

фторapatитах // Ежегодник-2001 / ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2002. С. 309-311.

3. *Левин В.Я., Роненсон Б.М. и др.* Щелочно-карбонатитовые комплексы Урала / Уралгеолком. Екатеринбург, 1997. 271 с.

4. *Мурзин В.В., Варламов Д.А., Попов В.А., Ерохин Ю.В., Рахов Е.В.* Минералого-геохимические особенности золото-редкометалльно-редкоземельной минерализации хлорит-карбонатных пород Карабашского массива гипербазитов (Южный Урал) // Уральский минералогический сборник / ИМин УрО РАН. Миасс, 2005. № 13. С. 123-145.

5. *Недосекова И.Л., Владыкин Н.В., Прибавкин С.В., Баянова Т.Б.* Ильмено-Вишневогорский миаскит-карбонатитовый комплекс: происхождение, рудоносность, источники вещества // Геология рудных месторождений. 2009. Том 51, № 2. С. 157-181.

6. *Попов В.А., Губин В.А.* К минералогии карбонатитов и хлоритолоитов Маука (Южный Урал). // Уральский минералогический сборник / УрО РАН. Миасс; Екатеринбург, 2010. № 17. 178 с.

Е.И. Сорока, Л.В. Леонова, А.А. Галеев¹, Т.Я. Гуляева
Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург
¹Федеральный Казанский (Приволжский) университет

ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ С ДИАСПОРОМ В РУДНЫХ РАЙОНАХ УРАЛА

Высокоглиноземистые минеральные ассоциации с диаспором, дистеном, пирофиллитом, мусковитом, каолинитом широко распространены в рудных районах Урала, в частности, на хр. Малдынырд (Кожимский рудный район, Приполярный Урал), на Гайском медно-колчеданном месторождении (Южный Урал), на колчеданном месторождении Куль-Юрт-Тау в Баймакском рудном районе Башкирии. Обычно высокоглиноземистые породы колчеданных месторождений Урала рассматриваются как крайние члены ряда кислотного выщелачивания по кислым магматическим породам, образованные в процессе гидротермальной поствулканической деятельности [2]. Согласно одной из точек зрения на происхождение высокоглиноземистых минеральных ассоциаций в породах хр. Малдынырд часть из них является результатом кислотного выщелачивания вулканических и вулканогенно-осадочных образований в период формирования в районе метасоматитов кварц-

© Сорока Е.И., Леонова Л.В., Галеев А.А., Гуляева Т.Я.

серицитово́й формации во время палеозойской тектоно-магматической активизации [8]. Но происхождение существенно диаспоровых пород остается дискуссионным.

Высокоглиноземистые породы хр. Малдынырд представлены как массивными, так и рассланцованными разностями. Количество пирофиллита колеблется от 10 до 90 % объема породы, а диаспора – до 60 об.%. В некоторых разностях отмечено также до 50 об.% мусковита и хлоритоида. Содержание Al_2O_3 в породах достигает 48 %. В приразломных зонах встречаются также дистен и хлоритоид. Породы бордового, коричневатого-розоватого, светло-желтого и белого цвета. Гематит и магнетит встречаются практически во всех породах, но в окрашенных разностях суммарное содержание $FeO+Fe_2O_3$ может достигать 7-14 мас.%. Акцессорные минералы – рутил, апатит, турмалин, циркон, алланит (цериевый эпидот) – развиты повсеместно. Некоторые разности пород отличаются высоким содержанием РЗЭ, а их минералы представлены как редкоземельными фосфатами (флоренсит), так и силикатами (циркон, алланит, иттротитанит и др.). По данным работы [4], в некоторых диаспоровых разностях глиноземистых пород хр. Малдынырд отмечены высокие содержания галлия. Известно, что это характерно и для некоторых бокситов [9]. Часть исследователей считает, что диаспоровые разности – это метаморфизованные (древние) глиноземистые коры выветривания по риолитам Малдинской субинтрузии (хр. Малдынырд) [4].

Рудовмещающие отложения на Гайском медно-колчеданном месторождении (Южный Урал) относятся к риолит-базальтовой формации эйфельского возраста. Высокоглиноземистые породы приурочены к северной части месторождения, представленной серно-колчеданными рудами. В диаспорсодержащих массивных разностях (содержание Al_2O_3 до 50 %) диаспор выделяется в виде призматических зерен (размер 0,02-0,1 мм) и скрытокристаллических агрегатов сложной формы [14]. Он замещается розетковидными агрегатами пирофиллита и крупночешуйчатым серицитом. Диаспоровые сланцеватые разности обычно содержат участки и будины массивных серицитовых и пирофиллитовых кварцитов, которые характеризуются низкими содержаниями Si и повышенными содержаниями Al и Ti. На контакте диаспора и пирофиллитового матрикса отмечаются скопления рутила.

Высокоглиноземистые минеральные ассоциации с диаспором известны в рудовмещающей толще колчеданного месторождения Куль-Юрт-Тау [3]. Рудовмещающие породы представлены вулканитами дацитового, риолитового и андезитобазальтового состава

баймак-бурибайского комплекса эйфельского возраста. Толщи сильно дислоцированы, т.к. находятся в зоне влияния крупного Западно-Ирендыкского разлома субмеридионального простирания. В кровле серно-колчеданного тела развиты пиррофиллитовые сланцы с будинами пиррофиллит-кварцевых диаспорсодержащих пород. Диаспоровые породы серого цвета сложены микропластинчато-чешуйчатым агрегатом, часто образуют гнезда и линзы мощностью 0,5-2 м. В них присутствуют и пиррофиллит (до 50%), и, в незначительных количествах, серицит и каолинит, а содержание Al_2O_3 может достигать 47% [12].

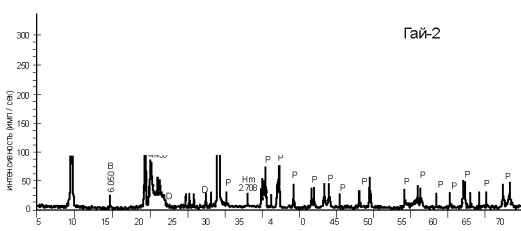
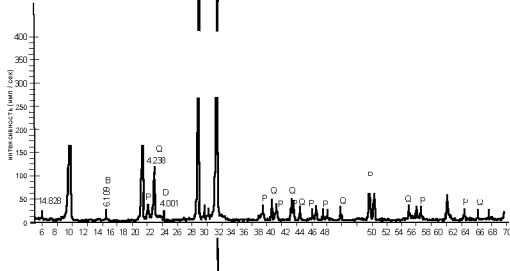
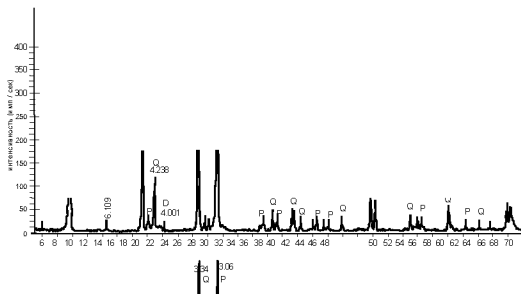
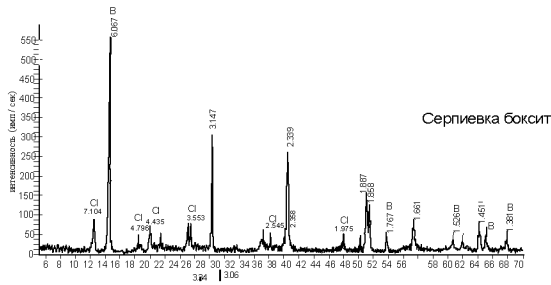
Возможно, что на колчеданных месторождениях так же, как в проявлениях хр. Малдынырд, присутствуют различные глиноземистые минеральные ассоциации. Одним из подтверждений этого является находка бёмита в диаспорсодержащих разностях изучаемых пород. Бёмит был определен при помощи рентгенодифрактометрического анализа в образцах серых оолитовых бокситов (проявление Серпиевское, Южный Урал) и диаспорсодержащих пород хр. Малдынырд, Гайского месторождения и месторождения Куль-Юрт-Тау. На дифрактограммах образцов серых бокситов хорошо выражены характерные для бёмита пики базального отражения: 6,11; 3,16; 2,35; 1,86 Å (оператор Т.Я. Гуляева) (рисунок).

В пробах образцов с Гая, Куль-Юрт-Тау, хр. Малдынырд также наблюдаются пики бёмита, но слабой интенсивности (см. рисунок).

Бёмит – типичный минерал бокситов. Представляет начальный продукт раскristализации смеси алюмокремнетитановых гелей. Приблизительная формула его $Al_2O_3 \cdot x(1,2-1,4)H_2O$ [1]. В бокситах совместно с бёмитом могут присутствовать гиббсит, гидроокислы железа, глинистые минералы, часто диаспор. В высокоглиноземистых породах хр. Малдынырд и колчеданных месторождений Южного Урала совместно с бёмитом присутствуют диаспор и пиррофиллит, а также кварц, серицит, хлорит, каолинит.

Таким образом, некоторые разности изучаемых пород, в которых присутствуют диаспор, бёмит, хлорит, гематит, магнетит, могут иметь гидротермально-осадочный генезис. Отложение глинозема связано с разгрузкой термальных вод на дне водоемов, в частности, на морском дне. В понижениях dna скапливались взвеси Al, которые аккумуляровались глинистыми осадками [9]. В частности, одним из признаков морских осадков может являться присутствие в породе рассеянного органического вещества (РОВ) [13]. Для осадочных отложений современных и древних бассейнов характерно

присутствие РОВ, захороненного в минеральных матрицах в процессе образования осадка.



Дифрактограммы образцов глиноземистых пород Урала: Серпиевка-боксит; Ск-9-1 – месторождение Куль-Юрт-Тау; av2 – хр. Малдынырд; Гай-2 – Гайское месторождение. Обозначения на рисунке: Q – кварц, B – бёмит, Cl – хлорит, P – пиррофиллит, D - диаспор; Hm – гематит.

Для обнаружения следов РОВ в данной работе применялся метод ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) [13]. Спектры парамагнитных углеродных радикалов сравнительно просты и описаны для многих твердых и жидких природных органических веществ, а также продуктов их термохимических превращений. Оптимизация методики измерений позволяет выявлять сигналы ЭПР радикалов такого типа без разрушения минеральной части пород.

Требуемая для анализов сохранность ископаемого органического вещества в исследуемых породах связана, скорее всего, с глинистой и карбонатной компонентами пород, где большая удельная поверхность частиц и их высокая сорбционная способность служили не только консервантом, но и осадителем ОВ [11]. Наилучшие условия для накопления и консервации органического вещества создаются в застойных участках и понижениях донного рельефа. Восстановительная обстановка препятствует окислению остатков деградированной органики и развитию бентосных организмов, перерабатывающих донные илы [11].

В процессе работы, основанной на анализе спектров ЭПР, записывались спектры исходных образцов (без предварительного отжига) и прогретых при температурах 350 и 600°С в течение 30 мин. Запись производилась при комнатной температуре в автоматическом режиме на портативном спектрометре DX-70 с рабочей частотой 9,272 ГГц и спектрометре ESR 70-03 DX/2. Исследования проводились в лаборатории физико-химических методов Казанского госуниверситета (оператор А.А. Галеев) и в лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН (оператор Ю.В. Щапова).

По спектрам ЭПР были установлены углеродные радикалы практически во всех пробах глиноземистых пород (см. таблицу). По характеристикам сигнала ОВ в изучаемых породах можно отнести к двум типам. Так, в образце So-av2 сигнал углеродного радикала наблюдался при отжиге 350° С, который характеризовался широкой линией спектра ($\Delta H = 7,8$ Гс, $g=2,0030$), а при последующем нагреве до 600° С сигнал исчезал. Сигналы углеродных радикалов с такими характеристиками типичны для ископаемых растительных остатков низкой степени метаморфизма (не выше 300° С) [6]. Для ископаемого ОВ животного происхождения типичны сигналы с $\Delta H=0,6-5,8$ Гс, $g=2,0027$, наблюдаемые при съемке проб, прогретых до 600° С.

Для фосфатных остатков зубов, костей, копролитов, а также для фосфоритов и фосфоритизированных фоссилий, включая бактериальные желваки, характерны асимметричные широкие линии спектра ($\Delta H= 4,1-6$ Гс) и $g=2,0027$ при съемке проб после прогрева до

600° С [5]. Сигналы с такими параметрами были обнаружены в образцах с месторождений Гайского и Куль-Юрт-Тау, а также в образце Sob766 с Приполярного Урала (см. таблицу).

*Параметры спектров ЭПР образцов высокоглиноземистых пород
Урала*

Образцы Место отбора	Минеральный состав	Температура нагрева		
		Исход. проба, ком. тем.	После отжига 350 ^{±5} °C g (ΔH, Гс)	После отжига 600 ^{±5} °C g (ΔH, Гс)
Sgay1b Гай Юж.Ур.	Пирофиллит, диаспор, бёмит	-	2,0027±0,0003 (5,4)	2,0027±0,0001 (5,4)
Sgay1w Гай Юж.Ур.	Пирофиллит, диаспор, бёмит, слюда	-	+	2,0027±0,0001 (5,2)
Sk-9-1 Куль- Юрт-Тау	Пирофиллит, кварц, диаспор, бемит, пш	-	-	2,0027±0,0001 (5,8)
S393243 Куль- Юрт-Тау	Пирофиллит, кварц, каолинит, бемит, диаспор	-	-	2,0027±0,0001 (4,5)
S2064 Куль- Юрт-Тау	Пирофиллит, диаспор, каолинит, бёмит	-	-	2,0027±0,0001 (4,5)
So-av2 хр. Малды- нырд Пр.Ур.	Пирофиллит, мусковит, диаспор, бёмит, хлоритоид, пирит	-	2,0029±0,0004 (9,2)	-
Sob766 хр. Малды- нырд	Пирофиллит, диаспор, хлорит, гематит	-	-	2,0027±0,0001 (5,2)
Саф1346 Сафьянов. Ср.Ур.	Кварц, серицит, хл, пш, каол., сульфиды	2,0031	2,0031 (5,4)	2,0027 (3,5)
Sergio Юж.Ур. Сершев.	Хлорит, бемит	2,0034 (5,0)	2,0039 (6,1)	-
Юж.Ур боксит Сершев.	Хлорит, бемит	2,0034 (4,8)	2,0038 (5,9)	-

Примечание. Образцы с Гайского колчеданного месторождения предоставлены В.Н. Удачным, с м-ния Куль-Юрт-Тау Сияяковской И.В., обр. Sob766 – Юдовичем Я.Э. Прочерк – сигнал углеродного радикала не выражен; + сигнал выражен слабо.

Для сравнения в таблице приведены ЭПР характеристики оолитовых серых бемит-хлоритовых бокситов Серпиевского бокситового проявления (Южный Урал). Для проб, снятых без

предварительного отжига, параметры сигнала углеродного радикала несколько отличаются от таковых после отжига до 350° С (до отжига $g=2,0034$, $\Delta H=5,0-4,8$ Гс; после отжига $g=2,0039-2,0038$, $\Delta H=6,1-5,9$ Гс), а интенсивность сигнала прогретой пробы несколько выше.

Различие характеристик пробы до отжига и после свидетельствует о том, что в минеральных матрицах оолитовых бокситов были захоронены остатки ископаемых растительных веществ низкой степени метаморфизма (сигнал проявляется после отжига 350°С) и уже углефицированного (метаморфизованного) ОВ [7].

ОВ подобного типа обнаружено в кремнисто-углеродистых породах рудовмещающей толщи Сафьяновского медно-колчеданного месторождения (Средний Урал) [10]. В таблице приведены характеристики сигнала углеродного радикала образца 1346 кремнисто-углеродистых пород Сафьяновского медно-колчеданного месторождения.

На спектрах ЭПР как в исходных пробах, так и после отжига до 350° С, появлялся сигнал в области радикалов с широкой линией спектра. Характеристики сигнала после отжига до 350° С: $g \sim 2,0031 \pm 0,0001$; ширина - $\Delta H \sim 5,4$ Гс (0,5 мТл). При съемке образца, нагретого до 600° С, появлялся слабый сигнал $Rc-org$ с $g \sim 2,0027 \pm 0,0001$ и узкой линией спектра ($\Delta H \sim 0,6$ Гс). Сигналы с такими параметрами после отжига до 600°С свойственны остаткам ископаемого органического вещества животного происхождения, что может быть связано с захоронением остатков жизнедеятельности гнилостных микроорганизмов на ранних стадиях седиментогенеза.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что изучаемые образцы глиноземистых пород изначально содержали глинистую составляющую, а РОВ, содержащееся в них, невысокой степени метаморфизации (не выше 300°С).

На Сафьяновском месторождении минеральная глиноземистая ассоциация кварц-алунит-каолинит-серицит (пирофиллит)-хлорит встречается в осветленных породах приконтактовой зоны рудных тел в зоне разлома [10]. Содержание глинозема в некоторых метасоматитах достигает 28 мас.%. По данным рентгенофазового анализа, состав пород осветленной зоны преимущественно каолинит-кварцевый с незначительным количеством хлорита. Непосредственно на контакте с рудной зоной, представленной медным колчеданом, порода состоит из кварца, гидрослюды, каолинита и пирита с более светлыми, практически белыми, прожилками алунита и серицита (пирофиллита). По данным термического анализа, в некоторых обеленных породах

присутствует также диаспор и незначительное количество низкотемпературного ОВ [10].

Таким образом, в породах колчеданных месторождений Гайское, Куль-Юрт-Тау, Сафьяновское и хр. Малдыньрд возможно присутствие различных по происхождению глиноземистых минеральных ассоциаций. Вероятно, ассоциация пирофиллит-диаспор (бёмит)-хлорит является наиболее ранней, метаморфогенной, наложенной на изначально глиноземистые, осадочные образования. Подобная ассоциация присутствует и в серых оолитовых бокситах Серпиевского бокситового проявления. Гидротермально-метаморфогенным преобразованиям могли подвергаться как первично-осадочные глиноземистые породы, так и вулканиты. По вулканитам среднекислого состава могла развиваться ассоциация кварц-серицит-пирофиллит-хлорит (хлоритоид), а в тектонических зонах – ассоциация пирофиллит-диаспор-кианит (хлоритоид). Более поздними являются ассоциации кварц-пирофиллит-серицит, кварц-серицит-каолинит. Отмечено, что на Гайском месторождении пирофиллит замещает агрегаты диаспора [14]. Кроме того, более поздний пирофиллит и каолинит развиваются здесь по тектоническим трещинам. Для пород хр. Малдыньрд возможна более поздняя ассоциация кварц-пирофиллит-диаспор, которая развивается в жилах и прожилках [8]. В породах, подвергшихся кислотному выщелачиванию, присутствуют метасоматические ассоциации кварц-пирофиллит, кварц-пирофиллит-серицит, кварц-пирофиллит-серицит-каолинит, кварц-алунит-пирофиллит-серицит-каолинит. Такие ассоциации могут образоваться как по вулканическим породам, так и по первично-осадочным. В зонах высокой активности кислорода и в приповерхностных условиях возможно образование низкотемпературных глиноземистых минеральных ассоциаций с алунитом, каолинитом (Сафьяновское медно-колчеданное месторождение).

Список литературы

1. *Бенеславский С.И.* Минералогия осадочных бокситов // Бокситы и их минералогия и генезис. М.: Изд-во АН СССР, 1958 С. 7–52.
2. *Зайков В.В., Кораблев Г.Г., Удачин В.Н.* Пирофиллитовое сырье палеовулканических областей. М.: Наука. 1989. 127 с.
3. *Зайков В.В., Сияковская И.В., Санько Л.А.* Пирит-пирофиллитовое месторождение Куль-Юрт-Тау (Башкирия) // Геол.руд.мест. 1987. №4. С. 58–68.

4. *Козырева И.В., Юдович Я.Э., Швецова И.В., Кетрис М.П., Ефанова Л.И.* Глиноземистые и железистые породы Приполярного Урала / УрО РАН. Екатеринбург, 2003. 102 с.

5. *Леонова Л.В., Галеев А.А., Королев Э.А., Силантьев В.В.* Парамагнитные свойства фосфатных органогенных остатков // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов: матер. Междунар. науч. конф. Казань: Изд-во «Плутон», 2005. С. 134–136.

6. *Леонова Л.В., Королев Э.А., Галеев А.А.* Ископаемое органическое вещество окаменелой древесины // Там же. С. 131–133.

7. *Леонова Л.В., Сорока Е.И., Галеев А.А., Петрищева В.Г.* Оолиты в бокситах Серпиевского рудопоявления (Южный Урал) // Актуальные вопросы литологии: сб. матер. / ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2010. С. 187–188.

8. *Малюгин А.А., Сорока Е.И.* Пирофиллитовые породы Приполярного Урала // Геология, минералогия и технология пирофиллитового сырья / УрО АН СССР. Свердловск, 1991. С. 69–80.

9. *Михайлов Б.М.* Классификация глиноземных пород // Бокситы и другие руды алюминиевой промышленности. М.: Наука. 1988. С. 14–24.

10. *Молошаг В.П., Сорока Е.И., Гуляева Т.Я., Петрищева В.Г., Иванов А.С.* Глиноземистые породы Сафьяновского колчеданного месторождения (Средний Урал) // Ежегодник-2005: информ. сб. / ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2006.

11. *Муравьев Ф.А., Силантьев В.В., Винокуров В.М., Галеев А.А., Булка Г.Р., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М.* Парамагнитные свойства и дифференциация рассеянного органического вещества в пермских осадочных породах Татарстана // Матер. чтений, посвященных 170-летию Н.А. Головкинского. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2004. С. 107–126.

12. *Синяковская И.В.* Петрографические особенности пирофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау // Геология, минералогия и технология пирофиллитового сырья / УрО АН СССР. Свердловск, 1991. С. 80–86.

13. *Сорока Е.И., Леонова Л.В., Галеев А.А., Гуляева Т.Я.* Эпр-свойства органической составляющей некоторых высокоглиноземистых Урала // Литосфера. 2007. №4. С. 127–129.

14. *Удачин В.Н.* Пирофиллитсодержащие метасоматиты Гайского медно-колчеданного месторождения (геология, минералогия, технология): препринт / УрО АН СССР. Свердловск, 1990. 59 с.