## МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

# ТЕМПЕРАТУРА ОБРАЗОВАНИЯ МРАМОРОВ ЛИПОВСКОГО И АЛАБАШСКОГО ПРОЯВЛЕНИЙ РУБИНА (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗОТОПНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ КАЛЬЦИТА И ГРАФИТА)

© 2015 г. А. В. Томилина, А. Ю. Кисин, В. Л. Андреичев\*, И. В. Смолева\*

#### ВВЕДЕНИЕ

Урал с давних пор известен находками самоцветов: турмалины, топазы, изумруды, аметисты и др. В конце прошлого века также был найден один из самых дорогих ювелирных камней - рубин, который сразу же привлек внимание как любителей камня, так и ученых. Уральские проявления рубина достаточно многочисленны, что позволяет изучить различные условия образования рубина в мраморах. Одним из определяющих факторов образования качественного ювелирного сырья являются Р-Т-условия минералообразования. Для определения температуры образования рубина на наиболее перспективных уральских проявлениях – Липовском и Алабашском - был использован кальцит-графитовый изотопный геотермометр, который успешно используется для определения температуры образования как в рубиноносных, так и нерубиноносных мраморах [8, 10]. Подобные исследования ранее проводились на Алабашском участке [2].

### ГЕОЛОГИЯ

Липовское и Алабашское проявления расположены в пределах Мурзинско-Адуйского антиклинория на Среднем Урале (рис. 1). Липовское проявление находится в зоне сочленения Мурзинского и Адуйского гранито-гнейсовых массивов в пределах метаморфического обрамления, представленного мощной (более 1 км) зоной мегабрекчий (мегамеланжем), сложенных серпентинитами, мраморами, амфиболовыми гнейсами, амфиболитами, кварцбиотитовыми сланцами, кварцитами, гранитоидами. Проявление расположено в пределах Липовского месторождения силикатных руд, отрабатывавшегося карьерным способом до 1991 г. На участке широко распространены дайки гранитов и редкометалльных пегматитов, иногда с полихромным турмалином. Интенсивно проявлены гидротермальнометасоматические процессы, выразившиеся в образовании слюдитов (иногда с хризобериллом или корундом). Рубиноносные мраморы отмечены в карьерах № 4 и 8. Породы грубополосчатые, грубозернистые, с отчетливой плитчатой отдельностью,

обусловленной кливажем течения. В карьере № 4 мраморы входят в состав метаморфического обрамления Адуйского массива и имеют очень крутое (80–90°) падение на северо-запад. Породы карьера № 8 являются частью метаморфического обрамления Мурзинского массива и круто (70–85°) падают на юго-юго-восток. Непосредственно к западу от карьера № 4 обе эти толщи соединяются в одну, разделяя Мурзинский и Адуйский массивы. Геологические данные показывают, что минерализация образовалась на регрессивном этапе метаморфизма, после снятия стрессовых напряжений, при участии флюидов [4, 5].

Алабашское проявление расположено в 30 км к северу от Липовского проявления, почти в осевой части Мурзинского массива. В 1997-2000 гг. здесь проводились поисковые работы на рубин с применением шнекового бурения, с поинтервальным шлиховым опробованием, проходкой шурфов и траншей, с валовым опробованием. Площадь участка сложена метаморфическими породами различного состава: кварц-биотитовыми сланцами, кварцитами, амфиболитами и гнейсами, прорванными многочисленными дайками гранитов и пегматитов, в том числе миароловых редкометалльных с бериллом, топазом, турмалином. Широко распространены грубозернистые кальцитовые, Мд-кальцитовые (иногда графитизированные) и редко доломит-кальцитовые мраморы. Все перечисленные разновидности мраморов контролируются трещинами кливажа (аз. простирания 340-360°, падение субвертикальное). Метаморфическая толша сильно тектонизирована. отчего отдельные тела мраморов, амфиболитов и сланцев по простиранию прослеживаются только на коротком расстоянии. Интенсивно проявлены гидротермально-метасоматические процессы, выразившиеся главным образом в появлении различных слюдитов и минерализованных зон, иногда с красным корундом [4, 5].

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МАТЕРИАЛЫ

Графит является обычным минералом рубиноносных мраморов, однако его количество и распро-

<sup>\*</sup> Институт геологии Коми НЦ УрО РАН.

страненность варьируются на разных месторождениях и проявлениях. На Липовском проявлении графит встречается относительно редко и представлен мелкими чешуйками размером до 0.1 мм, что затрудняет отбор материала для изучения. Графитизированные зоны обычно приурочены к тектоническим нарушениям и трещинам кливажа в мраморе, нередко – в зонах с рубином. Образцы мрамора с графитом Л1 и Л2, изученные в настоящей работе, были отобраны на Липовском участке в карьерах № 8 и № 4 соответственно. Образец Л1 представлен магнезиально-кальцитовым мрамором с флогопитом, диопсидом, фукситом и графитом. Мрамор отобран из правого борта карьера № 8, из зоны смятия на расстоянии 20-25 м от рубиноносной зоны. Образец Л2 взят на отвале карьера № 4, отсыпанном в процессе отработки карьера в последний год (т.е. со дна карьера). С большой долей уверенности можно сказать, что этот образец находился в зоне магнезиально-кальцитовых мраморов с графитом, которая наблюдалась в карьере на глубине порядка 70-100 м до его затопления. Предположительное расстояние до рубиноносной зоны около 25-30 м. Графит для исследований извлечен из протолочек мрамора, из фракции 0.25 мм.

На участке Нижняя Алабашка графит распространен широко и встречается в различных породах (мраморах, кристаллических сланцах, гнейсах). Здесь он представлен кристаллами размером до 3 мм. Образец А1 отобран из рубиноносных мраморов из обнажений в верховьях Нижнеалабашского лога, в 300 м выше дороги Нейвошайтанский– Верхняя Алабашка. Минеральный состав: кальцит, Сг-паргасит, флогопит, графит, рубин, шпинель, тремолит, турмалин, апатит, пирит, пирротин, рутил. Графит для исследований выделен из нерастворимого остатка мрамора.

Изотопный анализ кальцита и графита проводился в ЦКП "Геонаука" Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Разложение карбонатов в ортофосфорной кислоте и измерение изотопного состава углерода и кислорода методом проточной масс-спектрометрии в режиме постоянного потока гелия (CF-IRMS) производились на аналитическом комплексе фирмы ThermoFisher Scientific (Бремен, Германия), включающем в себя систему подготовки и ввода проб Gas Bench II, соединенную с масс-спектрометром DELTA V Advantage. Значения  $\delta^{13}$ С даны в промилле относительно стандарта PDB,  $\delta^{18}O$  – стандарта SMOW. При калибровке использованы международные стандарты NBS 18 и NBS 19. Ошибка определения  $\delta^{13}$ С и  $\delta^{18}$ О составляет ±0.1‰ (1 $\sigma$ ). Образцы графитов сжигали при 1020°С на элементном анализаторе Flash EA 1112, соединенном через газовый коммутатор Conflo IV с масс-спектрометром. В процессе работы использованы Международный стандарт USGS-40 (L-Glutamic acid) и лабораторный стан-





1 – гнейсы; 2 – граниты; 3 – гранодиориты, граниты;
4 – серпентиниты; 5 – вулканогенно-осадочные породы Алапаевско-Теченского синклинория; 6 – то же Медведевско-Свердловского синклинория; 7 – взбрососдвиг;
8 – геологические границы; 9 – направление сдвига;
10 – участки корундовой минерализации в мраморах (1 – Липовский, 2 – Алабашский).
Цифры (массивы): 1 – Мурзинский, 2 – Адуйский,

3 – Алапаевский, 4 – Соколовский, 5 – Останинский,
6 – Точильноключевский, 7 – Режевской.

дарт Acetanilide ( $C_8H_9NO$ ). Ошибка измерения составляет ±0.2‰ (1 $\sigma$ ).

Номер	Кальцит		Графит	A13C	T, °C			
образца	$\delta^{13}C_{PDB}$ , ‰	$\delta^{18}O_{SMOW}$ , ‰	$\delta^{13}C_{PDB}$ , ‰	$\Delta C_{\rm cc-gr}$	[11]	[6]	[9]	[7]
A1	1.4	23.3	-2.6	4.0	662	688	622	664
Л1	1.9	24.1	-2.7	4.6	621	617	599	624
Л2	4.5	21.0	0.6	3.9	670	701	626	671

Таблица 1. Расчет температуры образования графитсодержащих мраморов на Липовском и Алабашском проявлениях по калибровкам различных авторов

Примечание. А1 – Алабашка; Л1 – Липовка, карьер № 8; Л2 – Липовка, карьер № 4.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты изотопного анализа углерода и кислорода в кальците и графите приведены в табл. 1. Температуры образования мрамора с графитом оценены по изотопным геотермометрам по несколькими калибровкам [6, 7, 9, 11] с помощью калькулятора распределения стабильных изотопов AlphaDelta [12]. Как видно из табл. 1, температуры, полученные по разным калибровкам, близки.

В целом полученные результаты оказались ожидаемыми и соответствуют геологической обстановке на изучаемых проявлениях. Рассчитанные температуры образования мрамора на участке Н. Алабашка оказалась несколько ниже температур, полученных ранее А.А. Баталиной с соавторами [2], которые составили 710–850°С (рассчитаны по калибровкам [6]). Верхняя цифра, вероятно, несколько завышена, судя по уровню метаморфизма, до-



**Рис. 2.** Отношение  $\delta^{13}$ С <sub>кальцит</sub> (PDB, ‰) –  $\delta^{13}$ С <sub>графит</sub> (PDB, ‰) в графитсодержащих мраморах на проявлениях рубина Алабашка, Липовка (Урал) и на зарубежных месторождениях рубина [8].

Линии равновесия кальцита и графита для различных температур по [7].

1 – Могок, Мьянма; 2 – Северный Вьетнам; 3 – Хунза, Пакистан; 4 – Нанджимали, Пакистан; 5 – Руил, Непал; 6 – Джегдаллек, Афганистан; 7 – Алабашка, Ср. Урал; 8 – Липовское, Ср. Урал. стигавшего здесь условий амфиболитовой фации. Температуры 622–688°С, приведенные в данной работе, больше отвечают наблюдаемой картине на участке Алабашка. На Липовском участке температуры образования мраморов по изотопному геотермометру оцениваются в 599–624°С для карьера № 8 и 626–701°С – для карьера № 4. Рассчитанные температуры образования мрамора с графитом карьера № 4 выглядят несколько завышенными, не характерными для метаморфического обрамления Адуйского массива. Более реалистичными представляются температуры около 600–650°С, полученные для мраморов карьера № 8.

Взаимоотношения графита с корундом не изучены, поскольку в одном парагенезисе не наблюдались. На участке Алабашка графит обычно сопровождает розовую шпинель (нарастает на поверхность и образует включения). Аналогичная ситуация наблюдалась и на Кучинском участке (Южный Урал). Графит в срастании с розовой шпинелью характерен и для Юго-Западного Памира. Графит иногда наблюдался и в ассоциации с хромпаргаситом, с которым также образует тесные срастания. Но чаще хромпаргасит встречается без графита. Время образования розовой шпинели в мраморах относится к раннему регрессивному этапу (сброс стрессовых напряжений, максимальные температуры метаморфизма, магнезиальный метасоматоз, рост давления СО<sub>2</sub>). Появление графита, судя по характеру выделения и распределению, имело место в результате воздействия на мраморы восстановленных флюидов на раннем регрессивном этапе метаморфизма. В таком случае полученные нами температуры характеризуют условия раннего регрессивного этапа метаморфизма. Снижение температуры и рост доли воды во флюиде обусловили образование минерализованных зон с корундом, алой шпинелью, хромпаргаситом, флогопитом, мусковитом и другими минералами. В ассоциации с хромпаргаситом графит, вероятно, реликтовый, поскольку доля восстановленных газов во флюиде на этом этапе минералообразования снижалась.

Полученные температуры образования рубиноносных мраморов в Мурзинско-Адуйском антиклинории хорошо согласуются с литературными данными по оценке температур образования рубиноносных мраморов на зарубежных месторождениях (Бирмы, Пакистана, Непала, Вьетнама, Афганистана) [8]. На графике отношения  $\delta^{13}C_{\text{кальцит}}$  (PDB, ‰) –  $\delta^{13}C_{\text{графит}}$  (PDB, ‰) в графитсодержащих мраморах (см. рис. 2) видно, что большая часть рассчитанных температур образования рубиноносных мраморов как на зарубежных месторождениях и проявлениях [8], так на уральских объектах находится в интервале 600–800°C (по [7]).

#### выводы

Температуры образования рубиноносных мраморов, оцененные методом изотопного графиткальцитового геотермометра, соответствуют условиям метаморфизма амфиболитовой фации и составляют на Липовском проявлении 600-650°С, а на Алабашском - 620-670°С. Полученные ранее А.А. Баталиной с соавторами [2] цифры в целом подтверждаются. Данные температуры характеризуют ранний регрессивный этап метаморфизма, когда они имели максимальные значения в Мурзинско-Адуйском антиклинории. Они соответствуют температурам образования известных месторождений рубина в мраморах Центральной и Юго-Восточной Азии, что позволяет предполагать, что уральские проявления могут также быть источником ювелирного сырья. Температурные условия раннего регрессивного этапа метаморфизма в мраморах Мурзинско-Адуйского антиклинория пока оценены только по кальцитдоломитовому [2] и графитовому геотермометрам. Полученные результаты желательно подтвердить и другими геотермометрами.

Работа выполнена в рамках проекта президиума УрО РАН, проект 15-11-5-17.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баталина А.А., Мурзин В.В. Температурный режим формирования рассеянной минерализации в мраморах Алабашского проявления рубина // Ежегодник-2004. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2005. С. 112–114

- Баталина А.А., Мурзин В.В., Кисин А.Ю. Изотопный состав и температура образования рубиноносных мраморов Алабашского проявления (Средний Урал) // Ежегодник-2002. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2003. С. 168–170.
- Кисин А.Ю. Деформации мраморов и время рубинсапфировой минерализации на Липовском проявлении (Средний Урал) // Уральская минералогическая школа-2005. Мат-лы Всерос. науч. конф. Екатеринбург: УГГУ, 2005. С. 104–108.
- Кисин А.Ю., Баталина А.А. Рубиноносные брекчии: новый промышленно-генетический тип месторождений? // Ежегодник-2001. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2002. С. 273–276.
- Кисин А.Ю., Мурзин В.В., Баталина А.А., Томилина А.В. Зеленый гранат с Алабашского и Липовского проявлений (Средний Урал) // Вестн. УрО Рос. минер. об-ва. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2014. № 11. С. 52–59.
- Chacko T., Mayeda T.K., Clayton R.N. et al. Oxygen and carbon isotope fractionations between CO<sub>2</sub> and calcite // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. P. 2867–2882.
- Dunn S.R., Valley J.W. Calcite-graphite isotope thermometry: a test for polymetamorphism in marble, Tudor gabbro aureole, Ontario, Canada // J. Metamorp. Geol. 1992. V. 10. P. 487–501.
- Garnier V., Giuliani G., Ohnenstetter D. et al. Marblehosted ruby deposits from Central and Southeast Asia: Towards a new genetic model // Ore Geol. Rev. 2008. V. 34. P. 169–191.
- Morikiyo T. Carbon isotopic study on coexisting calcite and graphite in the Ryoke metamorphic rocks, northern Kiso district, Central Japan // Contribut. Mineral. Petrol. 1984. V. 87. P. 251–259.
- Souza Neto J.A., Legrand J.M., Sonnet P. Calcite-graphite isotope geothermometer applied to estimate metamorphic peak conditions in marbles from the Borborema province, Northeastern Brazil // São Paulo, UNESP, Geociências. 2009. V. 28, No. 3, P. 287–293,
- 11. *Wada H., Suzuki K.* Carbon isotopic thermometry calibrated by dolomite-calcite solvus temperatures // Geochim. Cosmochim. Acta. 1983. Vol. 47. P. 697–706.
- 12. Web-сайты: http://www2.ggl.ulaval.ca/cgi-bin/alphadelta/alphadelta.cgi (10.03.2015).