

ФОНОВЫЕ И АНОМАЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ И СТРАТИФОРМНЫХ РУДАХ ТИПОВОГО РАЗРЕЗА НИЖНЕГО И СРЕДНЕГО РИФЕЯ

М.Т. Крупенин¹, С.Г. Ковалёв²

¹Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, krupenin@igg.uran.ru

²Институт геологии УфНЦ РАН, Уфа

Типовой разрез рифея вмещает крупнейшие стратиформные месторождения карбонатов железа (сидеритов Бакала и анкеритов Авзянской и Зигазино-комаровской групп), магнезия (кристаллических магнезитов Южно-Уральской провинции), промышленные месторождения полиметаллов и барита (Кужинское, Верхнеаршинское и др.), а также флюорита (Суранское). Условия образования этих уникальных объектов до сих пор являются предметом дискуссии, поскольку содержат как признаки приуроченности к определенным стратиграфическим горизонтам, так и эпигенетической формы выделения. С целью установления природы и закономерностей миграции рудных растворов в терригенно-карбонатных толщах нижнего и среднего рифея и разработки геохимических критериев прогноза оруденения выполнено сравнение фоновых и аномальных концентраций микроэлементов (МЭ) в карбонатных породах и рудах методом ICP-MS.

Материал для исследования: вмещающие известняки и доломиты авзянской свиты среднего рифея (юрматиния) из различных районов Башкирского мегантиклинория, анкериты Зигазино-Комаровского района, доломиты и магнезиты Катав-Ивановской, Семибратской и Белорецкой групп, доломиты кужинской толщи (рассматриваемой большинством геологов как стратиграфический аналог авзянской свиты, сформированный в особой фациальной обстановке), вмещающие барит-полиметаллическое оруденение и проявления магнезитов. Карбонатные породы нижнего рифея (бурзяния) представлены известняками и доломитами саткинской, суранской и бакальской свит, магнезитами Саткинского, Бакальского и Исмакаевского месторождений, а также бакальскими сидеритами и анкеритами. По геологическим и минералогическим данным установлено, что все карбонатные руды (магнезиты, сидериты и анкериты) являются результатом крупномасштабного метасоматического замещения, реже гнездово-жильного гидротермального выполнения, проявившегося после литификации вмещающих известняков (иногда доломитов). Вопрос о первичности доломитов всегда остается незакрытым: вероятно, по ряду изотопно-геохимических признаков можно различать диагенетические доломиты и катагенетические доломиты, связанные с процессами метасоматоза при повышенных температурах и давлениях (Крупенин, Кузнецов, 2009). Как правило, метасоматические и гидротермальные образования характеризуются повышенной чистотой от терригенной примеси по сравнению с вмещающими карбонатными породами, что отражается и в характере распределения МЭ. Всего в коллекции рассмотрено более 230 проб, в том числе для нижнего рифея — 151, для среднего — 81; всего известняков — 20, доломитов — 87, магнезитов — 94, анкеритов — 6, сидеритов — 25. Отмечено, что в целом

карбонатные образования бурзiania содержат менее терригенной примеси по сравнению с юрматинием. Наиболее глинистыми оказались доломиты кужинской свиты из юго-западных разрезов Башкирского мегантиклинория, содержащие 5–15 % SiO_2 , 2–4 % Al_2O_3 . Кроме того, в отложениях авзянской свиты юрматиния менее развиты известняки по сравнению с разрезами карбонатных свит бурзiania.

Методы: петрохимический, термический и рентгеноструктурный анализы для подтверждения минерального состава и оценки роли терригенной примеси в карбонатной матрице были выполнены в ИГГ УрО РАН, там же частично проведены микрозондовые исследования и ICP-MS (ELAN-9000) на широкий спектр МЭ (62 элементам, концентрации многих из которых находятся ниже уровня обнаружения). Значительный объем измерений методом ICP-MS (ELAN-500) был выполнен в 90-х гг. в GFZ (Потсдам, ФРГ), где исследовалось 24 МЭ, в том числе Rb, Sr, Zr, Cs, Ba, Y и REE, Pb, Th, U, которые, как правило, присутствуют в значимых для данного метода концентрациях.

В качестве фоновых нами рассмотрены средние значения МЭ в известняках различных свит: суранской, саткинской, бакальской бурзiania и авзянской юрматиния, всего 21 проба. Доломиты, в силу неочевидности их раннедиагенетического происхождения, как фоновые не учитывались, за исключением особого случая — карагайского горизонта саткинской свиты, где получены изотопно-геохимические признаки раннедиагенетической природы вмещающих доломитов (Крупенин и др., 2011)

Сравнение с региональным фоном по средним значениям для доломитов бакальской свиты показало 10-кратное снижение в них стронция и бария, в магнетитах — Rb, Sr, LLn и Hf, в сидеритах — Sr и Ba, при этом в 2–3 раза повышены концентрации HLn, что вполне объяснимо кристаллохимическими причинами (минералогический контроль). Заметного обогащения какими-либо МЭ в рудных карбонатах не происходит. В суранской свите вмещающие доломиты имеют 20-кратное снижение концентраций по Sr, Ba и 5–7-кратное снижение Rb, Hf; околорудные доломиты имеют также 10-кратное снижение концентраций по Sr, Ba, 5-кратное — по Rb и Cs, но при этом в них в 5–11 раз повышаются концентрации средних и тяжелых лантаноидов и иттрия. В магнетитах этой свиты (Исмакаевское месторождение) данная тенденция слабо, но проявлена, в основном аномально высокими значениями европия. Однако не следует делать поспешных выводов относительно участия магматических флюидов в составе рудных растворов. По данным Cl-Br-Na систематики, они представлены эвапоритовыми рассолами, а предварительная характеристика Sm-Nd систематики указывает на коровый источник флюида (Крупенин, Кузнецов, в печати). В авзянских доломитах на Катав-Ивановском магнетитовом месторождении наблюдается 5-кратное снижение концентраций Sr, Zr, Ba, Hf, да и другие МЭ имеют пониженные концентрации относительно рассчитанного фона. Аналогичная ситуация в магнетитах, где, кроме перечисленных, в 5–10-кратном недостатке ещё и легкие лантаноиды. В Семибратском месторождении доломиты незначительно отличаются от фоновых известняков региона в сторону чистоты, магнетиты ещё более чистые с 10–20-кратным снижением концентраций по Rb, Sr, Ba, Hf, Th и лёгким лантаноидам.

Магнетиты Саткинских месторождений были сравнены как с известняками, так и с вмещающими доломитами, поскольку доказана их раннедиагенетическая природа. Сравнительное изучение концентрации микроэлементов вмещающих известняков надрудной пачки (казымовской), доломитов рудовмещающей пачки (карагайской), гнезд вторичного доломита в масштабе всего Саткинского рудного поля, а также в магнетитах из двух основных действующих рудников — 28 проб из Карагайского карьера и 14 проб из Паленихинского карьера — выполнено методом ICP-MS в ИГГ УрО РАН на 62 МЭ. Оно позволило выявить некоторые отличия в распределении микроэлементов. Для средних значений известняков надрудной казымовской пачки не наблюдается заметных превышений значений микроэлементов по сравнению с кларком карбонатных пород (Овчинников, 1990), кроме 2-кратного превышения для Ag, W и 3-кратного для Se, Ta. В то же время для известняков, по сравнению с кларком, на порядок ниже концентрации Be, Ti, V, Mn, Mo, Cd. Следует отметить, что известняки казымовской пачки являются достаточно чистыми от терригенной примеси и очень слабо постдиагенетически преобразованными породами. Для них отмечаются низкие средние концентрации Mg (1100 г/т),

Fe (168), Mn (53) и в то же время высокие концентрации Sr (920). По этим известнякам был определен изотопный Pb-Pb возраст на уровне 1550 ± 30 млн лет. Во вмещающих доломитах (20 проб) распределение большинства микроэлементов в целом соответствует кларку карбонатных пород. Для средних величин наблюдаются незначительные превышения значений над кларком для Ag, Sn, Ce, W. Для отдельных проб наблюдаются превышения концентраций над кларком: Li (1,5–2 раза здесь и далее), Cr (2–3), Co (2–4), Ag (2–15), Sn (2 и 166), Sb (3–5), Ce (2–9), TR (до 2), W (2–10), Tl (2–4). Однако для большинства микроэлементов характерны нижекларковые концентрации. Элементы, имеющие надкларковые концентрации, характеризуются некоторыми устойчивыми корреляционными связями. Концентрации серебра имеют наиболее высокую корреляцию (0,6–0,9) с Sc, V, Ni, Cd, Sb, Te; олово имеет заметную корреляционную связь только с Ba (0,77); вольфрам — с Na (0,8), Ti (0,74), Cr (0,84), Ge (0,72), Nb, Cs (0,74), Ta (0,77), то есть элементами, активно подвижными в различных процессах, в том числе магматических. В гнездовых доломитах (30 проб) несколько иное, но сходное с вмещающими распределение МЭ. Для средних значений незначительным превышением над кларком обладают Sn, Sb, Ce, в то же время Ag — 10 раз, а Bi — в 3 раза. Значительные корреляционные связи для серебра: Pb (0,73), для висмута: Ta (0,89). Для частных проб положительные аномалии выявлены для Cr, Cu, Sn, TR (до 2), Ag (2–36), Sb, Ce, Bi (до 4) и TR (2–3), W (2–9) на фоне преобладающих нижекларковых значений для большинства элементов. Наиболее сильные корреляционные связи установлены для хрома с Ti и Hf (0,7); для меди — с Zn (0,6); для серебра — с Sb, Te (0,9), Sc, V, Ni (0,7) и Bi (0,6); для олова — с Bi (0,8); для сурьмы — с Ag, Te (0,9), Ni (0,8), V (0,7). Интерпретация таких связей может предполагать попадание в состав гидротермальных доломитов или терригенных минералов или новообразование минералов, состав микропримесей которых имеет отношение к мантийному флюиду. Надкларковые концентрации серебра и сурьмы, их устойчивая корреляция с Te, Sc, Ni, V, Bi предполагают это. В то же время ранее убедительно показана рассольная эвапоритовая природа рудного флюида (Крупенин и др., 2011).

Анализ распределения REE в карбонатных породах проведен путем сравнения модулей (таблица), полученных для хондрит-нормированных значений ((хондрит C_1 (Anders, Grevesse, 1989)). Величина (L_{Ln^*}/H_{Ln^*}) , рассчитанное по формуле $= (La/La_{C_1} + 2Pr/Pr_{C_1} + Nd/Nd_{C_1}) / (Er/Er_{C_1} + Tm/Tm_{C_1} + Yb/Yb_{C_1} + Lu/Lu_{C_1})$ нормированное на хондрит C_1) в известняках обычно самая высокая (6–9), но в некоторых группах она необычно низка (казымовская пачка саткинской свиты). Вероятно, высокие значения объясняются значительной примесью терригенного материала, что подтверждается и симбатным повышением концентраций в таких случаях Rb, Zr, суммы REE и др. МЭ. Сами же известняки без терригенной примеси имеют значения данного параметра около 2–3. В чистых от терригенной примеси доломитах это отношение ещё ниже, а в магнезитах и сидеритах может быть <1 , поскольку легкие лантаноиды изоморфно входят преимущественно в кальций-содержащие карбонаты благодаря сходству эффективных размеров ионных радиусов. Магний и железо обладают заметно меньшим ионным радиусом, поэтому их карбонаты вмещают преимущественно лантаноиды иттриевой группы (тяжёлые). По этой же причине в многих случаях железистые доломиты и анкериты имеют пониженные концентрации лантана и нормированное отношение $Ce_{C1}/La_{C1} > 1$.

Небольшая отрицательная аномалия Ce является характерной особенностью большинства проб из различных свит и объектов и объясняется морским характером осадконакопления в активноводных бассейнах с хорошей аэрацией, при которой происходит некоторая потеря церия. Слабо выраженная отрицательная аномалия европия в большинстве фоновых карбонатных пород изучаемого региона (Eu/Eu^* на уровне 0,49–0,77) также является типовой и определяется таковой в терригенно-глинистой примеси. Эта аномалия сохраняется и в метасоматических образованиях. В то же время для относительно высокотемпературных, сформированных при температурах более 250–300 °С магнезитах и околорудных метасоматических доломитах (Исмакаево, Eu/Eu^* , соответственно, 1,17 и 1,0, некоторые брейнериты в кужинской свите, бакальские магнезиты) отмечается присутствие положительной аномалии европия, связанной с переходом в этих условиях части Eu^{3+} в Eu^{2+} и его относительным накоплением в связи с увеличением ионного радиуса (Bau, Moeller, 1992). Отмечается положительная аномалия европия и в рудоносных доломитах кужинской свиты. Их высокотемпературное происхождение

трудно объяснить, вероятно, привнос европия здесь обусловлен вулканогенным источником в составе рудных растворов, обеспечивших образование барит-полиметаллического оруденения (Летникова, 2003).

Отношение Y/No в карбонатных породах является индикатором первичной связи с осадочным морским процессом в интервале значений 35–60 и влиянием наложенных гидротермальных преобразований, при которых происходит снижение отношения в зависимости от дальности миграции гидротермальных флюидов, отлагающих карбонаты (Вау, 1996). Высокие значения отношения Y/No (42–58) для вмещающих доломитов и магнезитов Саткинского и ряда других месторождений в отложениях нижнего рифея указывают на определенную связь их образования с процессами седиментогенеза. Магнезиты Исмакаевского и некоторых месторождений в отложениях среднего рифея, а также сидериты Бакальского месторождения имеют пониженное Y/No отношение (28–34) по сравнению с неизменными породами, что подчеркивает их связь с эпигенетическими гидротермальными флюидами.

Фоновые и аномальные концентрации лантаноидов в некоторых карбонатных породах и рудах нижнего и среднего рифея (Южный Урал)

Модули	Фон, известняки бурзяния и юрматиния	Исмакаево, суранская свита, бурзяний			Бакал, бакальская свита, бурзяний				Семибратское, авзянская свита, юрматиний		Катав- Ивановское, авзянская свита, юрматиний	
		Dm-Ore	Dm-host	Mgz	Dm	Mgz	Sd	AnkH	Dm	Mgz	Dm	Mgz
N	21	6	11	19	13	8	25	4	8	7	8	7
LLn*/HLn*	5,20	2,35	7,08	2,89	3,63	0,60	1,55	0,81	5,99	2,36	6,14	2,57
Ce/Ce*	0,98	1,28	1,01	1,03	1,09	1,13	1,08	0,78	0,94	0,78	1,10	1,05
CeCl/LaCl	0,81	1,86	0,76	1,01	0,96	1,23	0,96	1,21	0,69	0,56	1,05	0,98
Eu/Eu*	0,77	1,00	0,82	1,17	0,85	1,00	0,75	0,75	0,64	0,57	0,62	0,68
Y/No	42,64	25,81	30,21	23,88	35,45	50,20	32,84	29,15	31,48	37,34	32,16	31,80
SumREE	19,17	72,59	14,05	10,15	15,76	3,52	11,50	9,48	10,00	1,87	7,56	2,39

N – количество проб; LLn*/HLn* - $(La/LaCl+2Pr/PrCl+Nd/NdCl)/(Er/ErCl+Tm/TmCl+Yb/YbCl+Lu/LuCl)$; Ce/Ce* - $2*(Ce/CeCl)/(La/LaCl+Nd/NdCl)$; Eu/Eu* - $2*(Eu/EuCl)/(Sm/SmCl+Gd/GdCl)$; Dm-Ore – околорудные доломиты; Dm-host – вмещающие доломиты; Mgz – магнезиты; Sd – сидериты; AnkH – гидротермальные анкериты.

В зависимости от минерального состава и источника терригенной примеси возможно выделение геодинамических типов карбонатных осадочных пород на основе анализа отношения легких РЗЭ к тяжелым (Летникова, 2003). В стратотипическом разрезе рифея указанное отношение (LLn*/HLn*, рассчитанное по формуле $= (La/LaCl+2Pr/PrCl+Nd/NdCl) / (Er/ErCl+Tm/TmCl+Yb/YbCl+Lu/LuCl)$) нормированное на хондрит C₁ (Anders, Grevesse, 1989) варьирует в среднем от 6 до 9, что типично для континентальных шельфовых отложений. Данное отношение уменьшается до 2–3 в чистых (содержание терригенной примеси менее 1 %) седиментогенных карбонатах, а в подверженных гидротермально-метасоматическим воздействиям — до 0,5–1,5, что требует корректного отбора проб при использовании данного коэффициента для геодинамических выводов. Вмещающие известняки и некоторые доломиты имеют значения, позволяющие отнести их к образованиям пассивных окраин, что вполне соответствует представлениям о платформенном, интракратонном генезисе карбонатных бассейнов типового разреза бурзяния и юрматиния (Маслов, 1997).

Исследование выполняется при частичной финансовой поддержке интеграционного проекта 12-С-5-1002 и гранта РФФИ 12-05-00977а.

Литература

Крупенин М.Т., Кузнецов А.Б. Sr-изотопная характеристика магнезитов и вмещающих карбонатных пород, нижний рифей, Южно-Уральская провинция // Литосфера. 2009. № 5. С. 56–71.

Крупенин М.Т., Кузнецов А.Б., Крылов Д.П., Маслов А.В. Стабильные изотопы углерода и кислорода как индикаторы магнезиального метасоматоза в отложениях нижнего рифея Южного Урала // Доклады РАН. 2011. Т. 439. № 5. С. 660–664.

Летникова Е.Ф. Распределение РЗЭ в карбонатных отложениях различных геодинамических типов (на примере южного складчатого обрамления Сибирской платформы) // Докл. РАН. 2003. Т. 393. № 2. С. 235–240.

Маслов А.В. Осадочные ассоциации рифея стратотипической местности. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. 1997. 220 с.

Овчинников Л.Н. Прикладная геохимия. М.: Недра. 1990. 348 с.

Anders E., Grevesse N. Abundances of the elements: Meteoritic and solar // Geoch. et Cosm. Acta. 1989. V. 53. P. 197–214.

Bau M. Controls of the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf and lanthanide tetrad effect // Contributions of the Mineralogy and Petrography. 1996. V. 123. P. 323–333.

Bau M., Moeller P. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite // Mineralogy and Petrology. 1992. V. 45. P. 231–246.