

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДОЛОМИТОВ САТКИНСКОГО МАГНЕЗИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОГРАФИИ И МИКРОЗОНДИРОВАНИЯ

© 2013 г. М. Т. Крупенин, Т. Я. Гуляева, О. Л. Галахова, С. В. Маканов*,
В. В. Хиллер, Д. А. Замятин

С целью уточнения условий формирования крупнейшего и эталонного для России Саткинского магнетитового месторождения [1] было предпринято рентгеноструктурное изучение доломитов из магнетитовмещающей доломитовой толщи (карагайская пачка верхнесаткинской подсвиты саткинской свиты нижнего рифея). Карагайская пачка представлена тонкослоистыми мелкозернистыми темно-серыми доломитами (Dm-1), активно подверженными диагенетически-катагенетическому брекчированию, которое рассматривается нами как результат растворения эвапоритовых минералов, сопровождаемый формированием коллапс-брекчий. Пустоты от растворения эвапоритовых минералов позднее были заполнены вторичным гнездовым крупнокристаллическим белым доломитом (Dm-2) [3]. Ниже карагайской пачки залегают тонкослоистые небрекчированные доломиты (каменногорская пачка), выше – тонкокристаллические известняки (казымовская пачка). Возраст саткинской свиты определяется возрастом раннего диагенеза известняков казымовской пачки (1550 ± 30 млн. лет, Pb-Pb метод [5]). Рудные залежи локализованы в нижней части карагайской пачки мощностью до 700 м. Вертикальный размах оруденения достигает 100 м, мощность отдельных залежей – до 45 м, расстояние по простиранию – до 5 км, протяженность всей рудоносной полосы – до 12 км. По современным представлениям, магнетитовое оруденение было сформировано в результате крупномасштабного метасоматоза при внедрении эвапоритовых высокомагнетизальных рассолов в предварительно нагретую толщу карагайских доломитов на машакском рифтогенном этапе (1390–1350 млн. лет). Возраст магнетитов (1380 ± 14 млн. лет) подтвержден данными изучения U-Pb изотопной систематики [6], а сама модель формирования метасоматических магнетитов в результате нагрева рассолов получена в результате численного моделирования методом ступенчатого проточного реактора [4]. Целью исследования является поиск кристаллохимических признаков различия околорудных и удаленных, а также синрудных (гнездовых) доломитов для уточнения условий кристаллизации доломитов в связи с крупномасштабным магнетитовым метасоматозом.

Для физико-химического изучения были отобраны вмещающие и гнездовые доломиты на разных уровнях 700-метровой рудоносной толщи (рис. 1). Исследованы как сами вмещающие доломиты, так и находящиеся в них вторичные доломиты гнезд: ниже руды (6 проб), около рудных залежей (4 пробы), в надрудной части (3 пробы) и из верхней части толщи в северо-западной (5 проб) и южной (8 проб) периферии рудного поля. Вторичные доломиты сепарировались от вмещающих путем выщипывания и ручной разборки.

Рентгеноструктурные исследования доломитов проводились на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Съемки для обзорной дифрактограммы велись в области брэгговских углов 2Θ 4–70° со скоростью 1°/мин. Детально изучалась зависимость межплоскостного расстояния (параметр d) наиболее интенсивного пика доломитов (104) от его полуширины (ширины на полувысоте, скорость съемки 0.25°/мин.). Для всех образцов определены также параметры элементарной ячейки доломитов a и c . Для тех же образцов были выполнены изучение химического состава с определением CaO, MgO, FeO, MnO на электроннозондовых микроанализаторах JXA-5 JEOL и Cameca SX 100, а также ранее было выполнено изучение микроэлементов методом ICP-MS (ИГГ УрО РАН).

Образцы представлены доломитом с незначительной примесью других минералов. Во вмещающих доломитах (Dm-1) изредка присутствует кварц, в гнездовых (Dm-2) – кварц и магнетит около рудных залежей, изредка – кальцит в верхних горизонтах карагайской пачки.

Пилотное исследование параметра d пика (104) в отдельных пробах показало различия для вмещающих доломитов и гнездовых. Для вмещающих самый низкий параметр d имеют околорудные доломиты, затем – подрудные (рис. 2). Надрудные и доломиты из верхов карагайской пачки образуют компактную группу с повышенным параметром d и увеличением полуширины (FWHM). Для гнездовых доломитов параметр d не обнаруживает корреляции между образцами и характеризуется относительно повышенными значениями полуширины.

Более корректно о дефектности кристаллической структуры доломита можно судить по ана-

* фирма “Элемент”, Екатеринбург

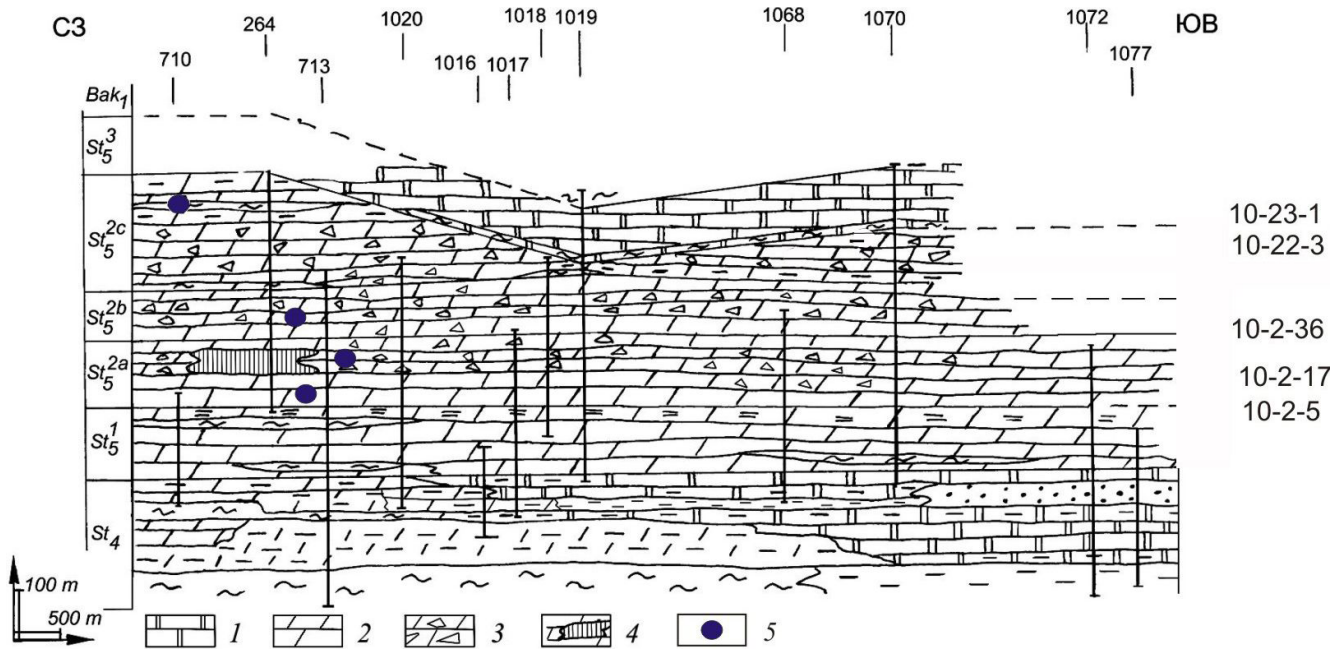


Рис. 1. Схематический лито-стратиграфический разрез верхней части саткинской свиты (по А.И. Сидоренкову, 1964, с упрощением).

St_4 – нижнесаткинская подсвита, St_5 – верхнесаткинская подсвита, St_5^1 – каменногорская пачка, St_5^{2a} , St_5^{2b} , St_5^{2c} – горизонты карагайской пачки, St_5^3 – казымовская пачка, Bak_1 – бакальская свита, 1 – известняки, 2 – доломиты, 3 – брекчирование, 4 – магнетитовые залежи, 5 – пробы.

лизу параметров кристаллической решетки a и c [2]. Исследования для вмещающих и гнездовых доломитов карагайской пачки показали наличие между этими параметрами прямой корреляции (рис. 3), что предполагает зависимость процесса перекристаллизации вмещающих пород от внешних условий. Однако средние значений параметров кристаллической решетки a и c для выделенных групп вмещающих доломитов закономерно возрастают от группы околорудных до уда-

ленной периферии рудного поля (табл. 1, рис. 4а). В то же время, подрудные доломиты также имеют повышенные значения указанных параметров относительно околорудных. В отличие от вмещающих, средние значения гнездовых доломитов в выделенных группах не дают определенной корреляции между параметрами кристаллической решетки a и c (рис. 4б), формируя ореол сходных значений. На рисунках 4а и 4б эллипсом показано положение стехиометрических доломитов по литературным данным (табл. 1), относительно которых основная масса саткинских доломитов имеет повышенные значения параметров кристаллической решетки a и c . Знаком б на рис. 3 показано положение жильных крупнокристаллических доломитов, секущих все другие разновидности доломитов (вмещающие и гнездовые), и доломитов, приуроченных к тектоническим трещинам. Эти доломиты имеют наиболее увеличенные параметры кристаллической решетки.

Увеличение параметра d в $Dm-1$ можно объяснить увеличением дефектности кристаллической решетки вверх по разрезу, что связано с меньшим прогревом и меньшей перекристаллизацией вмещающих доломитов верхней части толщи. Это косвенно подтверждается и статистическим увеличением полуширины (FWHM) в этом направлении. В гнездовых доломитах размах изменений параметра d еще больше, чем в $Dm-1$. Однако никакого наследования параметра от вмещающих не наблюдается: он может быть как ниже, чем во вмещающих

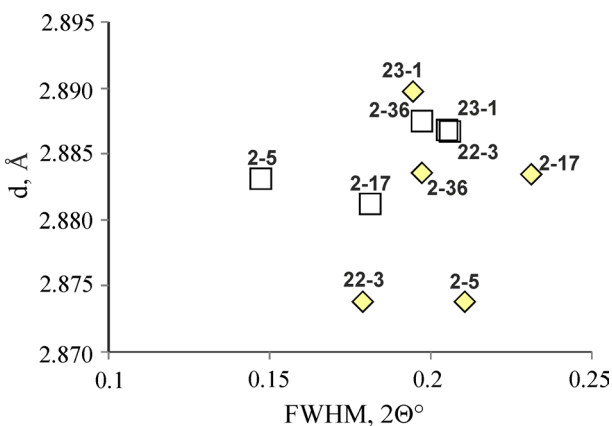


Рис. 2. Зависимость параметра d пика доломитов 104 от его полуширины в отдельных образцах.

Вмещающие доломиты – квадрат, гнездовые доломиты – ромб. 2-5 – подрудные; 2-17 – околорудные; 2-36 – надрудные; 22-3, 23-1 – верхняя часть пачки из северной периферии рудного поля.

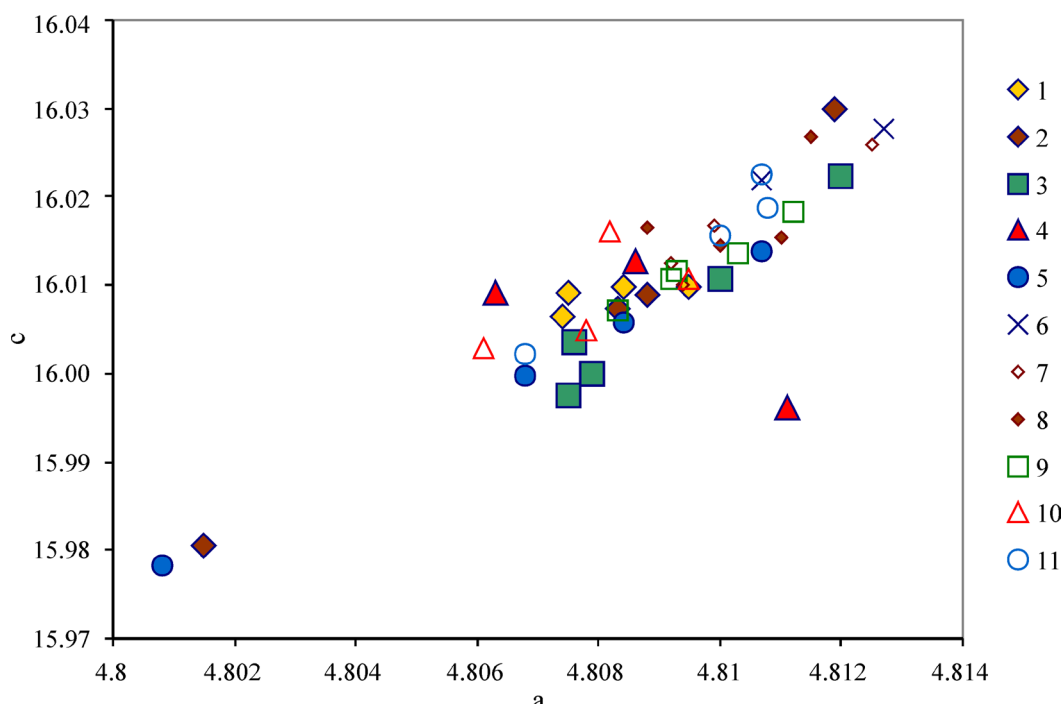


Рис. 3. Параметры кристаллической решетки a и c в гнездовых (1–6) и во вмещающих (7–11) доломитах.

1, 7 – верхи карагайской пачки, северо-западная периферия; 2, 8 – верхи карагайской пачки, южная периферия; 3, 9 – надрудные; 4, 10 – околорудные; 5, 11 – подрудные, 6 – жильные.

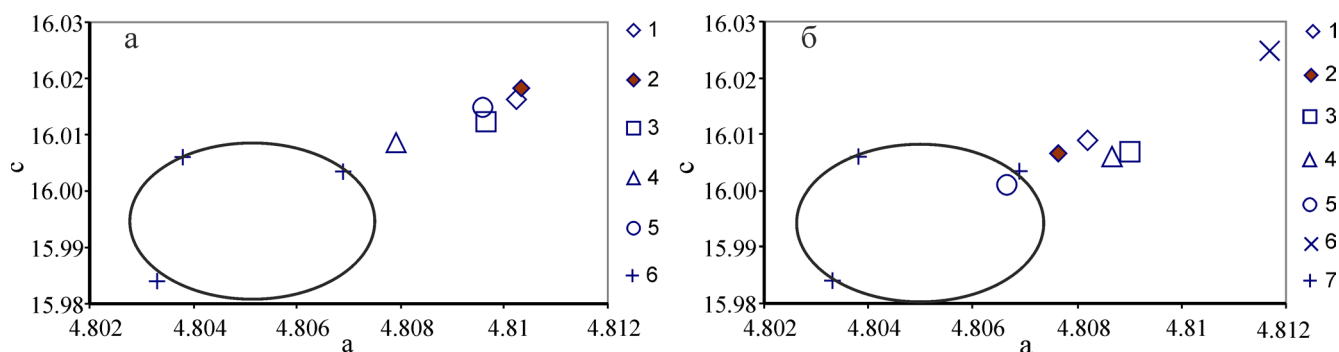


Рис. 4. Средние значения параметров кристаллической решетки a и c для выделенных групп доломитов.

а – во вмещающих, б – в гнездовых доломитах. Условные обозначения – см. рис. 3. 7 – литературные данные (табл. 1), объединенные эллипсом.

(пробы 2-5, 2-36, 22-3), так и выше (2-17, 23-1). Вероятно, здесь действовали другие законы кристаллизации, зависящие от физико-химических условий в заполняемых пустотах. Тем не менее, околорудная часть гнезд (пробы 2-17, 2-36) имеет наиболее стандартный параметр d , близкий к стехиометрии (2.8834–2.8836), в то время как подрудные гнезда (2-5) и удаленные из верхов толщи (22-3) имеют пониженный (2.8738) или повышенный (2.8898) параметр d .

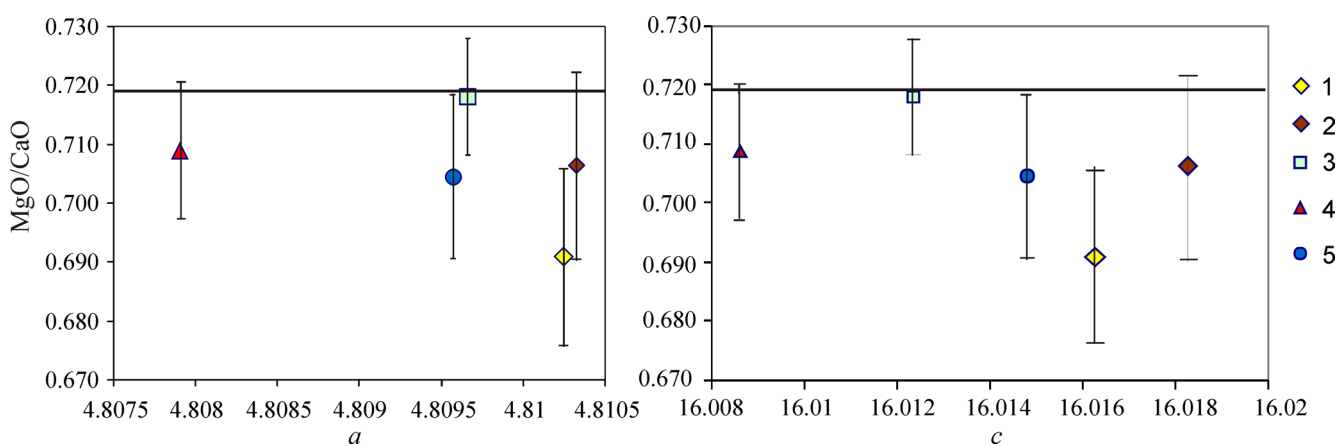
Наиболее значимыми причинами, определяющими изменения параметров кристаллической решетки a и c для доломитов, являются нестехиометричность (наличие избыточного кальция в пози-

циях магния, а также железа, марганца) и другие дефекты кристаллической решетки [2]. Для проверки этого предположения проведено сравнение концентраций CaO, MgO, FeO, MnO в доломитах различных групп с изменениями параметров кристаллической решетки a и c . Результаты получились неоднозначные, наиболее показательные тенденции выявлены при рассмотрении средних значений указанных параметров для выделенных групп доломитов, прежде всего, среди вмещающих (Dm-1). Отношение MgO/CaO, наиболее близкое к стехиометрическому для доломита (0.719), при- сущее надрудным доломитам, в остальных группах это отношение понижено незначительно в око-

Таблица 1. Некоторые химические и рентгеновские характеристики доломитов арагайской пачки и других объектов

| Группа (N) | FeO, % | MgO/CaO | <i>a</i> , Å | <i>c</i> , Å |
|--|--------|---------|--------------|--------------|
| Верхи пачки, СЗ периферия (5) | | | | |
| Dm-1(58) | 0.34 | 0.691 | 4.8103 | 16.0163 |
| Dm-2(57) | 0.76 | 0.695 | 4.8082 | 16.0088 |
| Верхи пачки, Ю периферия (8) | | | | |
| Dm-1(94) | 0.16 | 0.706 | 4.8103 | 16.0183 |
| Dm-2(123) | 0.56 | 0.707 | 4.8076 | 16.0067 |
| Надрудная (3) | | | | |
| Dm-1(60) | 0.08 | 0.718 | 4.8097 | 16.0123 |
| Dm-2() | 0.22 | 0.719 | 4.8090 | 16.0068 |
| Рудная (4) | | | | |
| Dm-1(77) | 0.07 | 0.709 | 4.8079 | 16.0086 |
| Dm-2(77) | 0.21 | 0.714 | 4.8087 | 16.0061 |
| Подрудная (6) | | | | |
| Dm-1(94) | 0.07 | 0.704 | 4.8096 | 16.0148 |
| Dm-2(74) | 0.16 | 0.713 | 4.8067 | 15.9994 |
| Бинненталь, Швейцария * | | | | |
| [Ca _{1.00}][Mg _{0.99} Ca _{0.01}](CO ₃) ₂ | | | 4.8033(9) | 15.984(4) |
| Эгуи, Испания* | | | | |
| [Ca _{1.00}][Mg _{0.99} Fe _{0.01}](CO ₃) ₂ | | | 4.8038(9) | 16.006(4) |
| Лейк-Аргур, Нью-Мексико* | | | | |
| [Ca _{1.00}][Mg _{0.99} Ca _{0.01}](CO ₃) ₂ | | | 4.8069(2) | 16.0034(6) |
| Обердорф, Австрия* | | | | |
| [Ca _{1.00}][Mg _{0.99} Fe _{0.01}](CO ₃) ₂ | | | 4.812(1) | 16.020(3) |
| Эгуи, Испания* | | | | |
| [Ca _{0.92} Mg _{0.08}][Mg _{0.92} Ca _{0.08}](CO ₃) ₂ | | | 4.805(2) | 16.015(9) |
| Эгуи, Испания* | | | | |
| [Ca _{0.88} Mg _{0.12}][Mg _{0.88} Ca _{0.12}](CO ₃) ₂ | | | 4.805(2) | 16.022(8) |
| Анкерит, Австрия* | | | | |
| [Ca _{1.00}][Mg _{0.27} Fe _{0.63} Ca _{0.05} Mn _{0.05}](CO ₃) ₂ | | | 4.830(1) | 16.167(3) |

Примечание. (N) – количество образцов и определений химического состава; Dm-1 – вмещающий доломит; Dm-2 – гнездовый доломит; * – [2].

**Рис. 5.** Параметры кристаллических решеток *a* и *c* по отношению к MgO/CaO во вмещающих доломитах.

Условные обозначения на рис. 3. Горизонтальная линия – отношение MgO/CaO в стехиометрическом доломите; вертикальные отрезки – стандартное отклонение.

лорудных и подрудных (0.704–0.714) и заметнее (0.691) – в периферии рудного поля (см. табл. 1). На рис. 5. показана зависимость MgO/CaO от параметров кристаллической решетки *a* и *c*. Кон-

центрации MnO в изученных доломитах находятся на пределе определения (0.02–0.04%) и не вносят, вероятно, заметного вклада во флюктуации параметров решетки. Концентрации FeO изменяются

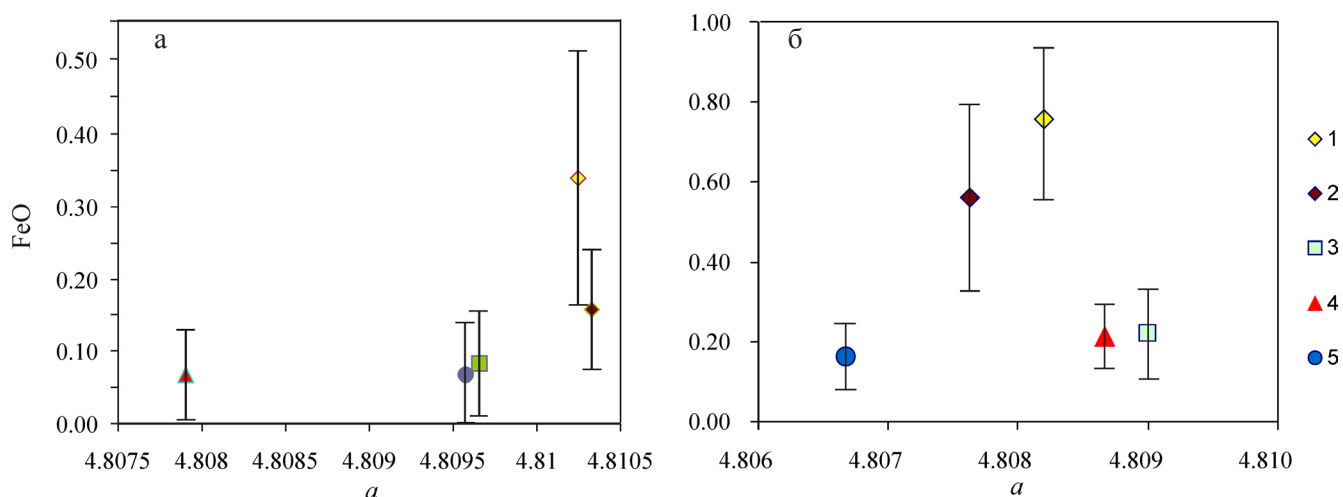


Рис. 6. Параметры кристаллической решетки a и концентрации FeO во вмещающих доломитах (а) и гнездовых доломитах (б).

Условные обозначения на рис. 3. Вертикальные отрезки – стандартное отклонение.

в пределах от 0.07 до 0.76% (в частных пробах от 0.04 до 1.88%) и при повышенных концентрациях оказывают некоторое влияние на увеличение параметров a и c (рис. 6).

Слабо проявленная зависимость параметров кристаллической решетки a и c от нестехиометричности доломитов (см. рис. 5) объясняется обычно избыточными концентрациями кальция в решетке доломитов. В нашем случае доломиты очень близки к стехиометрическому составу, также как и к значениям параметров кристаллической решетки a и c , характерным для стехиометричных доломитов (см. рис. 4, табл. 1). В то же время считается, что параметры a и c “нечувствительны к изменениям содержания CaCO_3 в интервале составов $0.50 < x\text{CaCO}_3 < 0.525$ ”, [2, стр. 56]. Определенную роль в изменении параметров могут играть и заметные примеси железа. Известно, что в анкеритах при содержании 2.5 мол. % FeCO_3 параметры a и c возрастают соответственно до 4.812 и 16.020 а в высокожелезистом анкерите, содержащем 31 мол. % FeCO_3 параметры a и c составляют 4.830 и 16.167 (см. табл. 1). Однако, в нашем случае, в **Dm-1 зависимость параметров кристаллической решетки от концентраций FeO не очевидна, а в Dm-2 просто отсутствует** (см. рис. 6). Вероятно, следует признать, что “структурное разупорядочение в осадочных доломитах достаточно сложное, и это исключает упрощенное объяснение распределением катионов в их структурах. Для окончательного решения этой проблемы необходимы дальнейшие кристаллохимические исследования” [2, стр. 55].

Таким образом, статистическое изучение химического и рентгеноструктурного состава доломитов Саткинского рудного поля показало лучшее соответствие вмещающих доломитов околорудной

и надрудной групп составам стехиометричных доломитов из литературных источников, имеющих соответствующие параметры кристаллической решетки. Вмещающие доломиты периферических зон верхней части рудоносной карагайской пачки характеризуются пониженной стехиометричностью и увеличенными параметрами кристаллической решетки. Гнездовые доломиты из выделенных групп имеют меньшие различия и близки по параметрам кристаллической решетки к стехиометрическим доломитам, описанным в литературе. Установленные факты вписываются в развиваемую нами модель формирования магнетитовых залежей в результате предварительного прогрева вмещающей доломитовой толщи и масштабного метасоматоза в результате внедрения магнетитовых флюидов. При этом вмещающие доломиты нижней части толщи испытали более заметный нагрев и перекристаллизацию, что сказалось на кристаллохимических параметрах. Вторичные доломиты выполнения гнезд во всей толще формировались в связи с магнетитовым метасоматозом и имеют большее сходство между всеми выделенными группами. Конкретные причины увеличения параметров кристаллической решетки a и c , в перспективе можно выяснить путем использования метода Ритвельда в комплексе с ЭПР и ИК для построения кристаллохимической модели образования доломитов в различных частях рудоносной толщи и уточнения механизма магнетитового метасоматоза.

Авторы выражают благодарность Л.К. Ворониной за выполнение микронзондового анализа.

Исследование выполняется в рамках гранта РФФИ № 12-05-00977а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анфимов Л.В., Бусыгин Б.Д., Демина Л.Е.* Саткинские месторождения магнезитов. М.: Наука, 1983. 86 с.
2. Карбонаты, минералогия и химия: пер. с англ. / Под ред. Р.Дж. Ридера. М.: Мир, 1987. 496 с.
3. *Крупенин М.Т., Чередниченко Н.В., Адамович Н.В.* Проявления минералогической и геохимической метасоматической зональности во вмещающих доломитах Саткинского месторождения кристаллических магнезитов (Южно-Уральская провинция) // Ежегодник-2011. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2012. С. 169–176.
4. *Крупенин М.Т., Кольцов А.Б.* Минералого-геохимические и физико-химические признаки метасоматической зональности на Саткинском месторождении кристаллических магнезитов // Современные проблемы магматизма и метаморфизма. Матлы междунар. науч. конф., посвященной 150-летию со дня рождения Ф.Ю. Левинсона-Лессинга. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2012. С. 315–317.
5. *Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Семихатов М.А., и др.* Sr изотопная характеристика и Pb-Pb возраст карбонатных пород саткинской свиты, нижнерифейская бурзянская серия Южного Урала // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2008. Т. 16, № 2. С.16–34.
6. *Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Горохов И.М. и др.* U-Pb систематика рифейских магнезитов саткинской свиты, Южный Урал // V Российская конференция по изотопной геохронологии. Геохронометрические изотопные системы, методы их изучения, хронология геологических процессов. М.: ИГЕМ РАН, 2012. С. 262–265.