ЧАСТЬ 6. НЕРУДНОЕ СЫРЬЕ И АКТУАЛЬНЫЕ ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Л.Я. Кабанова, М.А. Корекина
Южно-Уральский федеральный научный центр
минералогии и геоэкологии УрО РАН, Институт минералогии, г. Миасс
maria@mineralogy.ru

Особенности формирования кремнеземного сырья гор Аптечной и Орлова (Средний Урал)

При возрастающем спросе на высококачественное кремнеземное сырье для нужд строительной, металлургической и других отраслей промышленности актуальной является задача поиска новых перспективных месторождений [Анфилогов и др., 2015; Кабанова и др., 2017; Игуменцева и др., 2019; Корекина и др., 2020]. К основным объектам кремнеземного сырья наряду с месторождениями кварца и кварцитов относятся месторождения кварцевых песчаников с высоким содержанием SiO_2 (до 99.9 мас. %). Песчаники, как правило, образуют пластовые тела разной мощности и протяженности, для них также характерен невыдержанный минеральный состав, обусловленный особенностями их формирования. Следует отметить, что на фоне большого количества публикаций по традиционным объектам кварцевые песчаники до последнего времени остаются слабоизученными.

На Среднем Урале расположены два крупных объекта, сложенные кварцевыми песчаниками с содержанием SiO_2 96.6–96.8 мас. % [Кармазин, 1935ф]. Они слагают вершины горы Аптечная и горы Орлова, расположенных в окрестностях г. Нижние Серги. Песчаники залегают среди кремнистых пород и имеют нестабильный минеральный состав, что значительно затрудняет их промышленную разработку. Основная цель данной работы – определить минералогический состав кварцевых песчаников гор Аптечной и Орлова, а также установить температурные интервалы их формирования на основе изучения минералогических и термобарогеохимических особенностей.

В геологическом отношении горы Аптечная и Орлова локализуются в пределах Бардымского сегмента Лемвинской структурно-формационной мегазоны, среди пород заставкинской свиты (D_2z) [Гаврилова и др., 2008; Иванов, Пучков, 1986]. Породы заставкинской свиты представлены толщей кварцевых песчаников с подчиненными прослоями кремнистых пород. Песчаники слагают вершины гор, наряду с глинистыми сланцами и алевролитами [Легенда…, 1998; Стратиграфические…, 1993].

Кварцевые песчаники горы Орлова темно-серого, почти черного, серого, желтовато- и буровато-серого цвета с пятнистыми обособлениями. Участками они сложены халцедоном с незначительной примесью глинистого материала либо – мелкозернистым кварцем с примесью мелких чешуек слюды. В шлифах песчаник характеризуется микро- и мелкозернистой структурой, брекчиевой, местами пористой текстурой. Участки существенно кварцевого состава (кварц 95–98 %, серицит 2–5 %, гематит 1–3 %) сложены мелкими зернами кварца, чешуйками бесцветной слюды и точечными зернами рудного минерала.

В породе иногда присутствуют поры округлой формы, выполненные волокнистым халцедоном и мелкозернистым кварцем. Наряду с порами встречаются округлые и округло-овальные обособления, сходные с порами, но которые в отличие от них имеют зубчатые

ограничения. Это реликты радиолярий, а своеобразные зубчатые выступы – реликты шипов, часто подчеркнутые буроватой окраской железистых охр (рис. а). Иногда виден исходный опаловый скелет, но в большинстве случаев он превращен в халцедон. Внутренние полости скелета радиолярий выполнены волокнистым халцедоном, мелкозернистым кварцем (рис. б), иногда гидроксидами Fe. Можно предположить, что радиолярии были однокамерными, если полость скелета выполнена одним минералом, и многокамерными в случае выполнения несколькими минералами. Участки, сложенные халцедоном с небольшим количеством кристобалита, примесью чешуек слюды и рудного вещества, являются реликтами глинисто-кремнистого алевролита. В шлифах отчетливо видны взаимоотношения мелкозернистого кварцевого песчаника и глинисто-кремнистой породы. На границе этих пород кристаллы и зерна кварца нарастают на мелкие зерна-затравки халцедоново-кремнистой породы.

Кварцевые песчаники горы Аптечной макроскопически светло-серые, мелкозернистые породы, массивные, часто пятнисто окрашенные с пятнами и прожилково-линзовидными обособлениями более светлых или буровато-коричневых цветов, иногда полосчатые или слоистые. В шлифе порода представляет собой измененный, интенсивно окварцованный песчаник мелкозернистой структуры, массивной, местами пористой текстуры. Количественно-минералогический состав породы: кварц 90–95 об. %, редкие зерна минералов и окатанные обломки пород – 5–10 об. %. Размер флюидных включений не превышает 2–5 мкм. Включений минералов в зернах нет. Пятнистые разности характеризуются присутствием интенсивно гематитизированных участков, в которых зерна кварца корродированы гематит-кварцевым или гематит-кремнистым цементом. Объем цемента переменный: в некоторых случаях количество его увеличивается до 60–65 об. %. Реликтовые зерна интенсивно корродированы, структура в этих местах псевдопорфировая. Редкие минералы представлены окатанными, часто деформированными зернами эпидота, чешуйками слюды (серицита), редкими зернами циркона и рудных минералов (магнетита и гематита), находящихся обычно в цементе, реже в зернах кварца.

Кварциты горы Аптечной светлые, плотные, массивные породы, тонко- мелкозернистые, иногда со слабовыраженной полосчатостью, местами косой, по-видимому, являющейся реликтовой слоистостью исходной породы. Прослеживается последовательность преобразования песчаника в кварцит, когда отдельные реликтовые зерна исходной породы находятся в мелкозернистой основной ткани, формируя псевдопорфиробластовую структуру. В процессе интенсивного окварцевания порода становится однородной и состоит из преобладающих

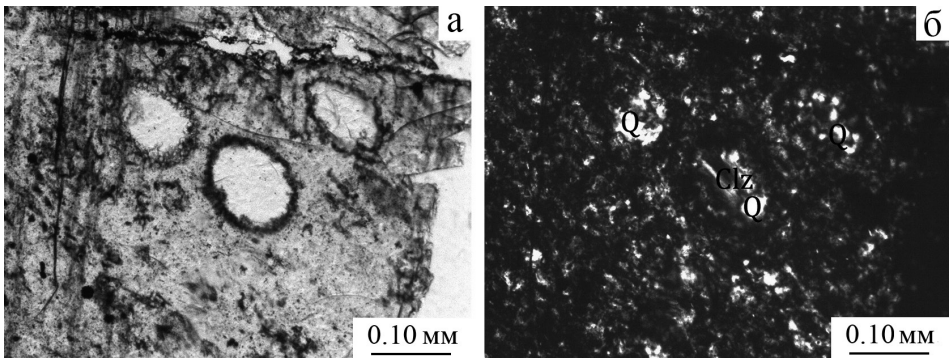

Рис. Кварцевый песчаник: а) реликты радиолярий в кварцевой части брекчии; б) выполнение внутренних полостей радиолярий волокнистым халцедоном или кварцем. Фото шлифов: а – без анализатора; б – с анализатором.

мелких зерен новообразованного кварца. В пустотах и полостях содержится переменное количество гематита.

Для оценки температур образования пород были проанализированы флюидные включения в плоскополированных пластинах толщиной 0.5–0.8 мм. Термометрические измерения выполнены в термокамере TMS-600 (Linkam) с программным обеспечением LinkSystem 32 DV-NC и оптическим микроскопом Olympus BX51, позволяющей производить измерения температур фазовых переходов в интервале от –196 до +600 °С (Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе, аналитик Н.К. Никандрова). Точность измерений составляет ±0.1 °С в интервале температур от –20 до +80 °С и ±1 °С – за пределами этого интервала.

В кварцевых песчаниках и кварцитах присутствуют двухфазные первично-вторичные флюидные включения размером 2–5, редко 10 мкм. Флюидные включения овальной, округлой формы, реже удлиненные, угловатые, образующие ленточные скопления и поля. Газовая вакуоль не превышает 40 % объема включения. Температуры гомогенизации включений из кварца кварцевых песчаников горы Орлова составляют 259–155 °С (n = 25, в жидкую фазу), кварцевых песчаников горы Аптечной – 275–100 °С (n = 19), кварцитов горы Аптечной – 311–153 °С (n = 20).

Породы горы Орлова представляют собой брекчированные песчаники, возникшие в процессе диагенеза и последующего преобразования глинисто-кремнистых алевролитов под воздействием растворов, содержащих Si и Fe. Реликты радиолярий, полости которых выполнены кремнистым материалом (халцедоном и мелкозернистым кварцем), иногда гематитом, и присутствие многочисленных жил кварцевого и гематит-кварцевого состава подтверждают этот вывод. Температуры образования песчаников соответствуют стадии диагенеза.

Кварцевые песчаники горы Аптечной образовались за счет кремнисто-глинистых алевролитов и аркозовых песчаников в процессе гидротермальной проработки, т. е. в процессе диагенеза органогенных радиоляриевых кремнистых пород и кремнистых осадков, в то время как тонко- мелкозернистые кварциты являются вторичными образованиями, возникшими в результате метаморфических преобразований кварцевых песчаников. Более высокие температуры гомогенизации флюидных включений, чем на горе Орлова, обусловлены дополнительным внешним прогревом пород.

Авторы выражают благодарность Н.К. Никандровой за проведение аналитических работ.

Литература

Анфилогов В.Н., Кабанова Л.Я., Игуменцева М.А., Никандрова Н.К., Лебедев А.С. Геологическое строение, петрография и минералогия месторождения кварцитов Бурал-Сарьдаг (Восточный Саян) // Разведка и охрана недр. 2015. № 7. С. 18–23.

Гаврилова С.П., Успенская Е.А., Градовский И.Ф., Малютип С.А. Силурийский вулканизм Бардымской структурно-формационной зоны (Средний Урал) // Известия высших учебных заведений «Геология и разведка». 2008. № 3. С. 14–21.

Иванов К.С., Пучков В.Н. Новые данные по геологии палеозоя Европейского склона Урала. Формирование земной коры Урала. М.: Наука, 1986. 248 с.

Игуменцева М.А., Кабанова Л.Я., Анфилогов В.Н., Штенберг М.В. Блинов И.А., Рыжков В.М. Кварцевые обособления в сланцах и амфиболитах Восточно-Уфалейской зоны как источник кварцевого сырья (Южный Урал) // Литосфера. 2019. Т. 19. № 4. С. 588–597.

Кабанова Л.Я., Анфилогов В.Н., Игуменцева М.А. Петрографические особенности кварцитов хребта Алабия как возможный источник кварцевого сырья // Разведка и охрана недр. 2017. № 1. С. 19–25.

Кармазин И.Д. Отчет по морфологическому и минералого-петрографическому изучению месторождений кварцитов Урала. Урал НИГРИ. Свердловск, 1935ф. 76 с.

Корекина М.А., Кабанова Л.Я., Рыжков В.М., Зайнуллина Р.Т. Монокварциты месторождения Бурал-Сарьдаг как источник для получения высокочистых кварцевых стекол // Минералы: строение, свойства, методы исследования. 2020. № 11. С. 137–138.

Легенда Среднеуральской серии Государственной геологической карты Российской Федерации масштаба 1:200 000. (Составили тему В.В. Шалагинов, В.В. Стефановский) Екатеринбург, 1998.

Стратиграфические схемы Урала (докембрий, палеозой), принятые IV Уральским стратиграфическим совещанием. Екатеринбург, 1993.

Л.А. Ахматова
Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург
natali-kis.kis@mail.ru

Зональные кристаллы рубина и розового сапфира из амфиболитов Алабашского проявления на Среднем Урале

(научный руководитель – д.г.-м.н. А.Ю. Кисин)

Участок Алабашка располагается в северо-западной внутренней части Мурзинского массива на площади хорошо известного Алабашского пегматитового поля. Площадь участка сложена амфиболитами, амфиболитовыми и биотитовыми гнейсами, кварц-биотитовыми сланцами, прорванными многочисленными дайками гранитов и пегматитов [Кисин, Коротеев, 2017]. В делювиально-аллювиальных россыпях Нижнеалабашского лога благородный корунд имеет различное происхождение и различные источники, установление которых возможно по типоморфным признакам (внешний вид, химический состав и включения). В связи с этим изучение типоморфных признаков корунда из различных источников необходимо для их использования при производстве поисково-оценочных работ [Ахматова, 2020а, б]. Анализы розовых сапфиров и рубинов выполнены в ЦКП «Геоаналитик» Института геологии и геохимии УрО РАН (аналитик Н.С. Чебыкин). Химический состав рубинов и минеральных включений в них изучался с помощью СЭМ JeolJSM-6390LV с ЭДС X-Max фирмы Oxford Instruments при ускоряющем напряжении 20 кВ, и эмиссионном токе 85 мкА, рабочее расстояние 10 мм.

Рубины, встречающиеся в амфиболитах, можно разделить на две основные группы, различные по интенсивности окраски, прозрачности и включениям. Для первой группы характерна зональная окраска от ярко-розового до малиново-красного цвета, низкая прозрачность, обусловленная большим количеством включений паргасита и герцинита размером до 1 мм (рис. 1). В подавляющем большинстве зерен красным цветом окрашена именно центральная часть.

Во второй группе розовые сапфиры ярко-розового цвета с фиолетовым оттенком, розово-сиреневого, иногда почти серо-розового цвета. Часто не имеют включений, замутнены по причине сильной трещиноватости. Для обеих групп форма кристаллов неправильная, таблитчатая, с плохо выраженными гранями и закругленными ребрами. Редко развиты грани пинакоида. Характерна сильная кавернозность, что объясняется их скелетным, футлярным ростом. Также одним из основных дефектов рубина из амфиболитов являются трещины отдельности, образовавшиеся в результате механических деформаций. В длинноволновом ультрафиолетовом свете рубины хорошо люминесцируют ярко-красным цветом [Ахматова, 2020а, б].

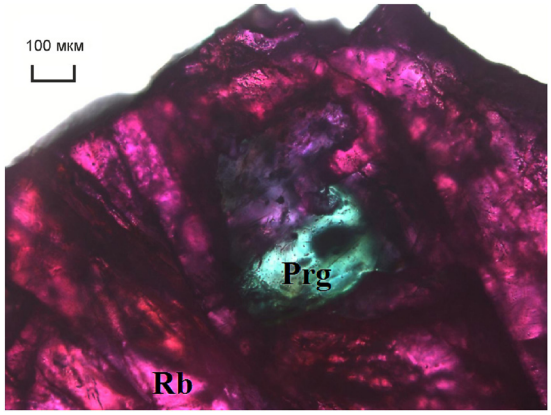

Рис. 1. Зерно рубина из амфиболита с включением Cr-паргасита.

Кристаллы первой группы являются наиболее интересными, т. к. часто обладают шелковистым отливом, что может дать эффект астеризма на камнях, обработанных в форме выпуклого кабошона. В ярко-красном рубине из амфиболита были обнаружены игольчатые включения рутила, ориентированные в трех плоскостях, что дает шелковистый отлив.

Центральная часть кристаллов обогащена Cr сильнее, чем краевая (рис. 2). В кристаллах розового сапфира из амфиболитов содержание Cr в центральной части зерна выше в пять раз, чем его содержание в краевой части. В розовых сапфирах из амфиболитов содержание Cr варьирует от 0.97 до 5.58 мас. % (табл. 1). Анализы №№ 4, 7, 10, 11, 15, отличающиеся от общей тенденции, подтверждают наличие зональной окраски кристаллов рубина и розовых сапфиров.

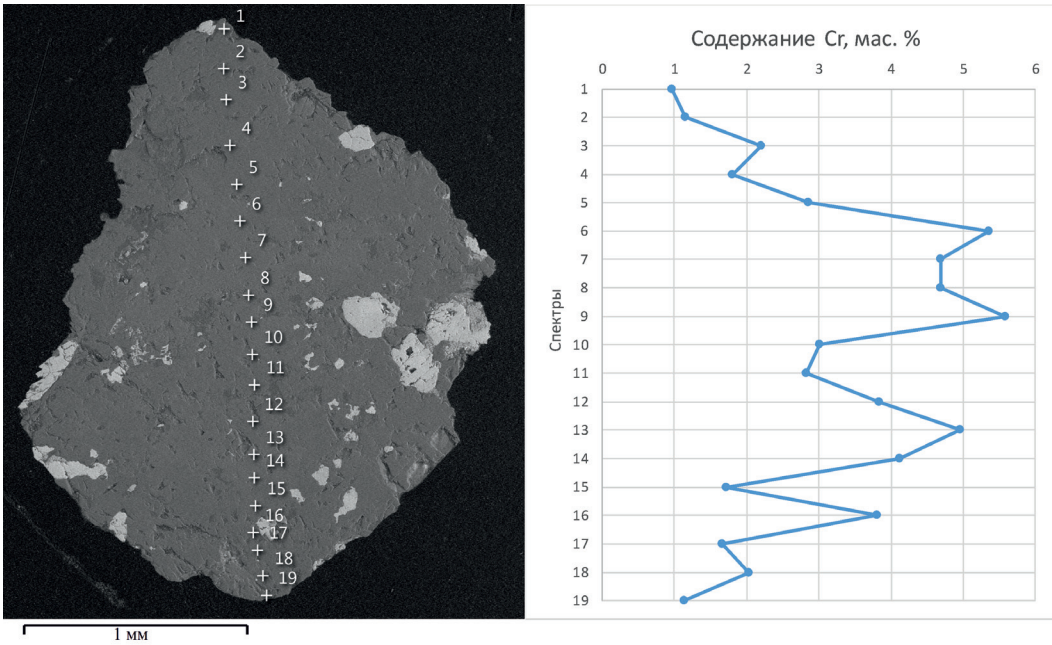

Рис. 2. Электронное изображение зонального рубина и точки анализов, справа график распределения Cr в рубине.

Таблица 1

Химический состав зонального кристалла рубина из амфиболита (мас. %)

№ анализа	O	Al	Cr
1	46.85	52.18	0.97
2	46.81	52.04	1.15
3	46.57	51.22	2.21
4	46.66	51.53	1.81
5	46.43	50.72	2.85
6	45.86	48.78	5.35
7	46.01	49.30	4.69
8	46.01	49.29	4.69
9	45.81	48.61	5.58
10	46.39	50.60	3.01
11	46.43	50.74	2.83
12	46.20	49.96	3.84
13	45.95	49.09	4.96
14	46.14	49.74	4.12
15	46.69	51.60	1.72
16	46.21	49.98	3.81
17	46.70	51.63	1.67
18	46.62	51.36	2.03
19	46.82	52.04	1.14

Примечание. Результаты анализов приведены к 100 %.

Таблица 2

Химический состав включений в рубинах из амфиболитов (вес. %)

Минерал	№ обр.	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Zn	Zr	Hf
Пикотит?	1	33.9	0.4	18.1					20.2		22.5	5.0		
Пикотит?		27.0	0.8	18.3				0.3	24.3	0.4	24.8	4.0		
Пикотит?		30.9	0.8	16.6				0.3	24.7		23.7	3.1		
Пикотит?		33.2	0.7	22.7					14.5		23.4	5.6		
Герцинит	3	40.4	4.4	29.8					4.4	0.3	19.7	1.0		
Герцинит		40.0	7.1	33.4					1.3		17.5	0.7		
Герцинит		39.4	6.5	32.3					2.4	0.3	18.3	0.7		
Пикотит?	4	36.5	2.5	23.3					12.8		22.7	2.2		
Циркон		32.5											66.3	1.1
Циркон		32.2							1.0				65.5	1.3
Амфибол		44.0		19.9	14.8	6.1					15.2			
Рутил	11	43.4		0.3			55.4		1.0					

Примечание. Пустая ячейка – содержание ниже предела обнаружения.

Для рубинов из амфиболита характерны относительно крупные включения темно-бурой непрозрачной шпинели (пикотит? и герцинит). Наблюдаются срастания корунда с тремолитом и паргаситом. Реже в рубине встречаются включения мусковита и адуляра. Отмечены мелкие кристаллики циркона и монацита (табл. 2).

В рубинах из амфиболитов распространены включения хромшпинелида (пикотит?) с содержанием Cr до 24.8 мас. %, примесью Zn, не превышающей 5.6 мас. %, и Mn до 0.4 мас. %. Также в рубинах из амфиболитов встречаются включения герцинита с содержанием Fe до

19.7 мас. %, с примесью Mg до 7.1 мас. %, Cr до 4.4 мас. %, Zn до 1.0 мас. % и Mn до 0.3 мас. %. В цирконе примесь Hf не превышает 1.3 мас. %. Монацит содержит (в порядке убывания) Ce (34.6 мас. %), La (19.6 мас. %), Nd (10.8 мас. %), Th (до 4.8 мас. %).

Таким образом, проведенные исследования показали, что рубины из первой группы характеризуются более высокими геммологическими качествами: кристаллы имеют насыщенную темно-красную окраску типа «голубиная кровь», часто зональную, наиболее яркую в центральной части. Зональная окраска обусловлена неравномерным распределением хрома.

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А18-118052590028-9.

Литература

Кисин А.Ю., Коротеев В.А. Блоковая складчатость и рудогенез. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2017. 349 с.

Ахматова Л.А. Типизация рубинов и розовых сапфиров из мраморов Нижнеалабашского проявления (Средний Урал) // Ежегодник-19. Тр. ИГГ УрО РАН, 2020а. Вып. 167. С. 111–114.

Ахматова Л.А. Типоморфизм рубинов и розовых сапфиров Нижнеалабашского участка // Уральская минералогическая школа-2020. Екатеринбург, 2020б. С. 13–14.

Е.С. Карасева[1], В.В. Мурзин[1], А.Ю. Кисин[1, 2]

[1] – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

lizavetakarasyova@outlook.com

[2] – Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург

Рудные желваки в ассоциации с демантоидовой минерализацией на Полдневском месторождении (Средний Урал)

Полдневское месторождение демантоида расположено на границе Свердловской и Челябинской областей, в зоне сочленения Восточно-Уральской, Центрально-Уральской и южной части Тагильской мегазон. Границы мегазон тектонические, фиксируются Серовско-Маукским (СМР) и Главным Уральским (ГУР) разломами, трассируемыми гипербазитовыми массивами и серпентинитовым меланжем.

Месторождение приурочено к Коркодинскому гипербазитовому массиву, протяженностью около 12 км при ширине до 2 км. Ориентировка месторождения север-северо-западная, согласно вмещающему одноименному разлому, входящему в зону ГУР. Геология месторождения обусловлена декомпрессионным разуплотнением массива ультраосновных пород и синдекомпрессионным многостадийным минералообразованием. Признаки структурного контроля не установлены. Демантоидная минерализация приурочена к серпентинизированным дунитам и клинопироксенитам. Минерализованные зоны с демантоидом сложены клинохризотилом, лизардитом, магнетитом, карбонатом и, вероятно, образуют рудные столбы [Кисин и др., 2020]. Существует проблема определения признаков демантоидной минерализации при поисках и разведке месторождения.

В карьере Полдневского месторождения в ассоциации с демантоидом иногда встречаются желваки, сложенные рудными минералами. Желваки имеют округлую, слегка вытянутую форму, такую же, как и у агрегатов демантоида (рис. 1). Размеры желваков до 5 см по наибольшему измерению. Вмещающие жильные минералы представлены серпентином (по данным термического и рентгенофазового анализа – клинохризотилом или лизардитом), перемежающимся с тонкими линзами шестоватого кальцита и крупными овальными зернами магнетита.

Рис. 1. Демантоид и рудный желвак в жильной массе Полдневского месторождения.

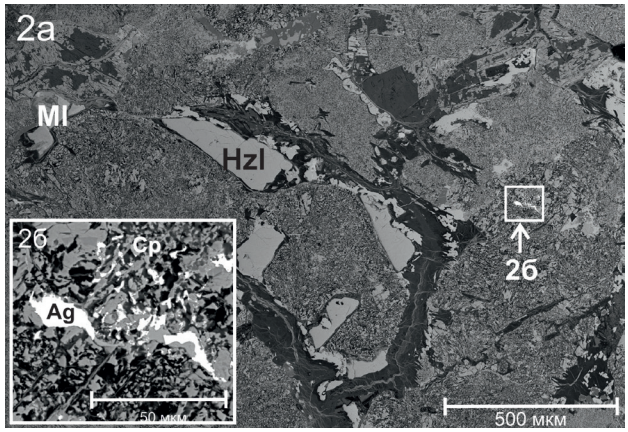

Рис. 2. Рудные минералы в составе желвака: а) вкрапленность миллерита (Ml) и хизлевудит (Hzl); б) самородное серебро (Ag) в куприте (Cp).

СЭМ фото.

Оптическими методами и с помощью СЭМ 450 X-Max 80 (ЦКП «Геоаналитик», ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург) в составе желваков диагностированы куприт, самородная медь, хизлевудит, пентландит, миллерит (рис. 2а). В одном желваке встречено самородное серебро (рис. 2б). Химический состав рудных минералов приведен в таблице.

Таблица

Химический состав минералов (мас. %)

№ анализа	S	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Hg	Минерал
1	39.43	–	–	–	60.57	–	–	–	Хизлевудит
2	47.21	–	–	–	46.86	5.94	–	–	Миллерит
3	–	0.47	–	–	1.02	0.98	95.77	1.76	Самородное серебро
4	–	–	0.69	–	1.34	97.97	–	–	Куприт
5	47.72	–	23.38	1.03	26.97	0.90	–	–	Пентландит
6	–	–	–	–	–	100.00	–	–	Самородная медь

Примечание. Химический состав нормирован на 100 %.

Зональность в строении желваков не наблюдается. Границы желваков извилистые. Из рудных минералов в составе желваков преобладает мелкозернистый куприт. Также присутствуют миаролы, стенки которых инкрустированы крупными кристаллами куприта. Самородная медь обычно представлена крупными или мелкими зернами в массе куприта; форма извилистая или параллельно-шестоватая. Примеси в составе самородной меди не установлены. Зерна самородного серебра и иногда их скопления локализуются в тонкозернистом пористом агрегате куприта, хизлевудита, миллерита и других минералов (рис. 2б). В составе серебра установлены примеси Hg, Ni, Cu и Cr (таблица). Из гипергенных минералов отмечается малахит в виде радиально-лучистых агрегатов, а также водные соединения Cu и Ni, окрашивающие карбонаты и лизардит в бирюзовый или желто-зеленый цвет.

Рудные желваки вне ассоциации с демантоидом на Полдневском месторождении не известны, что позволяет предполагать их парагенетическую связь. Благодаря гипергенным минералам желваки легко обнаруживаются в породе и используются на карьере в качестве поискового признака на гнезда демантоида.

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А18-118052590028-9.

Литература

Кисин А.Ю., Мурзин В.В., Карасева Е.С., Огородников В.Н., Поленов Ю.А., Селезнев С.Г., Озорнин Д.А. Проблемы структурного контроля демантоидовой минерализации на Полдневском месторождении // Известия УГГУ. 2020. № 2. С. 64–73.

А.Р. Богданова
Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург
ugulor96@mail.ru

Геохимические особенности пород дунит-верлит-клинопироксенит-габбрового комплекса массива Рай-Из (Полярный Урал)

(научный руководитель – к.г.-м.н. Н.В. Вахрушева)

Дунит-верлит-клинопироксенит-габбровый (полосчатый) комплекс развит вдоль южного контакта массива Рай-Из (Полярный Урал) на отрезке, отсекаемом долинами рек Макар-Рузь и Енга-Ю. В плане породы массива образуют линзовидный блок длиной до 7 км и шириной 1.5–2.0 км [Строение…, 1990]. Ультрабазитовый массив Рай-Из привлекает внимание геологов с 1932 г. [Заварицкий, 1932], однако до сих пор на происхождение полосчатого комплекса нет единой точки зрения. Наиболее аргументированными гипотезами являются кумулятивная (магматическая) [Колман, 1979] и реакционная (метаморфическая, метасоматическая) [Заварицкий, 1932; Добрецов и др., 1977; Ефимов, 1984; Варлаков, 1996]. Имеются разногласия и при отнесении пород данного комплекса в состав единой палеозойской офиолитовой ассоциации [Шмелев, Мон, 2013; Вахрушева и др., 2017].

С учетом неоднородного внутреннего строения и различий в вещественном составе в комплексе выделяют структурные области (с севера на юг): фронтальную и тыловую. Фронтальная область располагается в ближайшем окружении массива ультрабазитов. В ее строении участвуют дуниты, верлиты, клинопироксениты и метабазиты, представленные апогаббровыми амфиболитами, с образованием полосчатости. Тыловая область, расположенная южнее, примыкает к контакту с габброидами южного обрамления [Строение…, 1990; Шмелев, Мон, 2013].

В рамках настоящей работы изучен РЗЭ состав дунитов, верлитов, оливиновых клинопироксенитов, клинопироксенитов и габброидов комплекса. Дуниты подвержены серпентинизации (до 30–50 %). Акцессорный хромшпинелид равномерно рассеян по породе. Верлит сложен серпентинизированным оливином (50–55 %) и ксеноморфным клинопироксеном (30–35 %). Акцессорные минералы – хромшпинелид, замещаемый по периферии зерен хлоритом, магнетит, халькопирит. Оливиновый клинопироксенит имеет промежуточный состав между верлитами и клинопироксенитами и характеризуется превалирующим содержанием клинопироксена (70–75 %) над оливином (10–15 %). По клинопироксену развивается амфибол актинолит-тремолитового ряда. Амфиболизации подвержено 10–15 % породы. Среди акцессорных минералов диагностирован магнетит. Клинопироксенит сложен амфиболизированным диопсидом. Помимо амфибола, в породе присутствует хлорит и серпентин. Акцессорные минералы представлены магнетитом и хромшпинелидом. Габбро-амфиболиты сложены амфиболом (магнезиогорнблендитом) и частично или полностью соссюритизированным плагиоклазом (битовнитом). Соотношения плагиоклаза и амфибола в породе варьируют, содержание второго достигает 70–75 %. Амфиболизированное габбро отличается от габбро-амфиболитов присутствием реликтов клинопироксена (15–20 %). Акцессорные минералы – магнетит, халькопирит, пирит.

Изучение распределения петрогенных оксидов и РЗЭ позволило установить особенности и закономерности их распределения среди пород комплекса. На классификационной TAS диаграмме (Na_2O+K_2O)–SiO_2 фигуративные точки составов ультрабазитов соответствуют низко-щелочному ряду, а составы габбро-амфиболитов отвечают нормально-щелочному ряду, исключая амфиболизированное габбро пониженной щелочности. Рассматриваемые породы охватывают интервал SiO_2 от 41.15 до 53.7 мас. %. В габброидах закономерно повышаются содержания Al_2O_3, TiO_2 и Na_2O+K_2O в ряду амфиболизированное габбро – габбро-амфиболит: 8.57–18.83, 0.48–0.65 и 0.92–2.8 мас. %, соответственно. В ряду дунит – верлит – оливиновый клинопироксенит – клинопироксенит увеличивается содержание TiO_2 от 0.03 до 0.17 мас. %.

Клинопироксены из оливинового клинопироксенита соответствуют диопсиду с железистостью f = Fe/(Fe + Mg) · 100 6.5–7.9 и содержанием Al_2O_3 0.5–0.7 мас. %. Клинопироксены из клинопироксенитов также представлены диопсидом с железистостью 5.8–8.5. Содержание глинозема колеблется от 0.6 до 2.24 мас. %. Для изученных клинопироксенов характерны крайне низкие содержания TiO_2 (0–0.19 мас. %). Концентрация Cr_2O_3 не превышает 0.5 мас. %. Содержания Al_2O_3 и железистость клинопироксенов прямо пропорциональны (рис. 1).

Специфической чертой дунитов комплекса является разнообразная конфигурация спектров РЗЭ, а их суммарные содержания существенно ниже (0.92 г/т), чем у остальных пород. Для тренда распределения РЗЭ в верлите характерно преобладание тяжелых лантаноидов над легкими (рис. 2). Отношение $(La/Yb)_n$ составляет 0.5. Суммарное содержание лантаноидов в верлите составляет 1.75 г/т. Характер распределения РЗЭ в оливиновом клинопироксените характеризуется небольшим преобладанием легких РЗЭ ($(La/Yb)_n$ 1.06). От спектров вышеописанных пород его также отличают небольшие минимумы Sm, Lu и более выраженный – Tm. Суммарное содержание лантаноидов составляет 1.79 г/т. Для спектров РЗЭ клинопироксенитов установлена обогащенность средними и тяжелыми РЗЭ. Отношение $(La/Yb)_n$ составляет 0.62. Уровень накопления РЗЭ в клинопироксените (4.74 г/т) превышает уровень таковых в хондрите C1 и вышеописанных породах комплекса.

В габбро-амфиболитах тренд (рис. 2) характеризуется небольшим положительным наклоном в интервале от La до Nd, перетекающим в пологий на интервале от Gd до Lu, с осложнением в виде Eu аномалии. Значения $(La/Yb)_n$ в породах с относительно низким содержанием плагиоклаза составляют 0.43–0.73. В породе с преобладающим количеством плагиоклаза тренд приобретает отрицательный наклон в области легких элементов, изменяя свое

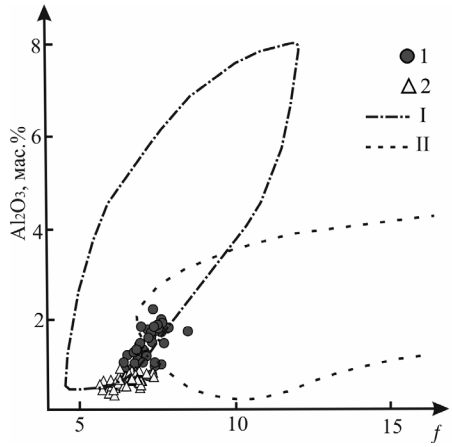

Рис. 1. Диаграмма f=Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)*100–Al_2O_3 для клинопироксенов из клинопироксенитов (1) и оливиновых клинопироксенитов (2) дунит-верлит-клинопироксенит-габбрового комплекса массива Рай-Из.

Поля составов клинопироксенов [Лазько, 1988]: I – ультрабазитового комплекса офиолитов; II – габброидного комплекса офиолитов.

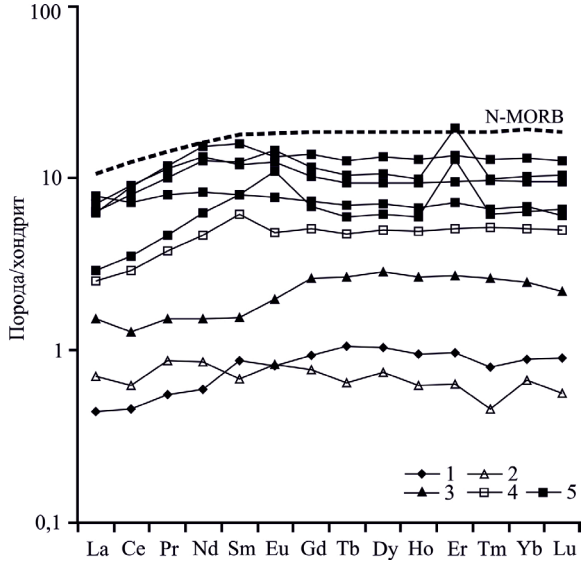

Рис. 2. Спектры распределения РЗЭ в породах дунит-верлит-клинопироксенит-габбрового комплекса массива Рай-Из.

1 – верлит; 2 – оливиновый клинопироксенит; 3 – клинопироксенит; 4 – амфиболизированное габбро; 5 – габбро-амфиболит. N-MORB – базальты срединно-океанических хребтов нормального состава [Sun, McDonough, 1989]. Значения элементов нормированы к составу хондрита C1 согласно [Sun, McDonough, 1989].

направление в интервале от Gd до Lu. Отношение $(La/Yb)_n$ при этом составляет 1.24. Суммарное содержание РЗЭ в габбро-амфиболитах колеблется в пределах 14.09–30.01 г/т. Тренд распределения РЗЭ в амфиболизированном габбро подобен таковому в габбро-амфиболитах с пониженным суммарным количеством РЗЭ (10.57 г/т). Значение $(La/Yb)_n$ составляет 0.49. Следует отметить, что главным концентратором РЗЭ в данном образце является клинопирок-

сен, количественное содержание которого превалирует над амфиболом и полностью соссюритизированным плагиоклазом.

Основным накопителем лантаноидов в верлитах, оливиновых клинопироксенитах и клинопироксенитах является пироксен, в результате чего содержание РЗЭ прямо зависит от его количества в породе. Поле составов пироксенов из клинопироксенитов и оливиновых клинопироксенитов на бинарной диаграмме $f = Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg) \cdot 100–Al_2O_3$ соответствует областям составов клинопироксенов из офиолитовых ассоциаций (рис. 1). Конфигурация типа спектров в габброидах варьирует в зависимости от содержания минералов-концентраторов, а именно, амфибола и плагиоклаза. В структуре амфибола концентрируется большая часть средних и тяжелых РЗЭ, а в структуре плагиоклаза – легких, включая Eu. Общий уровень накопления РЗЭ в габброидах более низкий по сравнению с уровнем в базальтах типа N-MORB.

Изученные породы могут быть разделены на три группы, характеризующиеся закономерным изменением содержаний РЗЭ и конфигурацией их спектров. Самыми обедненными РЗЭ являются дуниты; верлиты и клинопироксениты занимают медианное положение между дунитами и габбро. Наиболее обогащены лантаноидами габброиды. Более высокий уровень накопления РЗЭ в верлитах и клинопироксенитах по сравнению с дунитами и более низкий в сравнении с габброидами дает основание считать эти породы результатом взаимодействия габброидов на ультрамафитовые реститы. В работе [Леснов, 2007] генезис клинопироксенитов и верлитов рассматривается как результат магмометасоматического взаимодействия базальтоидных расплавов с ультрамафитовыми реститами. Для предложенной модели РЗЭ состав образованных в результате реакции пород определяется пропорциями смешения деплетированного вещества ультрамафитовых реститов и обогащенных лантаноидами базальтоидных расплавов. Таким образом, вышеизложенный материал согласуется с реакционной гипотезой формирования комплекса.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН № АААА-А18-118052590032-6.

Литература

Варлаков А.С. Дунит-верлит-клинопироксенитовый комплекс офиолитов и его происхождение. Екатеринбург: УрО РАН, 1996. 178 с.

Вахрушева Н.В., Ширяев П.Б., Степанов А.Е., Богданова А.Р. Петрология и хромитоносность ультраосновного массива Рай-Из (Полярный Урал). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2017. 265 с.

Добрецов Н.Л., Молдаванцев Ю.Е., Казак А.П. и др. Петрология и метаморфизм древних офиолитов (на примере Полярного Урала и Западного Саяна). Новосибирск: Наука, 1977. 221 с.

Ефимов А.А. Габбро-гипербазитовые комплексы Урала и проблема офиолитов. М: Наука, 1984. 232 с.

Заварицкий А.Н. Перидотитовый массив Рай-Из в Полярном Урале. Л.: ОНТИ, 1932. 221 с.

Колман Р.Г. Офиолиты. М.: Мир, 1979. 261 с.

Лазько Е.Е. Типоморфизм породообразующих минералов ультрабазитов // Магматические горные породы. Т. 5. Ультраосновные породы. М.: Наука, 1988. С. 424–441.

Леснов Ф.П. Редкоземельные элементы в ультрамафитовых и мафитовых породах и их минералах. Кн. 1: Главные типы пород. Породообразующие минералы. Новосибирск: Гео, 2007. 403 с.

Строение, эволюция и минерагения гипербазитового массива Рай-Из. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. 228 с.

Шмелев В.Р., Мон Ф-Ц. Природа и возраст базитов офиолитового массива Рай-Из (Полярный Урал) // Доклады Академии наук. 2013. Т. 451. № 2. С. 211–215.

Sun S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Magmatism in the ocean basins. Geological Society Special Publication. 1989. № 42. P. 313–345.

О.Г. Резникова, С.А. Блинова
Воронежский государственный университет, г. Воронеж
blinovasvetlana200@yandex.ru

Особенности состава доломитов Данковского месторождения, Липецкая область

Настоящее исследование посвящено уточнению структурно-текстурных особенностей и химического состава доломитов Данковского месторождения, Воронежская область, и выявлению технологических условий, соответствующих требованиям к качеству доломитов продуктивных толщ.

Данковское месторождение доломитов расположено в центральной части Восточно-Европейской платформы в северо-восточном крыле Воронежской антеклизы на левом берегу реки Дон. Месторождение является крупнейшим в России с разведанными балансовыми запасами 628 млн т [Сычева, 2018]. В геологическом строении месторождения принимают участие отложения плавского и озерского горизонтов верхнего девона в виде пластов 0.5–25.0 м. В плавском горизонте выделяется две толщи: тургеневская и кудеяровская. В пределах каждой толщи, в свою очередь, выделяется ряд пачек, соответствующих определенным микроэтапам аридного литогенеза [Окороков, 1998]. Залегание доломитов горизонтальное. Подошва полезной толщи относительно ровная, кровля часто эрозионно-карстовая. Мощность полезной толщи в среднем по месторождению составляет 20–22 метра.

Доломиты составляют около 15 % от всего объема фаменских отложений и тяготеют к верхам яруса. Они разделяются по составу, структурным и текстурным особенностям. Выделяются микрозернистые, биоморфные и обломочные доломиты, доломитовая мука и дедоломиты (образованные при постседиментационных процессах).

Первично осадочные микрозернистые доломиты составляют 47 % всех доломитов и прослеживаются на значительных площадях. Среди них выделяются массивные, полосчатые и оолитовые доломиты протогенного происхождения. Биоморфные доломиты представлены ракушняковыми, органогенно-обломочными и строматолитовыми разностями. Обломочные доломиты составляют около 9 % от объема доломитовых пород. Они представлены доломитовыми брекчиями, доломитовыми конгломератами и песчанико-гравелитами, образовавшимися в пляжевой зоне. Доломитовая мука и дедоломиты образуются по известково-доломитовым породам при выщелачивании из них кальцита по зонам трещиноватости. Кристаллизационные изменения выражаются в заполнении кальцитом или доломитом пустот в первично пористом осадке, либо в перекристаллизации микрозернистого карбонатного вещества. К трещинным зонам на месторождении приурочены линзы песка и глины [Окороков, Савко, 1998].

Месторождение условно разделено на четыре участка: Центральный, Бигильдинский, Западно-Золотухинский и Золотухинский. Для исследования в карьере Центральный отобрано восемь образцов доломита по пачкам. Точки отбора проб соответствуют отрабатываемым предприятием блокам: горизонт +152 – озерская толща, горизонт +142 – кудеяровская и горизонт +132 – тургеневская толща.

Озерская толща. Образец № 1 (пачка Os_2) представлен доломитом светло-серого цвета с бледно-оранжевыми прослоями. Структура тонкозернистая, текстура слоистая, мощность слойков 2–5 мм, наблюдается миллиметровый слой тонкораспыленного органического вещества. В шлифе отмечаются зерна перекристаллизованного карбоната (рис. 1а). Образец № 2 (пачка Os_1) представлен доломитом серо-бежевого цвета массивной текстуры, пористый, структура мелкозернистая.

Кудеяровская толща. Образец № 3 (пачка Kd_5) представлен доломитом светло-серого до серого цвета с серовато-желтыми пятнами. Структура тонкозернистая, текстура пятнистая, кавернозная (каверны от 0.5 до 2 см заполнены доломитовой мукой). Карбонатное вещество перекристаллизовано. Доломит в образце № 4 (пачка Kd_4) темно-серый с пятнами светло-желтого до оранжевого цвета. Структура основной массы тонкозернистая, текстура пятнистая. Имеются гнезда кальцита (4–5 см), зоны вторичной кристаллизации карбонатов (рис. 1б) с небольшим количеством распыленного органического вещества. Образец № 5 (пачка Kd_3) представлен доломитом с основной массой светло-серого цвета, «подошва» образца светло-желтая. Структура тонкозернистая, текстура слоистая (основная масса и прослои тонкораспыленного темного органического вещества). Линза кремня 1.5 × 10 см. Мелкораскристаллизованный карбонат, отмечается слоистость. Тонкозернистые карбонаты сменяются доломитами с примесью глинистого вещества в цементе. Видна трещина, залеченная халцедоном (рис. 1в).

Тургеневская толща. Образец № 6 (пачка Tr_9) представлен доломитом желтого цвета, с прослоями темно-оранжевого цвета и темно-серым органическим веществом. Структура тонкозернистая. Текстура массивная. Окремнелые мелкие органические остатки, ожелезненные прослои. Фаунистические остатки – остракоды, очень пористая порода, пустоты заполнены халцедоном (рис. 1г). Основная масса доломита в образце № 7 (пачка Tr_8) имеет светло-серый цвет, с прослоями желтого цвета и оранжевым пятном. Структура в нижней части тонкозернистая, в верхней части – органогенная детритовая, грубозернистая. Текстура слоистая биогенная; слои мощностью 0.5 мм маркированы тонкораспыленным органическим веществом. Фаунистические остатки – остракоды, головоногие, серпулы – ориентированы по слоистости. Раковины частично замещены опалом (рис. 1д). Образец № 8 (пачка Tr_7) представлен перекристаллизованным доломитом серого, коричневато-серого, светло-серого цвета с прожилками кальцита белого и кремового цвета. Структура псаммитовая, от средне- до крупнозернистой, текстура деформационная (рис. 1е).

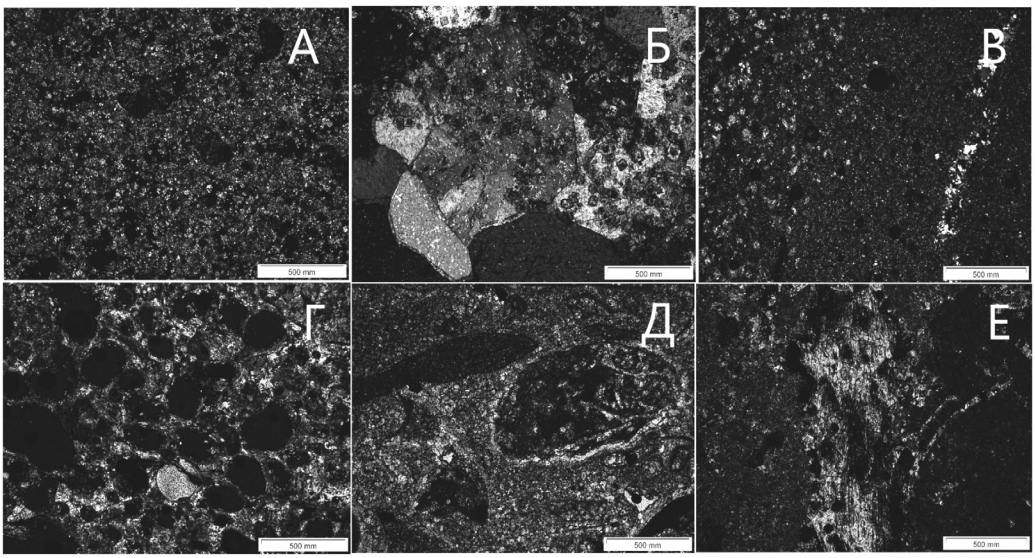

Рис. 1. Разновидности доломитов Данковского месторождения: а) зерна перекристаллизованного карбоната, обр. 1; б) зона вторичной кристаллизации карбонатов, обр. 4; в) жилка халцедона в раскристаллизованной карбонатной массе, обр. 5; г) заполнение пустот породы халцедоном, обр. 6; д) раковины остракод, обр. 7; е) перекристаллизованный карбонат, обр 8.

Поляризационный микроскоп Olimpus BX51, прозрачный шлиф, николи скрещены.

Таблица

Химический состав доломитов Данковского месторождения (мас. %)

Толща	Пачка	Мощность, м	CaO	MgO	SiO_2	R_2O_3
Озерская	II	4.0–9.4	30.32	19.56	4.54	0.84
	I	3.4–7.0	41.75	10.85	2.81	0.96
	Среднее		36.04	15.21	3.68	0.90
Кудеяровская	V	2.0–3.3	33.20	17.96	2.84	1.00
	IV	1.0–3.8	32.97	18.26	1.27	0.94
	III	1.2–4.5	31.81	19.70	0.73	0.52
	Среднее		32.66	18.64	1.61	0.82
Тургеневская	IX	1.0–2.3	31.80	17.55	4.87	2.44
	IIX	1.4–4.6	32.50	19.14	1.93	1.0
	VII	1.4–5.0	32.65	18.92	0.81	0.78
	Среднее		32.32	18.54	2.54	1.41

Ведущим признаком определения геолого-промышленного типа месторождений является качество пород. Доломиты ограничены строгими показателями по качеству сырья. Требования для марки ДК-3 (конвертерные доломиты): MgO – не менее 18.5 %, CaO – не более 33.0 %, SiO_2 – не более 2.6 %, R_2O_3 – не более 1.0 % (в состав R_2O_3 входит сумма оксидов Fe и Al) [Ефимов, 2008]. Повышенные содержания SiO_2, R_2O_3 и нерастворимого остатка ухудшают качество сырья. Для установления качества изучаемых доломитов их химический состав проанализирован титриметрическим методом (табл.). Для химического анализа пробы были издроблены в щековой дробилке ЩД10 до размера 10 мм, затем проводилось проверочное грохочение на сите 10 × 10 мм. Проба перемешивалась и просушивалась в сушильном шкафу LOIP LF. Методом квартования вес пробы уменьшался до 0.5 кг, затем проба истиралась на дисковом истирателе ИДА-175, перемешивалась и проходила грохочение на сите 0.063 мм.

Для химического анализа из подготовленной пробы выделялась навеска массой не менее 50 г. Метод измерения массовых долей Ca и Mg основан на прямом комплексонометрическом титровании ионов раствором трилона Б с индикатором кислотным хром-темно-синим. Мас-

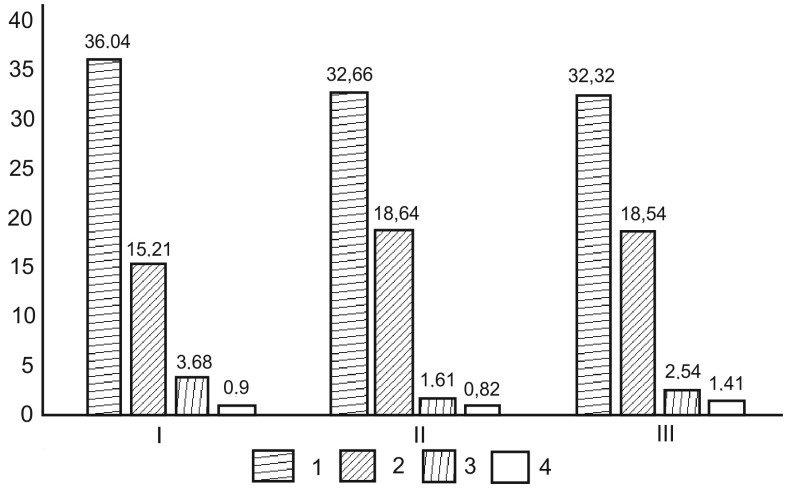

Рис. 2. Диаграмма состава доломитов Данковского месторождения.

Толщи: I – озерская, II – кудеяровская, III – тургеневская. Содержания: 1 – CaO, 2 – MgO, 3 – SiO_4, 4 – R_2O_3.

совую долю одного оксида вычисляют по разности суммарной массовой доли оксидов Ca 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 °C и взвешивают.

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

Таблица 2

Химический состав ММ различного происхождения

Оксид	n_1	n_2	n_3	Min_1–max_1	Min_2–max_2	Min_3–max_3	$\overline{X}_1$	$\overline{X}_2$	$\overline{X}_3$	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_2O_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_2O_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; $\overline{X}$ – 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 Al_2O_3, CaO, MgO, NiO, Cr_2O_3, MnO, TiO_2, 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, якобсит и др.). Содержание SiO_2 (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 SiO_2 в ММ из осадочных пород. ММ вулканогенного происхождения характеризуются низкими содержаниями Cr_2O_3, NiO и повышенным – TiO_2. 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–

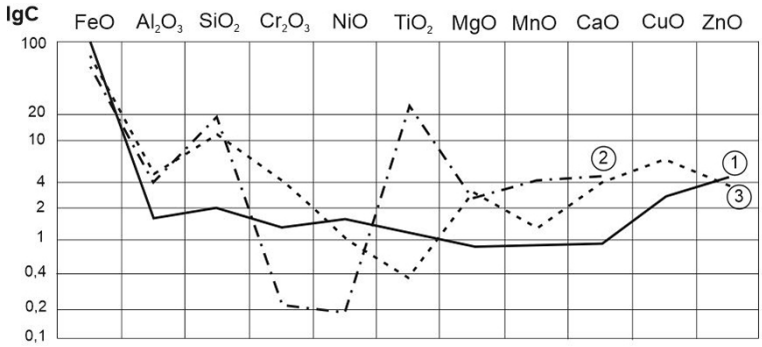

Рис. 1. Диаграмма среднего химического состава магнитных микросферул различного происхождения: из осадочных (1) и вулканогенных (2) пород и техногенных образований (3).

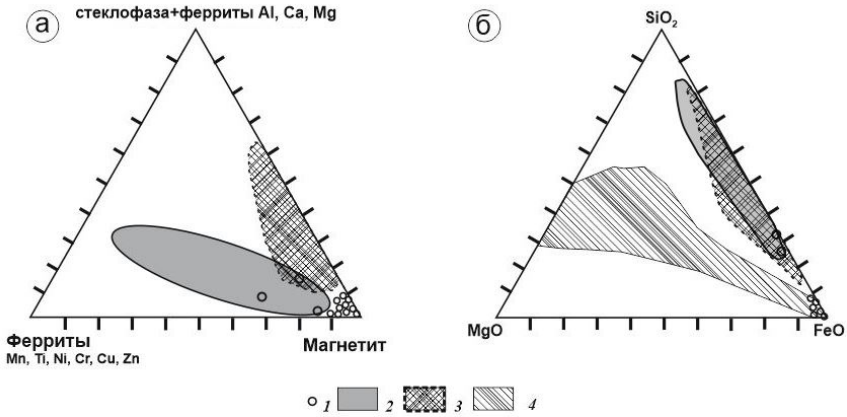

Рис. 2. Минералогический (а) и химический (б) состав ММ.

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].

SiO_2–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 одновозрастных полифациальных отложений.

Литература

Глухов М.С. Морфология и внутреннее строение природных и техногенных железооксидных 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 Якутинской 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. Гайнанова[1], 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.

Котельничское местонахождение позвоночных (р. Вятка, г. Котельнич, Кировская область, Россия), характеризующееся отличной сохранностью окаменелых останков, является одним из богатейших для пермского периода. Отложения, вмещающие захоронения крупных парарептилий и зверообразных рептилий (например, травоядной *Deltavjatia vjatkensis*), относятся к ванюшонковской пачке верхнесеверодвинского подъяруса татарского отдела пермской системы Русской плиты; их возраст оценивается около 250 млн лет [Киселева и др., 2017]. В свою очередь, местонахождение Сундырь-1 (р. Волга, около устья р. Сундырь, Республика Марий Эл) также не уступает вышеописанному местонахождению в фаунистическом разнообразии тетрапод. Однако вмещающие отложения кардинально отличаются от предыдущих по литологическому составу: они сложены мощными конгломератами с галькой глинистых и карбонатных пород красного и светло-голубого цвета, с прослоями песков и песчаников верхней части северодвинского яруса татарского отдела.

Цель работы состоит в выяснении геохимических особенностей и сравнении фрагментов ребер пермских парарептилий с различных местонахождений. Объектами исследования являются фрагменты костей (ребра) пермских тетрапод с местонахождения Сундырь-1, располагающегося на правом берегу р. Волга, в 1 км от устья р. Сундырь в Горномарийском районе республики Марий-Эл, и с Котельничского местонахождения парейазавров, находящегося на правом берегу реки Вятки Кировской области.

Исследование производилось в лабораториях Института геологии и нефтегазовых технологий КФУ с помощью методов оптической микроскопии (микроскопы Axio imager vario a2m, ПОЛАМ РП-1), СЭМ (Carl Zeiss AURIGA CrossBeam с ЭДС Oxford instruments Inca X-Max, оператор Б. Галиуллин), микрорентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр M4 Tornado, оператор Б. Гареев). Подготовка образцов для СЭМ анализа проводилась с предварительным напылением углерода на образцы. Для оптического исследования было изготовлено по два шлифа для каждого из фрагментов ребер так, чтобы проследить как непосредственно саму костную ткань, так и вмещающие породы. В ходе работы исследовано четыре аншлифа и четыре прозрачных шлифа.

Оптическое исследование прозрачных шлифов в проходящем свете показало, что оба фрагмента ребер сложены хорошо сохранившимися плотной (компактной, состоящей из остеонов) и губчатой с волокнисто-слоистым строением (трабекулярной) тканями. Биоминеральный компонент разнотипной костной ткани – биоапатит, который лишь местами подвержен коллофанизации, т. е. аморфизации, проявляющейся потерей оптических свойств и прозрачности. Остеоны сложены концентрическими костными пластинками, которые наслаиваются друг на друга. Фосфатные пластинки, плотно прилегающие друг к другу, затрудняют проникновение в костную ткань сторонних минеральных веществ, благодаря чему в плотной костной ткани вторичная минерализация развита слабо. Костная ткань имеет буроватую окраску за счет пигментации железом. Вмещающие породы образцов отличаются по литологическому составу: для местонахождения Сундырь-1 – это конгломераты с включениями гальки, для Котельничского местонахождения – глинистые породы. Стенки гаверсовых каналов и ячеек трабекулярной ткани покрыты кальцитовой коркой, поры заполнены вторичным кальцитом в виде незакономерных сростков.

На СЭМ снимках образца с местонахождения Сундырь-1 удалось проследить размер пор трабекулярной части, достигающих 200 нм, и кальцитовые корки и друзы, растущие к центру пор. Также установлено практически полное отсутствие примесей в аутигенном кальците, заполняющем трабекулярную часть кости и гаверсовы каналы, тогда как сама костная ткань их содержит (табл.).

Однако результаты исследования аутигенного кальцита по данным более чувствительного метода ЛА-ИСП-МС для котельничского образца показывают наличие некоторых эле-

Таблица

Распределение химических элементов во фрагменте ребра из местонахождения Сундырь-1 (мас. %)

Спектр	O	F	Na	Mg	Si	P	Ca	Al	S	Fe
1	63.11	–	–	0.98	–	0.45	35.45	–		–
2	59.32	–	0.73	0.85	0.31	–	38.79	–	–	–
3	43.19	3.30	1.16	0.87	2.13	13.96	33.37	0.98	1.04	–
4	38.94	2.03	0.46	–	0.78	15.47	41.59	–	0.73	–
5	38.33	3.68	0.49	0.23	0.76	15.68	39.92	–	0.91	–
6	45.97	3.31	0.68	–	–	12.82	36.47		0.40	–
7	54.28	5.81	1.65	0.84	–	11.93	24.41	0.63	0.46	–
8	48.74	5.54	1.38	0.73	1.24	13.13	28.13	0.68	0.43	–
9	41.29	–	0.96	–	–	14.75	32.60		0.47	9.94

Примечание. Прочерк – не определено. Спектры: 1 – кальцит в гаверсовом канале в обр. 1, сухой; 2 – кальцит, заполняющий губчатую часть кости в обр. 3, глицерин; 3 – поверхность кости обр. 3, глицерин; 4 – переходная зона от плотной части к губчатой обр. 3, глицерин; 5 – трабекулярная часть обр. 3, глицерин; 6 – поверхность плотной части обр. 1, сухой; 7 – поверхность остеона обр. 1, сухой; 8 – поверхность остеона около гаверсова канала обр. 2, мокрый»; 9 – поверхность кости обр. 2, мокрый. Суммарное количество элементов в каждом спектре – 100 мас. %.

ментов-примесей, которые распределены по-разному: некоторые элементы – относительно равномерно (например, Pb, Ba), другие проявляют зоны обеднения-обогащения (Sr, La), третьи – распределяются неравномерно, чередуя высокие и низкие содержания (Mn, Sm, Yb, Y) [Червяковская и др., 2019]. Следовательно, для более детального выяснения микроэлементного состава примесей для кости с сундыревского местонахождения, необходимо проведение дополнительных анализов.

Компоненты химического состава костей делятся на компоненты биоапатита и ксеноминеральных загрязнений ($CaO+Na_2O+P_2O_5+SO_3$ и $SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3+MnO+MgO+SrO+K_2O$). Содержания последних уменьшаются по мере увеличения плотности [Силаев и др., 2016]. Исходя из результатов СЭМ анализа, можно сделать вывод о том, что загрязняющие вещества из окружающей среды приурочены к губчатой ткани, как к менее плотной.

На картах распределения элементов, полученных в результате микрорентгенофлюоресцентного анализа, видно, что P, S и РЗЭ сконцентрированы в плотной ткани (рис. 1, 2). Алюминий, Si и Fe сосредоточены в породе, откуда и могли мигрировать в костную ткань. Алюминий и Si на рис. 1 связаны с вмещающей породой песчанистого состава. Рассеянный Cd чаще всего содержится в минералах Zn. Стронций часто встречается в качестве спутника Ca, накапливается в организмах живых существ, изоморфно замещая Ca в апатите, особенно, в костях, чем и объясняется его концентрация в костной ткани обоих образцов. С распадом органического вещества возрастает содержание F и P в костной ткани. Фосфор обычно связан как с органическим веществом, так и с вмещающими осадками, заполняющими пустоты в костной ткани [Немлихер и др., 2004]. В данном случае, он связан именно с органикой, т. к. контактовая порода не содержит P. Апатитовый модуль (Ca/P) соответствует гидроксилапатиту, где по мере сокращения конституционной воды гидроксид-ион замещается F, который отмечается в результате анализа, т. е. гидроксилапатит переходит во фторапатит. Равномерное распределение легких элементов (Na и Mg) по обоим образцам говорит о длительных диффузионных процессах. Ожелезнение сильнее всего затронуло губчатую ткань на границе с плотной в образце с Котельничского местонахождения, а на местонахождении Сундырь-1 оно приурочено к трещинам и разуплотнениям ткани. Марганец концентрируется в более мелких порах, трещинах, а Fe, наоборот, в более крупных пустотах, таких как гаверсовы каналы, по-

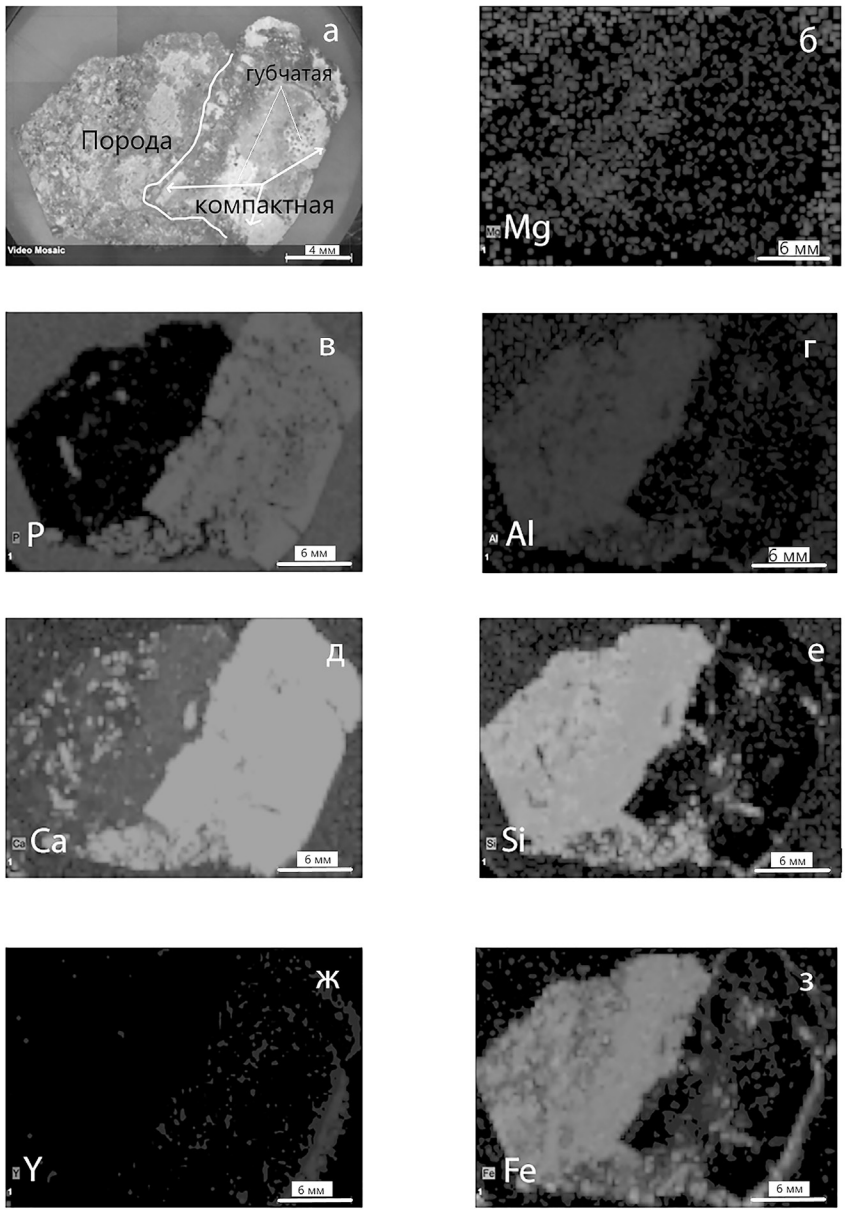

Рис. 1. Карты распределения микроэлементов по фрагменту ребра пермской парарептилии из местонахождения Сундырь-1.

Здесь и на рис. 2 светлые области соответствуют более высоким содержаниям, темные – более низким.

этому Fe и наблюдается в плотной ткани [Dumont et al., 2009]. РЗЭ могут входить в состав биоапатита в виде примесей в результате изоморфных замещений в его структуре [Николаев, 2017]. Так, в тканях котельничского образца сосредоточились как Ce (с его преобладанием), так и Y, а в сундыревском образце – только Y. Остальные РЗЭ, вероятно, имеют содержания ниже пределов обнаружения методом микрорентгенофлуоресцентного анализа; по этой же причине на картах распределения РЗЭ не фиксируются во вмещающих породах.

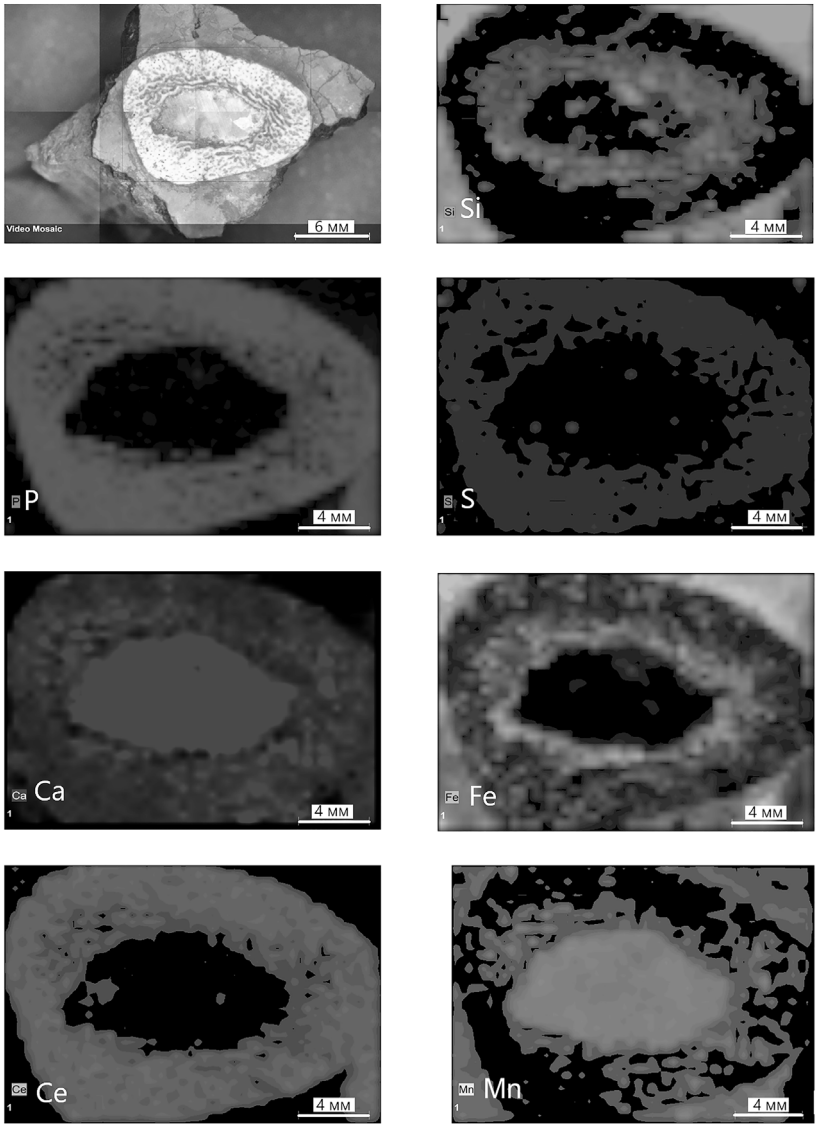

Рис. 2. Карты распределения микроэлементов по фрагменту ребра пермской парарептилии из Котельничского местонахождения.

Таким образом, оптические исследования позволили установить степень сохранности костной ткани, а картирование с помощью микрорентгенофлуоресцентного анализа ископаемых костных тканей тетрапод выявило особенности распределения элементов по остаткам костей и породе, а также различия элементного состава описываемых образцов с местонахождений Сундырь-1 и Котельнич.

Литература

Киселева Д.В., Шиловский О.П., Шагалов Е.С., Рянская А.Д. Особенности состава и структуры пермских тетрапод Котельничского местонахождения (р. Вятка) и их изменения при фоссилизации как

основа для палеоэкологических реконструкций // Металлогения древних и современных океанов-2017. Дифференциация и причины разнообразия рудных месторождений. Миасс: ИМин УрО РАН, 2017. С. 249–252.

Немлихер Ю.Г., Батурин Г.Н., Калласте Т.Э., Мурдмаа И.О. Преобразование гидроксил-апатита костного фосфата со дна океана в ходе фоссилизации // Литология и полезные ископаемые. 2004. № 5. С. 539–551.

Николаев А.М. Изоморфизм, условия образования и свойства биогенного апатита и ассоциирующих с ним ортофосфатов. Дис. на соиск. учен. степ. канд. геол.-мин. наук. СПб., 2017. 141 с.

Силаев В.И., Пономарев Д.В., Симакова Ю.С., Шанина С.Н., Смолева И.Р., Тропников Е.М., Хазов А.Ф. Минералого-геохимические исследования костного детрита плейстоценовых млекопитающих, включающего древнейший в Северной Евразии сапиенс. // Журнал «Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН». 2016. № 5. С. 23.

Червяковская М.В., Носовский Я.В., Киселева Д.В., Шиловский О.П. Микроэлементное ЛА-ИСП-МС картирование аутигенного кальцита Котельничского местонахождения парейазавров, Кировская область // Металлогения древних и современных океанов-2019. Четверть века достижений в изучении субмаринных месторождений. Миасс: ИМин УрО РАН, 2019. С. 308–311.

Dumont M., Zoeger N., Strel C., Wobrauschek P., Falkenberg G., Sander P., Pyzalla A. Synchrotron XRF analyses of element distribution in fossilized sauropod dinosaur bones // Powder Diffraction. 2009. Vol. 24(2). P. 130–134.