

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛОВ (МЕСТОРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНЕЗИТА)

М.Т. Крупенин

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

Вопросы условий образования природных магниевых карбонатов, к которым мы относим доломит и магнезит, широко дискутируются в научной литературе. Среди геологов уже давно сформулирована «проблема доломита», также как и «проблема магнезита». «Проблема доломита» заключается в том, что минерал доломит не был получен экспериментально при нормальной температуре и давлении, в то же время доломит широко развит в современных осадках (как правило, в лагунных, прибрежно-морских и некоторых озёрных фациях). Ещё более широко доломит встречается в ископаемых отложениях, где он формирует наложенные на известняк зоны, от тонкой вкрапленности и секущих жил выполнения до крупных метасоматических массивов. «Проблема магнезита» была сформулирована Паулем Ароном [Aharon, 1988] и заключается в сложности объяснения появления именно тел кристаллического магнезита в древних (домезозойских) карбонатных толщах, а не доломита, или, к примеру, сидерита.

К проблеме генезиса доломита и магнезита имеют непосредственное отношение условия формирования класса месторождений кристаллического магнезита в карбонатных толщах. Кристаллический магнезит является основным промышленно-генетическим типом сырья для производства периклаза. Последний из-за своей уникальной тугоплавкости (температура плавления 2800 °С) является основой создания металлургических огнеупоров. Поэтому важность разработки моделей образования месторождений кристаллического магнезита очевидна.

Процессы доломитизации и формирования магнезитовых месторождений изучались на примере Южно-Уральской провинции, приуроченной к карбонатным толщам верхнего докембрия в типовом разрезе рифея на западном склоне Южного Урала. Здесь в отложениях нижнего и среднего рифея (общая мощность более 10 км) известно более 20 месторождений и много проявлений кристаллического магнезита в карбонатных горизонтах. Активно



Рис. 1. Метасоматический секущий контакт слоистого мелкокристаллического доломита и полосчатого крупнокристаллического (стрельчатого) магнезита. Саткинское месторождение, Паленихинский карьер

разрабатываются для производства огнеупорной продукции месторождения Саткинской группы, однако перспективными являются и месторождения Семибратской, Белорецкой групп и Исмакаевского месторождения в Башкортостане.

Изучение карбонатного вещества как самого магнезита, так и вмещающих пород имеет определяющее значение для понимания механизмов образования карбонатных минералов. Нами применялся широкий комплекс методов, позволивший уточнить стадии, РТ условия, источник вещества и возраст магнезиальных карбонатов среди преимущественно известняковых (сложенных кальцитом) толщ. Для диагностики минерального состава использованы рентгено-дифрактометрический (полуколичественный), термо-весовой (количественный) методы и микрондирование. Изучение основных компонентов химического состава проведено с помощью спектрального рентгенофлуоресцентного анализа, микрокомпонентов – ICP-MS (на 65 элементов) и AAS (Na, Fe).

Комплекс геолого-литологических и минералого-геохимических методов позволил выделить два подтипа месторождений (саткинский и семибратский), отличающихся формой рудных тел, характером контактов, кристаллической структурой и качеством магнезита. По данным дифрактометрического и термо-весаового анализов выявлены особенности метасоматической зональности на типовых месторождениях (Саткинское, Семибратское, Исмакаевское). Для саткинского подтипа вмещающими породами являются доломиты эвапоритового генезиса, магнезитовые залежи имеют резкие контакты и крупнокристаллическую (стрельчатую) структуру (рис. 1), примесь доломита в них практически отсутствует (содержание CaO не более 0,5 %), содержание FeO не более 0,8 %. Для семибратского подтипа вмещающими являются известняки, магнезитовые залежи окружены зоной доломитизации и ореолом магнезитовой вкрапленности. Сами магнезиты среднезернистые с гранобластовой структурой, имеют повышенное содержание доломита и повышенную железистость (CaO – более 1 %, FeO более 3 %). Распределение РЗЭ в магнезитах саткинского подтипа отличается деплетированием лёгких лантаноидов, для Исмакаевского месторождения характерно присутствие выраженной положительной аномалии европия в магнезитах и околорудных доломитах.

Для типового Саткинского месторождения методами рентгеновской дифракции, микроанализа и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) выполнено уточнение параметров кристаллической

решётки доломита различных генераций: вмещающего околорудного и удалённого, гнездового синрудного. На основе обширной базы данных по составу и структуре доломита [Turpin et al., 2012] выполнены оценки стехиометрического состава доломитов по постоянным решетке: наиболее близким составом к стехиометрическому характеризуются околорудные доломиты, наименее стехиометричны доломиты, удаленные от магнезитов как латерально, так и по вертикальному разрезу [Крупенин и др., 2013₂]. С помощью ЭПР и микрондированого анализа изучена зависимость степени обогащения примесным марганцем магнезиевой позиции по сравнению с кальциевой. Устойчиво низкие значения параметра Mn_{Mg}/Mn_{Ca} во вмещающих доломитах и относительно высокая степень стехиометрии образцов (мол. % $CaCO_3$ от 49,5 до 51,5) соответствуют доломитам эвапоритового происхождения [Lumsden, Lloyd, 1997]. Это согласуется с выводом об эвапоритовой природе доломитов магнезитовмещающих доломитов Саткинского месторождения по данным изучения стабильных изотопов кислорода и термометрии флюидных включений.

Специальные методы применены для изучения включений в карбонатных минералах: микро термо- и криометрия, рамановская спектроскопия с целью выяснения температуры минералообразования и оценки природы флюида. Выяснено, что флюид представлял собой концентрированный рассол (20–26 % NaCl eqv.) эвапоритового происхождения, поскольку по данным ионной хроматографии из водных вытяжек (crush-leach analyses) содержал высокие концентрации брома [Крупенин и др., 2013₁]. Распределение стабильных изотопов ^{13}C , ^{18}O показало морскую природу вмещающих известняков, но доломиты в месторождениях саткинского подтипа формировались в эвапоритовых условиях (лагунах повышенной солёности) и демонстрируют повышенные значения ^{18}O [Крупенин и др., 2011]. Магнезиты образовались вследствие гидротермального метасоматоза, что подтверждается варьирующим деплетированием ^{13}C (образование аутигенной углекислоты в результате катагенного окисления органического углерода) и особенно ^{18}O (термальное фракционирование). Изотопная систематика Rb-Sr и Sm-Nd с одной стороны подтвердила коровую природу рудного флюида, с другой позволила показать эволюцию стадий карбонатообразования (седиментогенез, диagenез-ранний катагенез, рудный катагенез, пострудные процессы), определяемые различной степенью взаимодействия осадочного флюида с алюмосиликатными породами бассейна породообразования и соответствующим накоплением радиогенных изотопов ^{87}Sr и ^{143}Nd в

мигрирующих флюидах. Систематика U-Pb (пока только для Саткинских месторождений) позволила установить возраст как вмещающих карбонатных минералов, так и оруденения Pb-Pb методом, а также по параметру ($\mu_2 = {}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}$) оценить вклад корового и мантийного материала в состав флюида в момент кристаллизации карбонатов [Овчинникова и др., 2014].

Результатом этого многопланового изучения стало физико-химическое численное моделирование метасоматического процесса методом многоступенчатого волнового реактора, впервые применённое для карбонатных толщ и рассольного рудного флюида для Саткинского месторождения [Крупенин и др., 2013₃]. Установлено, что в основе процесса магнезиального метасоматоза карбонатных пород лежит эффект смещения равновесия доломит-магнезит при нагревании. Основные выводы моделирования ограничили условия эффективного метасоматического образования магнезита: участие в качестве флюида не морской воды, а эвапоритовых рассолов с более высоким Mg/Ca отношением; восстановление сульфатной серы в этом растворе, препятствующее образованию сингенетичного ангидрита; предварительное взаимодействие раствора с бедными Ca породами при повышенной температуре; нагревание потока растворов после их отделения от источника; большая разность температур между источником и протолитом, высокое отношение вода/порода в процессе миграции флюида.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.Т. Крупенин, А.Б. Кузнецов, Д.П. Крылов, А.В. Маслов Стабильные изотопы углерода и кислорода как индикаторы магнезиального метасоматоза в отложениях нижнего рифея Южного Урала // Доклады РАН. 2011. Т. 439. № 5. С. 660–664.
2. Крупенин М.Т., Гараева А.А., Клюкин Ю.И. и др. Флюидный режим магнезитового метасоматоза на Саткинских месторождениях Южно-Уральской провинции (термокриометрия флюидных включений) // Литосфера, 2013₁, 2. С. 120–134.
3. Крупенин М.Т., Гуляева Т.Я., Шапова Ю.В. Кристаллохимические особенности вмещающих и вторичных доломитов Саткинских магнезитовых месторождений по данным рентгеновской дифракции и ЭПР // Материалы V Всероссийской молодёжной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», посвящённой 100-летию со дня рождения Л.Н. Овчинникова. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. 2013₂. С. 98–101.
4. Крупенин М.Т., Кольцов А.Б., Маслов А. В. Физико-химическая модель формирования Саткинских месторождений кристаллического магнезита // Доклады РАН, 2013₃, том 452, № 4, с. 438–440
5. Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Крупенин М.Т. и др. U-Pb-систематика протерозойских магнезитов Саткинского месторождения Южного Урала: источник флюида и возраст // Доклады Академии наук, 2014, т. 456, № 2. С. 219–222.
6. Aharon P. A Stable-isotope study of magnesites from the Rum Jungle Uranium Field, Australia: Implications for the origin of strata-bound massive magnesites. // Chemical Geology. 1988. 69. P. 127–145.
7. Lumsden D.N., Lloyd R.V. Three dolomites // J. Sediment. Res. 1997. V. 67. No. 3. P. 391–396.
8. Turpin M., Nader F.H., Kohler E. Empirical Calibration for Dolomite Stoichiometry Calculation: Application on Triassic Muschelkalk-Lettenkohle Carbonates (French Jura) // Oil Gas Science and Technology. Rev. IFP Energies nouvelles. 2012. V. 67. No. 1. P. 77–95.