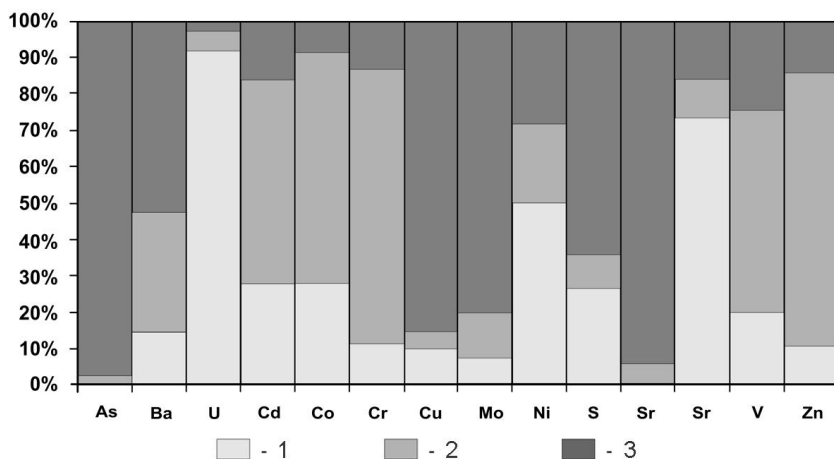


Рис. 2. Распределение микроэлементов между карбонатной, силикатно-фосфатной и сульфидной фракциями осадка (отн. %) на примере типичного образца битуминозного мела (DOS-1) формации Мувакар.

1 – карбонат; 2 – апатит + силикат; 3 – сульфид.

Поведение микроэлементов в процессах диагенеза и при их последующем перераспределении в значительной мере контролирует тип матрицы, с которой они связаны. Для решения вопроса о нахождении микроэлементов методом последовательного выщелачивания [Abanda, Hannigan, 2006] осадок был разделен на фракции: (1) карбонат Ca, (2) апатит с примесью силикатного материала, (3) сульфиды и (4) органическое вещество. В каждой из фракций методом ICP-AES определены содержания микроэлементов (рис. 2).

Карбонатная фракция (выщелочка в 3.5 М уксусной кислоте при 60 °С) концентрирует U (90 %) и Sr (70 %), с ней также связано до 50 % Ni, 30 % Cd и Co и 20 % V. Франколит с механическими примесями опаловидного и глинистого вещества (растворение в смеси кислот HCl + HF в отношении 5:1) концентрирует Cd (55 %), Co (60 %), Cr (80 %), V (55 %), Zn (75 %) и содержит до 20 % Ni и 30 % Ba. Сульфидная фракция (растворение в царской водке) является основным концентратом As (98 %), Se (95 %), Cu (85 %), Mo (80 %) и Ba (50 %). В керогене (остаток, растворенный в концентрированной HNO₃ + H₂O₂) значимые концентрации (> 0.1 г/т) ни одного из вышеназванных элементов не обнаружены.

Минералогия осадка и составы отдельных фаз определены посредством СЭМ и микронзондового анализа. Мел содержит обильную сульфидную минерализацию (2 мас. % S_{сульф.}) с преобладанием Cd-вюртцита и Cd-сфалерита. Оба минерала сосредоточены в свободном пространстве раковин, а также образуют тонкие агрегаты со спиккулами радиолярий. Средний состав вюртцита (мас. %): Zn 55.88 (55.5–56.6), Cd 8.91 (8.0–9.6), S 31.25 (31.3–32.6). Главные примеси (мас. %): Cu 0.74, Fe 0.44, As 0.52, Se до 1.4, Sb до 0.2, In и Ga до 0.06 (эпизодически), Ni до 0.02. Средний состав сфалерита (мас. %): Zn 56.64 (56.3–57.0), Cd 8.29 (7.7–9.2), S 32.49 (32.2–32.9). Средние содержания примесей (мас. %): Cu 0.54, Fe 0.30, As 0.28. Фрамбоидальный пирит из карбонатного матрикса является второстепенным сульфидным минералом. Он содержит примеси (мас. %): Cu до 5.6, Ni до 2.5, Se до 1.4, As до 0.5, V до 0.4,

Sb до 0.05 (эпизодически), Zn и Ga до 0.04, In до 0.02 (эпизодически). Содержания теллура во всех изученных сульфидах ниже предела обнаружения. Самородный Se сосредоточен в интерстициях фрамбоидального пирита [Fleurance et al., 2013].

Франколит постоянно содержит изоморфные примеси V и U⁴⁺ [Abed, 2012; Abed, Sadaqah, 2013]. В микротрещинах фрагментов костных остатков присутствует барит, что объясняет связь части Ba с фосфатной фракцией. Обогащение фосфатно-силикатной фракции Cd и Zn отчасти можно объяснить присутствием в породе тонких (размер индивидов <3 мкм) агрегатов опала и (Zn,Cd)S. Присутствие S (25 %), Ni, Cd, Co и V в карбонатной фракции, вероятно, связано с присутствием в осадке тонкодисперсных сульфидов, растворимых в HCl + HF вследствие большой удельной поверхности и низкой степени кристалличности.

Общепризнано, что аномально высокое обогащение осадков группы Белга микроэлементами связано с их формированием в зоне апвеллинга, что подтверждается отношениями индикаторных элементов (обогащение P и Cd на фоне низких содержаний Co и Mn) [Delgadillo-Hinojosa et al., 2001; Brumsack, 2006; Abed, 2012; Abed, Sadaqah, 2013]. Вместе с тем, обогащение этих осадков Cr, Zn Ni и Cd и аномально высокое Cd/Zn отношение (до 1.88) не укладывается в диапазон геохимических характеристик типичных осадков зоны апвеллинга [Fleurance et al., 2013]. Высокие Cd/Zn отношения, характеризующие карбонатные осадки, сульфидные руды и собственно сфалерит, принято рассматривать как геохимический индикатор месторождений типа долины Миссисипи [Schwartz, 2000; Ye et al., 2012; Fleurance et al., 2013]. На этом основании аккумуляция микроэлементов в карбонатных шельфовых осадках территории современной Иордании связывается с поступлением металлов из дополнительных источников [Fleurance et al., 2013]. В качестве таковых рассматриваются гидротермальные флюиды, непосредственно разгружавшиеся в океан, либо морские воды, обогащенные металлами, выщелоченными из расположенных к северу офиолитов островодужных комплексов Баер Бассит (*Baer Bassit*, СЗ Сирия) и Тродос (*Troodos*, Кипр), активных в момент отложения осадков группы Белга.

Таким образом, нами получены минералогические и геохимические доказательства того, что породы группы Белга (прежде всего, маастрихт-палеоценовые битуминозные мелы и мергели формации Мувакар (*Muwaqqar Fm.* в центральной Иордании)) представляют собой «переходное звено» от первичных морских осадков к рудоносным карбонатам типа долины Миссисипи. По текстурным характеристикам, пористости, сохранности фауны и степени зрелости органического вещества они близки к первичному осадку. На этой стадии диагенетических преобразований металлы еще сохраняют частичную связь с первичными минеральными «депо» (карбонат Ca (U, Ni, Cd, Co, V), франколит (Cd, Co, Cr, V, Zn, Ni)), тогда как в органическом веществе их концентрации уже не превышают пределов обнаружения. Ряд металлов (Zn, Cd, Cu, Ni, V), а также As, Se и Sb перераспределяются и аккумулируются в сульфидах; имеет место собирательная перекристаллизация Cd-вюртцита и Cd-сфалерита. Дальнейшее исследование металлоносных осадков формации Мувакар позволит реконструировать процессы, контролируемые перераспределение рудного вещества на стадии раннего диагенеза. В актуальных моделях формирования месторождений типа долины Миссисипи этот временной интервал пока является «белым пятном» [Ye et al., 2012].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-05-00760.

Литература

- Abanda P., Hannigan R.* Effect of diagenesis on trace element partitioning in shales // *Chemical Geology*. 2006. Vol. 230. P. 42–59.
- Abed A.* Review of uranium in the Jordanian phosphorites: Distribution, genesis and industry // *Jordan Journal of Earth and Environmental Sciences*. 2012. Vol. 4. P. 35–45.
- Abed A., Sadaqah R.* Enrichment of uranium in the uppermost Al-Hisa Phosphorite Formation, Eshidiyya basin, southern Jordan // *Journal of African Earth Sciences*. 2013. Vol. 77. P. 31–40.
- Brunsack H.-J.* The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: implications for Cretaceous black shale formation // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2006. Vol. 232. P. 344–361.
- Delgadillo-Hinojosa F., Macías-Zamora J. V., Segovia-Zavala J. A. et al.* Cadmium enrichment in the Gulf of California // *Marine Chemistry*. 2001. Vol. 75. P. 109–122.
- Fleurance S., Cuney M., Malartre M. et al.* Origin of the extreme polymetallic enrichment (Cd, Cr, Mo, Ni, U, V, Zn) of the Late Cretaceous–Early Tertiary Belqa Group, central Jordan // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2013. Vol. 369. P. 201–219.
- Nathan Y., Soudry D., Levy Y. et al.* Geochemistry of cadmium in the Negev phosphorites // *Chemical Geology*. 1997. Vol. 142. P. 87–107.
- Schwartz M. O.* Cadmium in zinc deposits: economic geology of a polluting element // *International Geology Review*. 2000. Vol. 42. P. 445–469.
- Ye L., Cook N. J., Liu T. et al.* The Niujiaotang Cd-rich zinc deposit, Duyun, Guizhou province, southwest China: ore genesis and mechanisms of cadmium concentration // *Mineralium Deposita*. 2012. Vol. 47. P. 683–700.