

С.Л.ВОТЯКОВ, А.А.АДФЕРОВ, В.И.КОЗЛОВ, А.А.КРАСНОБАЕВ

ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ ИОНОВ Mn^{2+} В ОСАДОЧНЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ

Известны различные критерии, основанные на палеонтологических данных, геохимических, минералогических характеристиках пород, которые используются при палеогеографических реконструкциях. С целью раскрытия возможностей спектроскопии в этом направлении изучены ЭПР спектры разновозрастных осадочных карбонатных пород, представляющих различные свиты рифея Южного Урала и верхнепалеозойские отложения перми, карбона, девона Среднего и Приполярного Урала.

На спектрах ЭПР осадочных карбонатных пород - известняков или доломитов - проявляются либо парамагнитные центры (ПЦ) Mn^{2+} в Са-позиции минерала кальцита, либо суперпозиция ПЦ $Mn_{куб}^{2+}$ и $Mn_{акс}^{2+}$, связанных с изоморфной примесью этого иона в Са- и Mg-позиции минерала доломита (рис. 1). Фазовые примеси в породах алюмосиликатных минералов значимых по амплитуде сигналов ЭПР не дают. Линии ПЦ $Mn_{куб}^{2+}$ и $Mn_{акс}^{2+}$ в палеозойских доломитах, осадконакопление которых, согласно палеонтологическим данным, происходило в опресненных



Рис. 1. Спектры ионов Mn^{2+} в поликристаллических доломитах из осадочных формаций палеозоя Приполярного Урала, соответствующих засоленным (А) и пресноводным (Б) обстановкам осадконакопления.

Рис. 2. Соотношение ширины линий Mn^{2+} в аксиальной и кубической позициях у седиментационного доломита палеозойского возраста из засоленных и нормально-морских (1), опресненных бассейнов (2) и диагенетического доломита (3).

бассейнах, значительно (до 6–8 Гс) шире по сравнению с линиями Mn^{2+} в доломитах из нормально-морских и засоленных обстановок; у последних ширина линий не более 1–3 Гс (рис. 2). Соотношение интенсивностей $Mn^{2+}_{куб}$ и $Mn^{2+}_{акс}$ варьирует нерегулярно. Спектр ПЦ Mn^{2+} в палеозойских известняках из морских бассейнов соответствует А-типу, из опресненных – В-типу (согласно введенным в /1/ обозначениям); у последнего ширина линий ЭПР значительно увеличена. Наблюдаемые уширения линий Mn^{2+} в карбонатных минералах из опресненных бассейнов вызваны увеличением взаимодействия ионов Mn^{2+} — Fe^{2+} вследствие повышенного содержания в их структуре примесных изоморфных ионов Fe^{2+} , что отражает более высокую относительную концентрацию этих ионов в речной воде [$Fe^{2+}/(Mg^{2+} + Ca^{2+}) = 3,5 \cdot 10^{-2}$] по сравнению с морской ($0,57 \cdot 10^{-5}$) /2/. Выявленная закономерность открывает возможность проведения палеогеографических реконструкций по спектрам ЭПР Mn^{2+} .

Параметры ПЦ Mn^{2+} в фитогенных (из строматолитовых "столбиков") карбонатных минералах и в хемогенных (из межстолбикового пространства) близки. Это позволяет на основе количественных характеристик ЭПР спектров образцов проводить корреляционные сопоставления немых толщ и датированных по строматолитам.

Для биогенных кальцитов из палеозойских отложений типичны несколько меньшие, чем для основной хемогенной породы, значения ширины линий СТС Mn^{2+} . Тем не менее наблюдаемые различия значительно меньше таковых у кальцитов, представляющих разные по степени засоления бассейны.

Мраморизация известняков всегда сопровождается сужением линий ЭПР Mn^{2+} , увеличением амплитуды сигналов, что связано с очисткой и упорядочением структуры минерала при перекристаллизации. Информация о первичных условиях бассейна осадконакопления пород теряется. При доломитизации известняков из-за

возможного привноса-выноса ионов Mn^{2+} , Fe^{2+} и других вторичные доломиты могут не наследовать микропримесный состав первичных кальцитов. Тем не менее встречены диагенетические доломиты из палеозойских отложений, спектры ЭПР которых сохранили информацию о первичной (нормально-морской) обстановке осадконакопления, т.е. в этом случае доломитизация происходила, по-видимому, без значительного привноса ионов железа и марганца.

Таким образом, параметры спектра ПЦ Mn^{2+} в хемогенных кальцитах (доломитах) отражают условия опреснения - засоления бассейна осадконакопления; свойства ПЦ Mn^{2+} в фито- и биогенных карбонатах также определяются в первую очередь средой их образования.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Алфёров А.А., Вотьяков С.Л., Келина Е.Н., Краснобаев А.А. ЭПР спектры Mn^{2+} в минералах кальция как генетический индикатор // Ежегодник-1988 / Ин-т геологии и геохимии УрО АН СССР. Свердловск, 1989. С.117-120.

2. Ферхцген Д., Тернер Ф., Вейс Л., Вархафтиг К., Файф У. Земля. Введение в общую геологию. М.: Мир, 1974. Т.2.