

ПЕТРОХИМИЧЕСКИЕ МОДУЛИ В ПРИМЕНЕНИИ К СРЕДНЕПАЛЕОЗОЙСКИМ СИЛИЦИТАМ МАГНИТОГОРСКОЙ МЕГАЗОНЫ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Е.В. Кузнецова

Новые литохимические данные, полученные для кремнистых пород Магнитогорской мегазоны восточного склона Южного Урала, позволяют получить представление о составе, условиях образования и генезисе среднепалеозойских силицитов, что является важным для реконструкции обстановок кремненакопления в седиментационных бассейнах и установления главных факторов, ответственных за формирование кремнистых комплексов на Южном Урале.

Материалом для исследования послужили образцы, отобранные из отложений нижнедевонской мазовской толщи ($D_1 ms$), среднедевонских ишкининской ($D_2 ishk$), сафаровской ($D_2 saf$) толщ, ярлыкаповской ($D_2 jr$) и бугулыгирской свит ($D_2 bg$), актауской ($D_{1-3} ak$) свиты, охватывающей интервал от нижнего до верхнего девона, верхнедевонской мукасовской свиты ($D_3 mk$) и толщи нижнекаменноугольного возраста (C_1).

Анализы проб выполнены методом ICP-MS. Расчет количества кремнезема в каждой пробе производился путем вычитания из предполагаемого 100 %-го содержания состава породы суммарной концентрации петрогенных окислов: TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , MnO , CaO , MgO , K_2O , Na_2O . Основанием для выбора та-

кой методики расчета SiO_2 послужили данные полного силикатного анализа, который проводился выборочно по некоторым пробам. Потери при прокаливании здесь составили в среднем менее 1 %, поэтому незначительное количество карбонатной и глинистой примеси в изученных породах не учитывалось. Абсолютные концентрации порообразующих компонентов, полученных методом ICP-MS, практически совпали с данными силикатного анализа. Таким образом, можно надеяться, что рассчитанное содержание SiO_2 близко к реальному.

Для обработки анализов в работе использовалась классификация, основанная на петрохимических модулях, которая нередко применяется различными исследователями [Страхов, 1976; Зайкова, 1991; Юдович и др., 1984; Юдович, Кетрис, 2000]. Данные модули в некоторых случаях оказываются более информативными для установления природы вещества, входящего в состав пород, по сравнению с абсолютными содержаниями компонентов.

За основу химической классификации осадочных пород Я.Э. Юдовичем и М.П. Кетрис [2000] взят *гидролизатный модуль* (ГМ): $ГМ = (Al_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3 + FeO + MnO)/SiO_2$.

Таблица 1

Петрохимические модули силицитов Южного Урала

№ п/п	№ пробы	Возраст	ГМ	АМ	ФМ	ТМ	ЖМ	НКМ	ЩМ	КМ
1	27	D ₁ ms	0,12	0,02	0,11	0,039	6,31	0,35	0,46	0,24
2	29	D ₂ e ishk	0,27	0,06	0,22	0,045	3,03	0,29	0,82	0,16
3	30	D ₂ e ishk	0,24	0,05	0,22	0,033	3,37	0,35	0,35	0,26
4	2854_2_1	D ₂ e ishk	0,30	0,12	0,23	0,040	1,41	0,31	0,46	0,21
5	2855_2_1	D ₂ e ishk	0,19	0,04	0,15	0,034	3,23	0,40	0,97	0,20
6	2	D ₂ e jr	0,19	0,02	0,16	0,065	6,42	0,34	0,17	0,29
7	3	D ₂ e jr	0,13	0,04	0,11	0,036	2,20	0,05	0,20	0,04
8	18	D ₂ e jr	0,08	0,01	0,07	0,040	4,63	0,33	0,76	0,18
9	20	D ₂ e jr	0,10	0,02	0,08	0,040	3,02	0,30	0,14	0,26
10	11	D ₂ e bg	0,26	0,03	0,24	0,048	6,74	0,20	0,43	0,14
11	13	D ₂ e bg	0,14	0,03	0,11	0,027	2,94	0,34	0,61	0,21
12	15	D ₂ e bg	0,15	0,02	0,13	0,034	4,66	0,26	0,71	0,15
13	16	D ₂ e bg	0,12	0,01	0,11	0,042	7,08	0,18	0,38	0,13
14	5	D ₃ fr ak	0,13	0,02	0,12	0,038	7,10	0,30	0,12	0,27
15	6	D ₃ fr ak	0,07	0,02	0,05	0,028	2,26	0,29	0,11	0,26
16	23	D ₂ e ak	0,12	0,03	0,10	0,047	3,35	0,32	0,08	0,30
17	25	D ₂ e ak	0,24	0,04	0,20	0,039	4,66	0,08	0,55	0,05
18	26	D ₂ fr ak	0,11	0,02	0,10	0,049	4,67	0,34	0,32	0,26
19	9	D ₃ fr mk	0,15	0,05	0,11	0,031	1,89	0,20	0,09	0,18
20	31	D ₃ fr mk	0,20	0,03	0,18	0,035	4,70	0,17	0,36	0,12
21	36	D ₃ fr mk	0,05	0,02	0,03	0,030	1,16	0,42	0,31	0,32
22	37	D ₂ e saf	0,22	0,13	0,09	0,021	0,64	0,31	25,09	0,01
23	32	C ₁	0,11	0,03	0,08	0,046	2,44	0,25	2,30	0,07
	Среднее		0,16	0,04	0,13	0,04	3,82	0,28	1,56	0,19

Для дополнительной характеристики нами используется еще ряд модулей: титановый (ТМ), железный (ЖМ), фемический (ФМ), нормированной щелочности (НКМ), алюмокремниевый (АМ), щелочной (ЩМ) и калиевый (КМ). Величины модулей приведены в табл. 1. Значения каждого модуля подразделяются в свою очередь на четыре класса – с приставками гипо-, нормо-, супер- и гипер- (табл. 2).

По значениям гидролизатного модуля (ГМ < 0,30) аквагенные кремнистые породы Магни-

тогорской мегазоны относятся к *силитам*, которые в свою очередь по выборке в среднем попадают в класс *суперсилиотов*, где ГМ не превышает 0,20 [Юдович, Кетрис, 2000]. Вариации значений ГМ значительны и захватывают область от нормо- до гиперсилиотов (рис. 1А).

В процессе микроскопического изучения и по данным рентгено-структурного анализа пород изучаемого региона было выяснено, что в силицитах присутствует примесь глинистого материала, количество которого значительно варьиру-

Таблица 2

Градация хемотипов пород по петрохимическим модулям
(по данным Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис, 2000)

Класс	ГМ	ТМ	ЖМ	ФМ	НКМ	АМ	ЩМ
Гипо-	< 0,05	< 0,020	< 0,20	< 0,03	< 0,20	< 0,05	< 0,20
Нормо-	0,06-0,10	0,020-0,080	0,20-0,70	0,03-0,10	0,20-0,50	0,05-0,20	0,20-0,80
Супер-	0,11-0,20	0,081-0,120	0,71-1,00	0,11-0,15	0,51-0,70	> 0,20	0,81-2,50
Гипер-	> 0,30	> 0,120	> 1,00	> 0,15	> 0,70	-	> 2,50

Примечание: жирным шрифтом выделены средние значения модулей (см. табл. 1) по всей выборке изученных нами кремнистых пород

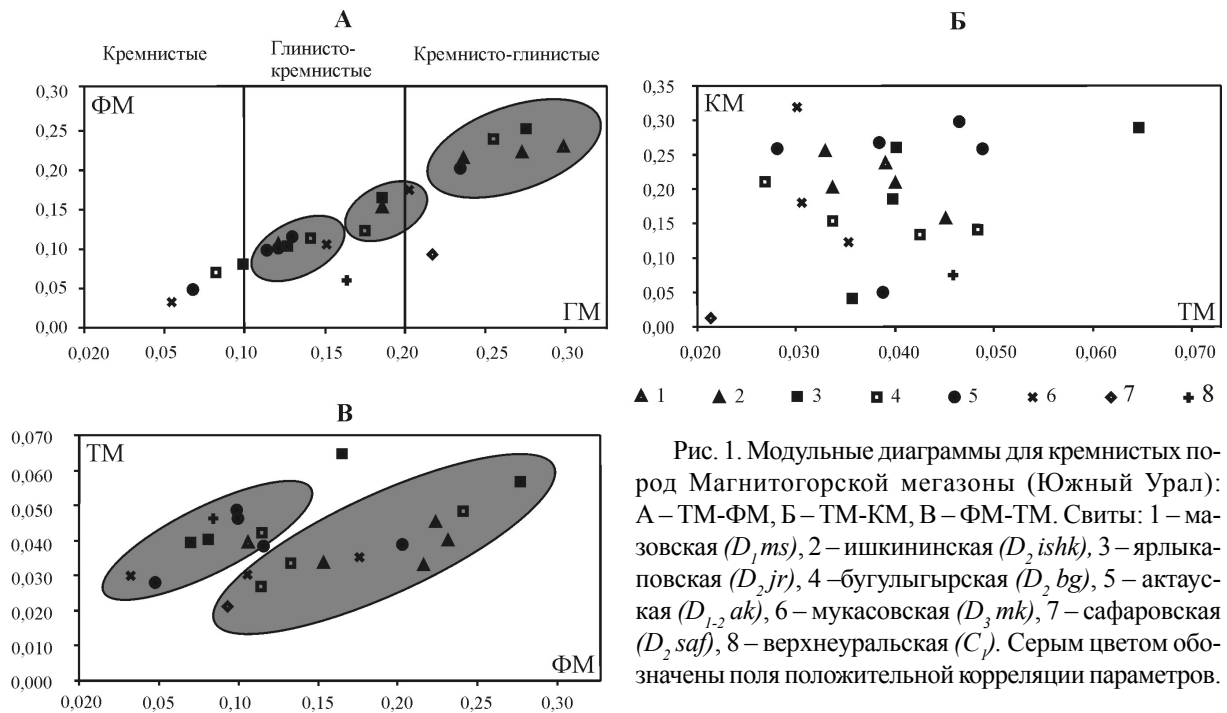


Рис. 1. Модульные диаграммы для кремнистых пород Магнитогорской мегазоны (Южный Урал): А – ТМ-ФМ, Б – ТМ-КМ, В – ФМ-ТМ. Свиты: 1 – мазовская ($D_1 ms$), 2 – ишкининская ($D_2 ishk$), 3 – ярлыкаповская ($D_2 jr$), 4 – бугульгирская ($D_2 bg$), 5 – актауская ($D_{1-2} ak$), 6 – мукасовская ($D_3 mk$), 7 – сафаровская ($D_2 saf$), 8 – верхнеуральская (C_p). Серым цветом обозначены поля положительной корреляции параметров.

ет. Вследствие этого встала необходимость разграничить изучаемые отложения по степени глинистости, где также можно использовать гидролизатный модуль [Юдович и др., 1984].

На модульной диаграмме ФМ-ГМ (рис. 1А) большая часть кремней, попадая в поле *суперсилитов*, является глинисто-кремнистыми, тогда как кремнисто-глинистые и кремнистые отложения, представленные отдельными анализами, соответствуют *гипер-* и *нормосилитам*. К кремнисто-глинистым отложениям можно отнести силициты среднего девона, за исключением ярлыкаповской свиты. К глинисто-кремнистым и кремнистым относятся отложения ярлыкаповской свиты, нижнего и верхнего девона, а также кремни нижнего карбона.

Значение **титанового модуля** ($ТМ = TiO_2/Al_2O_3$) является важной геохимической константой гипергенных процессов. По величине ТМ исследуемые породы относятся к *нормотитанистым* ($ТМ = 0,04$). ТМ здесь отличается от большинства модулей относительным постоянством значений (в пределах интервала 0,03-0,05 располагается 90 % анализов). В целом рассматриваемые отложения характеризуются «спокойным геохимическим полем» (рис. 1Б), т.е. являются осадочными образованиями [Юдович и др., 1984].

Пониженные значения и некоторые колебания титанового модуля в сторону его уменьшения можно связать с выносом титана. А.П. Лисицын с соавторами [1980] показал, что этот

элемент энергично выносится в восстановительных условиях. Судя по наличию отрицательной европиевой аномалии, которая присутствует в исследуемых породах [Кузнецова, Мизенс, 2005], кремнистые отложения Южного Урала, вероятно, формировались как раз в восстановительной обстановке.

На рис. 1Б видно, что повышение титанистости обычно не сопровождается повышением щелочности и может указывать на биогенное накопление титана [Юдович и др., 1984]. Однако некоторое количество проб отличается щелочностью, близкой к аномальной ($КМ=0,30, 0,32$), а иногда и повышенной титанистостью, что, по мнению Я.Э. Юдовича и др. [1984], вероятно, может указывать на присутствие вулканогенной примеси. Это подтверждается и микроскопическим исследованием, которое показало наряду с глинистой составляющей в кремнях наличие базитовой пирокластики, а также множество остатков радиолярий.

Железный модуль (ЖМ) выражает соотношение между железистыми и глиноземистыми продуктами гидролиза: $ЖМ = (Fe_2O_3 + FeO + MnO)/(TiO_2 + Al_2O_3)$. Все изученные нами кремнистые породы являются гипержелезистыми ($ЖМ = 1,16-7,08$), за исключением среднедевонских отложений сафаровской свиты ($ЖМ = 0,64$), которые попадают в разряд норможелезистых силитов. Такие высокие показатели ЖМ можно объяснить повышенными содержаниями железа и марганца, которые воз-

Таблица 3

Средние значения петрохимических модулей
силицитов различных возрастных
интервалов

	ГМ	ТМ	ЖМ	ФМ	НКМ	АМ	ЩМ	КМ
D ₁	0,12	0,04	6,31	0,11	0,35	0,05	0,46	0,24
D ₂	0,18	0,04	3,82	0,15	0,27	0,02	2,12	0,17
D ₃	0,12	0,04	3,63	0,10	0,29	0,03	0,22	0,23
C ₁	0,11	0,05	2,44	0,08	0,25	0,03	2,30	0,07

можно поступали в составе гидротермальных растворов. При этом на фоне относительного постоянства других модулей (табл. 3) величины ЖМ сильно варьируют. В этой таблице отражено уменьшение значений железного модуля вверх по разрезу в течение всего девона и начала карбона.

На эксгальтивную природу железа указывает и отсутствие корреляции между TiO_2 , Al_2O_3 и $Fe_{общ}$. В изученных нами кремнях связь $Fe_{общ}$ с TiO_2 выражена очень слабо (0,36), а с Al_2O_3 – отсутствует (0,12). Кроме того, в отложениях нижнего и среднего девона высокая железистость изученных силицитов сопровождается повышенными значениями модуля нормированной щелочности (НКМ) и гидролизатного модуля (ГМ). Это хорошо объясняется поступлением эксгальций марганца и железа в результате вулканизма, синхронного седиментации радиоляриевых и глинистых илов [Юдович и др., 1984].

Фемический модуль полезен для распознавания петро- и пирогенных седиментитов: $ФМ = (Fe_2O_3 + FeO + MnO + MgO)/SiO_2$. Из всех типов океанских отложений пониженной фемичностью характеризуются только кремнистые породы [Юдович, Кетрис, 2000]. Но в нашем случае большинство кремнистых пород имеют аномально высокие значения фемического модуля, относясь к супер-, и в большей мере, к гиперфемическим образованиям (величины ФМ изменяются в пределах 0,10-0,24). Исключением являются кремни с нормофемическим показателем, к которым относятся в основном отложения верхнего девона и нижнего карбона. Высокие показатели фемического модуля и положительная корреляция ФМ-ГМ (см. рис. 1А) и ФМ-ТМ (рис. 1В), по-видимому, отражают наличие в их составе вулканокластиков. Это подтверждается и тесной связью титана с магнием ($\rho = 0,77$).

По величине **щелочного модуля** ($ЩМ = Na_2O/K_2O$) отложения среднего девона являются супер- и гипернатровыми. По данным

Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис [2000], причиной повышенной натровости в кремнистых отложениях является примесь пирогенного и вулканокластического материала.

По значению **алюмокремниевого модуля** ($АМ = Al_2O_3/SiO_2$) большинство кремнистых пород являются гипоглиноземистыми ($АМ = 0,04$), за исключением ишкининской и сафаровской свит (значения $АМ = 0,12$ и $0,13$ соответственно), относящихся к нормоглиноземистым. По мнению Е.В. Зайковой [1991], низкие показатели алюмокремниевого модуля указывают на незначительное присутствие силикатного материала, а низкое содержание алюминия свойственно для гидротермально-осадочных пород. В нашем случае большинство силицитов имеют низкие значения АМ и должны характеризоваться как гидротермально-осадочные, но это не согласуется с приведенными выше данными. По значениям ГМ и ТМ среднепалеозойские силициты относятся к осадочным породам. Доказательством осадочной природы может служить и отрицательная европиевая аномалия [Гурвич, 1998], которая характерна для изученных силицитов [Кузнецова, Мизенс, 2005]. На колебания алюмокремниевого модуля скорей всего влияют другие факторы. Так, повышенные значения АМ могут свидетельствовать о наличии в данных отложениях гидрослюд, а пониженные – связаны с присутствием полевых шпатов [Юдович и др., 1984]. С другой стороны, алюмокремниевый модуль всегда использовался как показатель интенсивности процессов осадочной дифференциации вещества. В этой связи низкие показатели АМ характеризуют изучаемые кремнистые породы как наиболее хорошо дифференцированные отложения. Как отмечал А.Б. Ронов [1972], процесс дифференциации мог проявляться с разной интенсивностью в отдельно взятых типах пород.

Модуль нормированной щелочности ($НКМ = (Na_2O + K_2O)/Al_2O_3$) и **калиевый модуль** ($КМ = K_2O/Al_2O_3$). По значениям НКМ исследуемые породы в основном относятся к нормощелочным силицитам, в меньшем количестве присутствуют анализы, попадающие в область гипощелочных.

Рост содержания алюминия сопровождается увеличением количества натрия (коэффициент корреляции составляет 0,83) и в меньшей степени калия ($\rho = 0,41$). Связь алюминия с натрием свидетельствует о наличии в изученных кремнистых отложениях полевошпатовой пирогенной природы.

кластики, а связь алюминия с калием – о наличии гидрослюд. Присутствие в ряде проб плагиоклаза подтверждают и пониженные значения алюмокремниевого модуля, а также модуль нормированной щелочности (НКМ), имеющий показатель выше мусковитовой нормы (0,31) [Юдович, Кетрис, 2000].

По значениям калиевого модуля большинство составов силицитов отвечает интервалу 0,20-0,30, т.е. нормальной смеси гидрослюда + хлорит с возможной (но небольшой) примесью полевого шпата, а прочие имеют КМ < 0,20, что отвечает менее гидрослюдистым и более хлоритовым составам. Обычно это породы менее кремнистые [Юдович и др., 1984].

Результаты изучения силицитов с использованием петрохимических модулей позволяют сделать следующие выводы:

1. По гидролизатному модулю большая часть изучаемых пород относится к глинисто-кремнистым отложениям.

2. Пониженные значения титанового модуля, возможно, связаны с выносом титана, что характерно для восстановительных обстановок кремнакопления в течение всего девона и нижнего карбона. Увеличение титанового модуля не сопровождается повышением щелочности и может объясняться биогенным накоплением данного элемента.

3. Повышенные значения алюмокремниевого модуля свидетельствуют о наличии в кремнистых отложениях гидрослюд, а пониженные значения АМ и тесная связь алюминия с натрием – о присутствии полевых шпатов пирокластической природы. Наличие пирокластиков подтверждают и высокие показатели щелочного и фемического модулей.

4. Гипержелезистость большей части изученных кремней связана с наличием в их составе экстремально высоких содержаний железа и марганца, образующих, как правило, собственные формы выделения (оксиды, гидроксиды), и тем самым подчеркивая некото-

рое влияние эксгальций на формирование осадков. Степень железистости силицитов в девоне и нижнем карбоне постепенно уменьшалась, что свидетельствует о затухании гидротермальной деятельности в рассматриваемый период времени.

5. Значения калиевого модуля в большинстве кремнистых пород отвечают нормальной смеси гидрослюда + хлорит с примесью полевого шпата в составе терригенной примеси.

Таким образом, среднепалеозойские силициты Магнитогорской мегазоны можно отнести к осадочным породам, сформированным в морских бассейнах в условиях, близких к восстановительным. Очевидно, что в зону седиментации радиоляриевых и глинистых илов параллельно заносились продукты вулканизма как в виде гидротермальных растворов, так и в виде пирокластического материала.

Список литературы:

- Гурвич Е.Г. Металлоносные осадки мирового океана. М.: Научный мир, 1998. 340 с.
- Зайкова Е.В. Кремнистые породы офиолитовых ассоциаций (на примере Мугуджар). М.: Наука, 1991. 134 с.
- Кузнецова Е.В., Мизенс Г.А. Распределение РЗЭ в девонских и нижнекаменноугольных силицитах Магнитогорской мегазоны (Южный Урал) // Ежегодник-2004. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 2005. С. 184-192.
- Лисицын А.П., Гурвич Е.Г., Лукашин Е.Н. и др. Геохимия элементов-гидролизатов. М.: Наука, 1980. 240 с.
- Ронов А.Б. Эволюция состава пород и геохимических процессов в осадочной оболочке Земли // Геохимия. 1972. № 2. С. 137-147.
- Страхов Н.М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 300 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. СПб: Наука, 2000. 479 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В., Беляев А.А. Петрохимическая диагностика вулканогенных продуктов в черносланцевых отложениях Пай-Хоя // Геохимия. 1984. № 6. С. 868-882.