

совую долю одного оксида вычисляют по разности суммарной массовой доли оксидов Са и Mg и массовой доли одного из оксидов. Метод измерения массовой доли нерастворимого остатка основан на выделении нерастворимого остатка после обработки навески доломита соляной кислотой, его прокаливают при температуре 950 °С и взвешивают.

Данные таблицы представлены на диаграмме (рис. 2). На диаграмме видна прямая зависимость между содержаниями оксидов Са и Mg. Содержания вредных примесей в доломитах (SiO_2 и R_2O_3) не настолько линейно зависимы от содержания оксидов Са и Mg.

Таким образом, основываясь на технологических требованиях к доломитам марки ДК-3, наиболее продуктивной толщей для добычи полезного ископаемого является кудеяровская, т. к. в ней наибольшее содержание Mg и наименьшее вредных примесей. Химический состав тургеневской толщи не удовлетворяет кондициям из-за высокого содержания вредных примесей за исключением образцов 6 и 7 с доломитами высокого качества, соответствующими техническим требованиям и имеющими допустимое количество вредных примесей. Озерская толща непригодна для добычи конвертерных доломитов из-за превышения практически всех допустимых параметров.

Литература

Ефимов В.А. Регламент технологического процесса переработки доломита на технологической линии ЦКД. Данков: АО «Доломит», 2008. 19 с.

Окороков В.А. Литология карбонатных отложений фаменского яруса Воронежской антеклизы // Автореф. дис. докт. геол.-мин. наук. Воронеж: ВГУ, 1998. 36 с.

Окороков В.А., Савко А.Д. Литология фаменских отложений Воронежской антеклизы. Воронеж: ВГУ, 1998. 124 с.

Сычева В.Е. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации на 1 января 2018 года. Вып. 71: Доломит для металлургии. М.: Росгеолфонд, 2018. 55 с.

М.С. Глухов

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань
gluhov.mixail2015@yandex.ru*

Диагностика генетических признаков магнитных микросферул из осадочных пород

(научный руководитель – д.г.-м.н. Р.Х. Сунгатуллин)

Обнаружение магнитных микросферул (ММ) в древних осадочных породах является общеизвестным фактом. Подобные объекты несут информацию о составе космических тел, процессах внеземного минералообразования, влиянии космического вещества на геологические процессы, климат и развитие жизни на Земле, а также о природных земных и техногенных процессах минералообразования. Строение и состав ММ космического, вулканогенного и техногенного происхождения часто имеют общие признаки, что осложняет их диагностику.

В настоящей работе собраны данные о строении и составе 400 ММ из осадочных отложений европейской части России. Объектами изучения стали пермские эвапориты (калийно-магниево-соли Калининградско-Гданьского и Верхнекамского соленосных бассейнов, эвапориты Камско-Устьинского и Байматского месторождений гипса), каменноугольные терригенно-карбонатные породы (скважины Усть-Черемшанского прогиба Волго-Уральской антеклизы и Прикаспийской впадины, разрез Усолка в Предуральском прогибе) и голоценовый болотный торф (Обуховское болото, Ярославская область).

Цель работы – выявление диагностических признаков космогенного происхождения ММ в осадочных породах. Задачи исследования: подбор комплекса прецизионных методов для изучения строения и состава ММ из осадочных пород; сравнение полученных данных с ММ техногенного и вулканического происхождения. Основные методы, которые применялись для исследования ММ в данной работе: оптическая микроскопия, рентгеновская компьютерная томография (РКТ), рамановская спектроскопия (РС), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с энергодисперсионной спектрометрией (ЭДС). Точность измерения (ЭДС) 0.1–1 % (КФУ, оператор Б.М. Галиуллин).

Для пробоподготовки ММ к прецизионным исследованиям использовался бинокулярный микроскоп. ММ представляют собой черные шарики, обладающие металлическим блеском с гладкой или матовой шероховатой поверхностью. С помощью РКТ изучалось распределение рентгеноплотного вещества сферичной и глобулярной формы внутри породы. Полученные результаты подтверждают присутствие природных ММ в осадочных породах, что опровергает возможность их техногенного происхождения за счет загрязнения образцов в ходе лабораторной подготовки.

Применение СЭМ и РКТ позволило изучить поверхностное и внутреннее строение ММ. Практически все ММ обладают сферичной и очень редко (4 %) каплевидной формой; их размеры составляют 5–330 мкм. Текстурная поверхность ММ разнообразна: дендритная, скелетная, перьевидная, чешуйчатая, блочно-мозаичная. Поверхность каплевидных частиц обладает дендритной и скелетной текстурой. На поверхности и во внутренней части встречаются кристаллы с гранями октаэдра, усеченного октаэдра, кубооктаэдра и ромбододекаэдра. По результатам РКТ внутри ММ имеются крупные субсферические полости или небольшие пустоты неправильной формы. Преимущественно отсутствует дифференциация вещества от центра к периферии ММ.

Среди изученных автором 171 ММ техногенного [Сокол и др., 2001; Zhang et al., 2014; Глухов, 2019; Макаров и др., 2020] и 76 ММ вулканогенного [Рычагов и др., 1996; Гребенников и др., 2012; Кориневский В.Г., Кориневский Е.В., 2019] происхождений также встречаются дендритные, скелетные и блочно-мозаичные текстуры. Однако форма этих ММ преимущественно глобулярная (а не сферичная); для них характерны повышенная пористость (особенно в техногенных объектах) и наличие дифференциации вещества внутри глобулы, что отличает их от изученных нами объектов в осадочных породах.

Диаметр ММ разного генезиса существенно отличается (табл. 1). Так, среди ММ из осадочных пород наиболее часто встречается диаметр до 10 мкм (около 40 %), количество ММ размером 10–50 мкм составляет 42 %. Подобное логнормальное распределение ММ по диаметру характерно для ММ из района падения Сихотэ-Алинского метеорита [Krinov, 1964].

Для исследования минерального состава ММ с помощью поляризационного микроскопа изготавливались полированные препараты. Полированные ММ имеют однородную поверх-

Таблица 1

Распределение ММ по диаметру

| ММ | Диаметр, мкм | | | | | | | | |
|----------------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|---------|------|
| | 0–10 | 10–20 | 20–30 | 30–50 | 50–80 | 80–100 | 100–150 | 150–200 | >300 |
| Частота встречаемости, % | | | | | | | | | |
| Из осадочных пород | 37 | 16 | 12 | 14 | 3 | 4 | 9 | 4 | 1 |
| Из техногенных образований | 1 | 5 | 8 | 13 | 32 | 15 | 14 | 8 | 4 |
| Из вулканических пород | 3 | 5 | 7 | 4 | 0 | 2 | 10 | 16 | 53 |

Химический состав ММ различного происхождения

| Оксид | n ₁ | n ₂ | n ₃ | Min ₁ -max ₁ | Min ₂ -max ₂ | Min ₃ -max ₃ | $\bar{X}\bar{X}_1$ | $\bar{X}\bar{X}_2$ | $\bar{X}\bar{X}_3$ | δ^2_1 | δ^2_2 | δ^2_3 |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------|--------------|--------------|
| | | | | мас. % | | | | | | | | |
| FeO | 400 | 76 | 171 | 60.4–100 | 3.8–99.0 | 12.9–100 | 96.3 | 63.8 | 73.6 | 14.9 | 950 | 277 |
| Al ₂ O ₃ | 203 | 65 | 170 | 0.1–12.9 | 0–32.1 | 0.4–28.0 | 1.7 | 4.0 | 4.4 | 4.2 | 24.4 | 17.9 |
| SiO ₂ | 284 | 66 | 166 | 0.1–34.6 | 0.7–81.9 | 0.1–81.9 | 2.1 | 17.2 | 11.3 | 11.8 | 230 | 152 |
| Cr ₂ O ₃ | 61 | 3 | 2 | 0.2–14.6 | 0.1–0.4 | 0.9–7.0 | 1.3 | 0.2 | 3.9 | 3.5 | 0.03 | 18.6 |
| NiO | 106 | 2 | 37 | 0.1–2.5 | 0.1–0.3 | 0.1–2.1 | 1.6 | 0.2 | 1.1 | 0.2 | 0.04 | 0.4 |
| TiO ₂ | 27 | 37 | 66 | 0.1–4.7 | 0.1–56.1 | 0.1–8.0 | 1.2 | 21.8 | 0.4 | 1.0 | 332 | 1.0 |
| MgO | 55 | 22 | 119 | 0.1–4.5 | 0.1–6.1 | 0.1–15.9 | 0.8 | 2.7 | 3.0 | 0.6 | 3.8 | 10.3 |
| MnO | 137 | 59 | 118 | 0.1–4.3 | 0.1–16.1 | 0.1–4.9 | 0.9 | 3.9 | 1.3 | 0.4 | 23.8 | 0.9 |
| CaO | 67 | 21 | 118 | 0.1–5.0 | 0.1–14.1 | 0.1–29.2 | 0.9 | 4.3 | 3.6 | 1.0 | 19.6 | 34.3 |
| CuO | 7 | 0.0 | 40 | 0.1–10.4 | 0.0 | 0.1–42.6 | 2.6 | 0 | 6.3 | 11.9 | 0.0 | 115 |
| ZnO | 7 | 0.0 | 42 | 0.1–13.3 | 0.0 | 0.2–10.9 | 4.1 | 0 | 3.5 | 28.2 | 0.0 | 9.7 |

Примечание. ММ из: 1 – осадочных пород, 2 – вулканогенных пород, 3 – техногенных образований; все железо как FeO; n – количество; min–max – минимальное и максимальное содержание; $\bar{X}\bar{X}$ – среднее арифметическое; δ^2 – дисперсия.

ность серого, серовато-белого цвета, что в сочетании с магнитными свойствами и цветом поверхности может указывать на магнетит. Данный вывод подтверждается результатами РС. Использование рамановской спектроскопии для минерального картирования показало однородный состав внутренней части, что согласуется с данными оптической микроскопии и томографии [Глухов, 2019].

Химический состав по результатам ЭДС показал, что главным компонентом, слагающим ММ, является FeO (88–100 мас. %). Примеси представлены Al₂O₃, CaO, MgO, NiO, Cr₂O₃, MnO, TiO₂, CuO и ZnO (табл. 2). Любой из перечисленных компонентов-примесей может изоморфно входить в структуру магнетита и образовывать непрерывные ряды твердых растворов феррошпинелей (магнезиоферрит, хромит, яacobсит и др.). Содержание SiO₂ (табл. 2) указывает на присутствие железистой стеклофазы, однако визуально она не отмечена, кроме редких (<1 %) ММ с гладкой поверхностью. Кристаллы магнетита и феррошпинелей на поверхности не были обнаружены, а малые размеры (15 мкм) и имеющийся уровень техники не позволяют изучить внутреннее строение. Поэтому предполагается, что у большинства ММ стеклофаза заполняет пространство между сростками дендритов и кристаллов магнетита. Также не исключается наличие внутри стеклофазы ферритов Ca, Mg, Al, на что указывают результаты ЭДС картирования. Для ММ с гладкой поверхностью и высоким содержанием стеклофазы (до 34.6 мас. %) предполагается наличие кристаллов магнетита во внутренней части, что характерно для космических сферул G-типа [Goderis et al., 2020].

Приведенный выше набор примесей обнаруживается у техногенных и вулканогенных ММ. При сопоставлении среднего химического состава ММ (рис. 1, табл. 2) видно, что средние содержания некоторых элементов существенно отличаются (см. табл. 2). Главные отличия заключаются в повышенном содержании FeO и низких концентрациях SiO₂ в ММ из осадочных пород. ММ вулканогенного происхождения характеризуются низкими содержаниями Cr₂O₃, NiO и повышенным – TiO₂. Также отличаются содержания и других оксидов (CuO и ZnO).

Таким образом, исходя из полученных данных о составе, ММ из осадочных пород являются наиболее однородными по составу и состоят из магнетита. В составе техногенных ММ преобладает стекло, а в вулканогенных – ферриты (рис. 2а). На тройной диаграмме FeO–

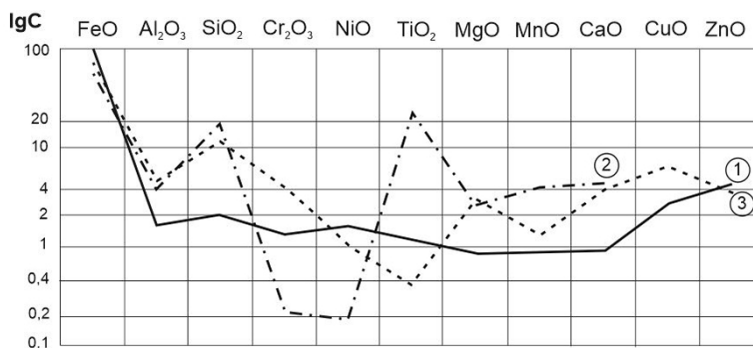


Рис. 1. Диаграмма среднего химического состава магнитных микросферул различного происхождения: из осадочных (1) и вулканогенных (2) пород и техногенных образований (3).

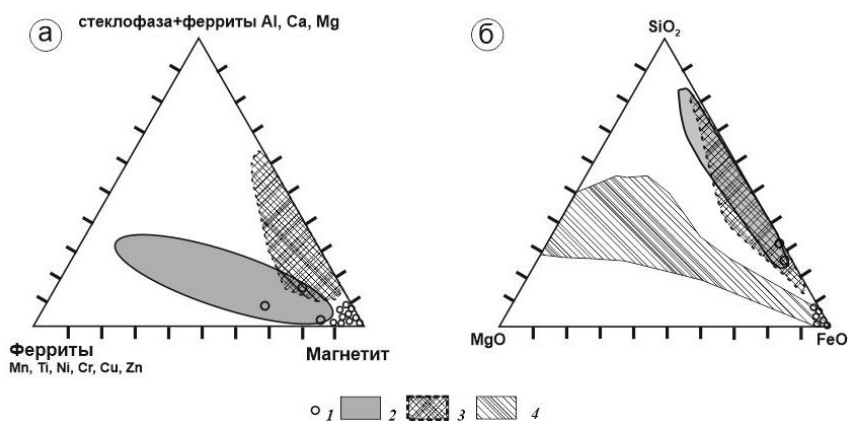


Рис. 2. Минералогический (а) и химический (б) состав ММ.

ММ из: 1 – осадочных пород (а, б), 2 – вулканогенных пород (а), 3 – техногенных образований (а), 4 – область составов космических микросферул, микрометеоритов и ММ из осадочных пород (б) по [Goderis et al., 2020].

SiO₂–MgO (рис. 2б) ММ из осадочных пород находятся в области космических микросферул и микрометеоритов [Goderis et al., 2020]. В области техногенных и вулканогенных ММ попадают не более 5 % изученных ММ из осадочных пород, которые предположительно могут иметь вулканическое происхождение. Состав изученных ММ из осадочных пород характерен для абляционных и высокожелезистых космических ММ [Andronikov et al., 2016; Goderis et al., 2020]. Космические ММ отличаются от абляционных ММ отсутствием внутреннего Fe-Ni ядра, субсферической полости и небольшими (до 100 мкм) размерами [Andronikov et al., 2016; Krinov, 1964].

Установлено, что субсферические полости встречаются не только у ММ с диаметром более 100 мкм, но также в ММ с диаметром 50–100 мкм. Поэтому абляционные сферулы могут обладать размерами от 50 мкм и более. Существует мнение [Krinov, 1964], что наличие ММ с вытянутой каплевидной формой указывает на их абляционное происхождение.

Из вышеизложенного следует, что изучение строения и состава ММ комплексом прецизионных методов позволяет наиболее точно диагностировать их генетические признаки. В результате показано, что подавляющая (более 90 %) часть изученных ММ из осадочных

пород являются веществом космического происхождения или же образованы за счет абляции метеороидов в земной атмосфере и дальнейшего захоронения в осадках. Все это открывает возможность использования находок ММ как дополнительного инструмента при корреляции разновозрастных полифациальных отложений.

Литература

Глухов М.С. Морфология и внутреннее строение природных и техногенных железоксидных микросфер // Известия УГГУ. 2019. Вып. 1. № 53. С. 60–66.

Гребенников А.В., Щека С.А., Карабцов А.А. Силикатно-металлические сферулы и проблема механизма игнимбритовых извержений (на примере Якугинской вулкано-тектонической структуры) // Вулканология и сейсмология. 2012. № 4. С. 3–22.

Кориневский В.Г., Кориневский Е.В. Металлические микросферулы в трахибазальтах Южного Урала // Отечественная геология. 2019. № 5. С. 66–75.

Макаров А.Б., Глухов М.С., Паньшин М.А., Хасанова Г.Г. Морфология, химический состав и возможные технологии переработки пиритных огарков (на примере отвалов Кировградского медеплавильного комбината) // Вестник Уральского отделения Российского минералогического общества. 2020. № 17. С. 66–70.

Рычагов С.Н., Главатских С.Ф., Сандимирова Е.И. Рудные и силикатные магнитные шарики как индикаторы структуры, флюидного режима и минералорудообразования в современной гидротермальной системе Баранского (о-в Итуруп) // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38. № 1. С. 31–40.

Сокол Э.В., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Френкель А.Э. Природа, химический и фазовый состав энергетических зол челябинских углей. Новосибирск: Гео, 2001. 107 с.

Andronikov A.V., Andronikova I.E., Loehn C.W., Lafuente B., Ballenger J.A.M., Crawford G.T., Lauretta D.S. Implications from chemical, structural and mineralogical studies of magnetic microspherules from around the lower Younger Dryas boundary (New Mexico, USA) // Geografiska Annaler: Series A, Physical Geography. 2016. Vol. 20. P. 1–21.

Goderis S., Soens B., Huber M.S., McKibbin S.M., van Ginneken M., van Maldeghem F., Debaille V., Greenwood R.C., Franchi I.A., Cnudde V., van Malderen S., Vanhaecke F., Koeberl C., Topa D., Claeys P. Cosmic spherules from Widerøefjellet, Sør Rondane Mountains (East Antarctica) // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2020. Vol. 270. P. 112–143.

Krinov E.L. Scattered meteoritic matter in the area of fall of the Sikhote-Alin iron meteorite // Annals of the New York Academy of Sciences. 1964. Vol. 119. Is. 1. P. 224–234.

Zhang H., Shen S-Z., Cao C-Q., Zheng Q-F. Origins of microspherules from the Permian–Triassic boundary event layers in South China // Lithos. 2014. Vol. 204. P. 246–257.

А. Р. Гайнанова¹, О. П. Шиловский^{1,2}

¹ – Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

² – Музей естественной истории Татарстана, г. Казань

nau@hotmail.ru

Особенности распределения химических элементов в костной ткани пермских тетрапод

Фоссилизация является длительным и сложным процессом замещения тканей живых организмов минералами. Условия среды, в которых происходит фоссилизация, и строение тканей организмов, влияют на распределение химических элементов в ископаемых остатках. Данная работа посвящена сравнительному анализу пермских тетрапод Котельничского местонахождения и местонахождения Сундырь-1 методами оптической микроскопии, микрорентгенофлуоресцентного и СЭМ анализов.