

## ИЗУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПОРОДАХ САФЬЯНОВСКОГО КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ)

Сорока Е.И.<sup>1</sup>, Галеев А.А.<sup>2</sup>, Притчин М.Е.<sup>1</sup>, Лютов В.П.<sup>3</sup>, Петрова В.И.<sup>4</sup>, Леонова Л.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, soroka@igg.uran.ru

<sup>2</sup> – Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

<sup>3</sup> – Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

<sup>4</sup> – ВНИИ Океанология, г. Санкт-Петербург

Органическое вещество (ОВ) повсеместно присутствует в породах рудовмещающей толщи Сафьяновского колчеданного месторождения (Средний Урал). Месторождение локализовано в измененных вулканитах кислого и среднего состава, переслаивающихся с углеродисто-кремнистыми породами (мощностью от 0.1 до 1.5 м, возраст эйфель-живет). В углеродисто-кремнистых породах и известняках (табл. 1) содержание ОВ достигает 1-4 % (данные термического анализа, лаборатория ФХМИ ИГГ УрО РАН, аналитик В.Г. Петрищева). Образцы пород отбирались в карьере, которым обрабатывается Главная рудная залежь месторождения, и в штольне с глубины 285 м от поверхности.

Таблица 1

### Минеральный состав углеродсодержащих пород Сафьяновского месторождения

№ п/п	№ образца	Наименование породы, привязка	Минеральный состав
1	1346	Углеродисто-кремнистая порода, карьер, гориз157	Кварц, плагиоклаз, гидрослюда, хлорит, пр. пирита, барита
2	Ш10/12	Известняк, штольня	Кальцит, доломит, пр.барита
3	Ш11/12	То же	То же
6	Ш15/12	Угл.-крем.порода, штольня	Кварц, магнезит, тальк, кальцит
7	Ш16/12	То же	Кварц, хлорит, слюда, плагиоклаз, кальцит, пирит

*Примечание:* минеральный состав пород определён рентгенофазовым анализом на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) в лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург (оператор О.Л. Галахова).

Геохимическое изучение ОВ углеродисто-кремнистых пород показало его принадлежность к сапропелевому типу [Ярославцева и др., 2012]. Содержание углеводов (УВ) и ОВ в породе относительно невысоки, а в их групповом составе доминируют алифатические соединения. Соотношение маркеров сапропелевой и гумусовой составляющих ( $C_{17}/C_{29}=10,88$ ) указывает на гидробионтный генезис ОВ. Нужно отметить, что в составе растворимых компонентов ОВ доминируют неокисленные структуры ( $A_{хл}/A_{сп-б}=2,9$ ). Значение  $\beta$  много ниже 1, что говорит о сингенетичности ОВ (табл. 2). В составе полиароматических УВ (ПАУ) преобладают незамещённые (голаядерные) конденсированные соединения с 4-7 кольцами. Пирогенные соединения, образование которых связано с высокотемпературным воздействием на ОВ, составляют 94 % от суммы ПАУ. Это позволяет предположить, что исходное ОВ претерпело специфическую трансформацию под воздействием повышенных температур. Но, в целом, основные

показатели уровня зрелости ОВ не превышают значений, характерных для стадии раннего катагенеза (МК1).

Таблица 2

**Компонентный состав ОВ углеродисто-кремнистых пород Сафьяновского месторождения**

Содержание в породе, %		обр.Ш16/12	Л.К. IV-е
	Н.О.	89,93	90,95
	CaCO <sub>3</sub>	10,07	9,05
	Скарб	1,21	1,09
	Сорг. в н.о.	3,77	2,60
	Сорг/пор	4,19	2,86
	ОВ	5,45	3,72
	Ахл	0,011	0,006
	Асп-б	0,004	0,010
	ГК	0,000	0,000
Групповой состав ОВ, %	Ахл	0,19	0,17
	Асп-б	0,07	0,27
	ГК	0,00	0,00
	ООВ	99,7	99,6
$\beta = (Ахл / Сорг) \times 100$		0,25	0,22
Состав Ахл, %	масла	32,4	31,6
	смолы	63,8	64,9
	асфальтены	3,8	3,5
УВ, %	в породе	0,003	0,002
	в ОВ	0,06	0,05
Состав УВ, %	Me-Nf	72,7	58,8
	Ar	27,3	41,2
Me-Nf/Ar		2,7	1,42
Me-Nf, %	в породе	0,0025	0,0013
Ar, %	в породе	0,0009	0,0008

*Примечание:* н.о. – нерастворимый остаток; Ахл – хлороформный битумоид; Асп-б – спиртобензольный битумоид; ГК – гуминовые кислоты;  $\beta$  - коэффициент битуминозности; УВ – углеводороды; Me-Nf – метано-нафтеновая фракция углеводородов; Ar – ароматическая фракция углеводородов. Анализы выполнены в ВНИИ Океанология, отдел нефтегазоносности Арктики и Мирового океана, лаборатория органической геохимии, г. Санкт-Петербург, аналитик В.И. Петрова. Навеска образца Ш16/12 104,5 г. Данные по обр. Л.К. IV-е по [Ярославцева и др., 2012].

Исследования углеродисто-кремнистых пород методом ЭПР (электронного парамагнитного резонанса), которые проводились в лаборатории Физики минералов КФУ А.А. Галеевым и лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН Ю.В. Щаповой, показали наличие 2-х типов сигнала С-орг, характерных для растительных (водорослевых?) остатков и остатков животного происхождения [Хасанов, Галеев, 2004; Сорока и др., 2010]. Вероятно, вещество животного ряда образовалось в результате деятельности гнилостных микроорганизмов на стадии седиментогенеза и раннего диагенеза. Исследования известняков и углеродисто-кремнистых пород с гл. 285 м проводились на радиоспектрометре X-диапазона SE/X-2547 RadioPAN в лаборатории минералогии ИГ Коми НЦ УрО РАН В.П. Лютоевым, и

представлены в табл. 3. Анализ спектров ЭПР показал наличие ОВ, метаморфизованного до 300° С [Хасанов, Галеев, 2004]. В образце известняка Ш10/12 были выделены сигналы 2-х типов, что может свидетельствовать об одинаковых условиях осадконакопления как для углеродисто-кремнистых образований, так и для известняков. По данным [Сорока и др., 2010], в обр. 1346 концентрация С-орг -  $1,2 \cdot 10^{18}$  спин/грамм, как и в образцах, представленных в табл. 3, что характерно для некоторых углей [Хасанов, Галеев, 2004]. Кроме того, в известняках были определены дополнительные центры: Ш10/12 –  $SO_2^-$  ( $g=2.005$ ) и аксиальный  $CO_2^-$  (1.999, 2.003). В обр. Ш16/12 зафиксирован сигнал E'-центра в кварце, сохранение которого свидетельствует о низком уровне преобразовании породы.

Таблица 3

### Углеродные радикалы в породах штольни Сафьяновского месторождения

обр.	Исходный обр.			Отжиг 300° С, 30 мин			Отжиг 600° С, 30 мин		
	g	$\Delta B$ , мТ	С, сп/г	g	$\Delta B$ , мТ	С, сп/г	g	$\Delta B$ , мТ	С, сп/г
Ш10/12	2.0028	0.20	$10^{16}$	2.0028	0.15	$0.9 \cdot 10^{16}$	2.0028	0.23	$10^{16}$
Ш11/12	2.0029	0.60	$1.8 \cdot 10^{18}$	2.0032	0.70	$2.6 \cdot 10^{18}$	Не обн.		
Ш15/12	2.0026	0.61	$1.5 \cdot 10^{18}$	2.0029	0.67	$2.0 \cdot 10^{18}$	Не обн.		
Ш16/12	2.0029	0.60	$1.5 \cdot 10^{18}$	2.0032	0.70	$1.3 \cdot 10^{18}$	Не обн.		

Изотопный состав углерода также является важным биогеохимическим индикатором. Масс-спектрометрическое определение изотопного состава углерода и азота известняков и углеродисто-кремнистых пород Сафьяновского м-ния (табл. 4) производилось на аналитическом комплексе, состоящем из элементного анализатора Flash EA1112, пиролизатора ТС/ЕА, хроматографа GC Ultra и масс-спектрометра Delta V Advantage в Ин-те геологии Коми НЦ УрО РАН. Погрешность определения изотопных коэффициентов составляет для углерода  $\pm 0.2$  ‰, для азота 0.5 ‰, аналитик И.В. Смолева.

Таблица 4

### Изотопный состав углерода и азота в УВ пород Сафьяновского м-ния, ‰

№ обр.	Содерж.нераствор. остатка, мас. %	Содержание С, мас. %	$\delta^{13}C$ (PDB), ‰	$\delta^{15}N$ (атм.), ‰
Ш10/12-1	86.87	1.09	-25.2	-3.0
1432	92.54	2.14	-29.0	Не обн.

*Примечание:* содержание некарбонатного углерода определялось после вытравливания карбонатов методом кулонометрического титрования по величине рН на экспресс-анализаторе Ан-7529М С.А. Забоевой, Ин-т геологии Коми НЦ РАН, г. Сыктывкар.

Значения  $\delta^{13}C$  углеродисто-кремнистых пород и известняков Сафьяновского м-ния указывают на обогащение УВ изотопно-лёгким углеродом и не отличаются от величин, свойственных органическому веществу (от -35 до -15 ‰) [Галимов, 1981], хотя в углеродисто-кремнистой породе наблюдается некоторое облегчение изотопного состава углерода. Изотопный состав азота определён только в известняке  $\delta^{15}N$  (Ш10/12-1) и соответствует как живым организмам, так и различным геологическим объектам [Зякун, 2010]. Таким образом, совокупность использования различных физико-химических методов исследования позволяет уточнить генезис ОВ в породах Сафьяновского м-ния и подтвердить, что оно образовалось в морских и прибрежно-морских осадках, подвергнутых процессам низкотемпературного метаморфизма и гидротермальной проработки.

## Литература

1. *Галимов Э.Н.* Природа биологического фракционирования изотопов. М: Наука. 1981. 247 с.
2. *Зякун А.М.* Теоретические основы изотопной масс-спектрометрии в биологии. Пушино: «Фотон-век». 2010. 224 с.
3. *Сорока Е.И., Молошаг В.П., Леонова Л.В., Петрищева В.Г., Ярославцева Н.С.* Кремнисто-углеродистые отложения рудовмещающей толщи Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал) // Ежегодник-2009. ИГГ УрО РАН. 2010. С. 89-94.
4. *Хасанов Р.Р., Галеев А.А.* Минералообразующая роль захороненных растительных остатков в процессе гидрогенного медного рудогенеза // Изв. вузов. Геология и разведка. 2004. № 1. С. 18-22.
5. *Ярославцева Н.С., Масленников В.В., Сафина Н.П., Лецёв Н.В., Сорока Е.И.* Углеродсодержащие алевропелиты Сафьяновского медно-цинково-колчеданного месторождения (Средний Урал) // Литосфера. 2012. № 2. С. 106-123.