

ЭПР-СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НЕКОТОРЫХ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПОРОД УРАЛА

Е.И. Сорока*, Л.В. Леонова*, А.А. Галеев**

**Институт геологии и геохимии УрО РАН
620151, г. Екатеринбург, Почтовый пер., 7
E-mail: Soroka@igg.uran.ru*

***Казанский государственный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18
Поступила в редакцию 3 августа 2006 г.*

В работе представлено описание экспериментально измеренных спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исходных и прогретых образцов высокоглиноземистых пород Гайского колчеданного месторождения, месторождения Куль-Юрт-Тау (Южный Урал) и проявлений высокоглиноземистых пород на хребте Малдынырд (Приполярный Урал). Породы представлены как массивными, так и сланцеватыми разновидностями и в разных соотношениях содержат кварц, пиррофиллит, диаспор, дистен, каолинит, бемит, серицит, хлоритоид, хлорит, карбонаты. Обычно высокоглиноземистые породы колчеданных месторождений Урала рассматриваются как крайние члены ряда кислотного выщелачивания, образованные в процессе гидротермальной поствулканической деятельности по кислым магматическим породам [Зайков и др., 1989; Удачин, 1990]. В данной работе практически во всех образцах с этих месторождений установлено присутствие захороненного органического вещества по спектрам ЭПР углеродных радикалов, что может свидетельствовать об осадочном происхождении данных высокоглиноземистых пород. Полученные результаты находятся в согласии с гипотезой образования высокоглиноземистых пород за счет обогащения алюминием глинистых осадков в понижениях морского дна [Михайлов, 1988] в результате разгрузки кислых термальных вод.

Ключевые слова: *высокоглиноземистые породы, ископаемое органическое вещество, ЭПР-спектры, морские осадки.*

EPR-SPECTRUM CHARACTERISTICS OF ORGANIC MATTER IN SOME ALUMINIFEROUS ROCKS OF THE URALS

E.I. Soroka*, L.V. Leonova*, A.A. Galeev**

**Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS
**Kazan State University*

The electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of raw and annealing aluminiferous rock samples from some Ural deposits were experimentally measured. Mineral composition of rocks is presented by quartz, pyrophyllite, diaspore, disthen (kyanite), kaolinite, chloritoid, chlorite, sericite, carbonate. The pyrophyllite-bearing rocks from the Ural sulfide deposits are considered as the last members of hydrothermal leaching of acidic magmatic rocks during postvolcanic activation. In our work the presence of burial organic matter was established by EPR spectra of carbon centered free radicals. The obtained results suggest that aluminiferous rocks were formed due to enrichment in aluminium of clay sediments in the sea bottom depressions by means of acid hydrothermal fluid relieving.

Key words: *aluminiferous rocks, burial organic matter, EPR-spectrums, marine sediments.*

Высокоглиноземистые (глиноземные) породы встречаются во многих рудных районах Урала. Общепринятое определение таких пород отсут-

ствует. Но, по Б.М. Михайлову [1988], к глиноземным относятся породы, которые представляют собой остаточные, осадочные, гидротермальные

и метаморфические образования, содержащие в своем составе более 4-6 % минералов «свободного» глинозема (гиббсита, бемита, диаспора, минералов группы дистена, пирофиллита и др.), представляющие практический интерес как руда на глинозем, алюминий и его сплавы. Породы, которые образовались при латеритном процессе, когда глинозем остается на месте, а щелочи, щелочные земли и кремнезем выносятся, часто объединяются в группу боксита. Породы с «подвижным» глиноземом, которые образуются при осаждении алюминия на геохимических барьерах и по содержанию глинозема и кремниевому модулю могут быть аналогичны бокситам, должны относиться к другой генетической группе, гидротермальных образований. Особый генетический тип образуют глиноземные метаморфические породы, включающие высокобарические и высокотемпературные метаморфические минералы: корунд, дистен, силлиманит, андалузит [Михайлов, 1988].

Подобные образования с пирофиллитом, диаспором, дистеном и хлоритоидом изучались нами на Приполярном Урале в Кожимском рудном районе (западный склон, хребет Малдынырд). Здесь они развиты преимущественно в зонах продольных разломов хребта, в его водораздельной части и по юго-восточному склону и представлены как массивными, так и рассланцованными разностями. Количество пирофиллита, диаспора и хлоритоида колеблется от 10 до 90 об. %. Кроме того, в пирофиллит-кварцевых породах отмечены слюды (мусковит модификации $2M_1$) и хлорит с высоким содержанием глинозема (шамозит с донбасситовым миналом). Гематит развит практически во всех разностях высокоглиноземистых пород. Акцессорные минералы – рутил, апатит, турмалин, циркон.

На происхождение высокоглиноземистых пород хр. Малдынырд существуют разные точки зрения. Часть исследователей предполагает, что это метаморфизованные древние латеритные коры выветривания [Озеров, 1996; Юдович и др., 2000]. Другие исследователи относят эти породы к одной из фаций кварц-серицитовая формации, широко представленной в регионе. Предполагается, что они образовались в результате кислотного выщелачивания вулканогенно-осадочных пород в период палеозойской тектоно-магматической активизации [Сорока и др., 1995]. В этом отношении они должны быть сходны с высокоглиноземистыми метасоматическими образованиями, которые встречаются на колчеданных месторождениях Урала, где они рассматриваются

как крайние члены ряда кислотного выщелачивания по кислым магматическим породам, образующиеся в процессе гидротермальной поствулканической деятельности [Зайков и др., 1989; Удачин, 1990]. Здесь они часто локализованы в кровле рудных тел. На некоторых рудопроявлениях и месторождениях для них характерны также приуроченность к тектоническим структурам субмеридионального простирания и тектонические контакты с породами кислого состава, которые обычно представлены измененными вулканогенно-осадочными толщами девонского возраста. Сами высокоглиноземистые образования, массивные или сланцеватые, почти всегда состоят из кварца, пирофиллита, диаспора, каолинита, серицита, хлоритоида, хлорита и карбонатов в разных соотношениях. Часто встречаются иллиты, а также глиноземистые хлориты, такие как sudoит, донбассит [Грабежев, 2004]. В породах повсеместно присутствуют рудные минералы в виде гематита, магнетита, сульфидов. Среди акцессориев встречаются рутил, турмалин, апатит. Для тектонических зон характерно наличие будин высокоглиноземистых пород, нередко с высоким содержанием диаспора.

На ряде месторождений Южного Урала, таких как Гайская группа и Куль-Юрт-Тау, высокоглиноземистые породы детально изучались рядом исследователей [Зайков и др., 1989; Удачин, 1990; Синяковская, 1991]. Образцы этих пород из южной части Гайского медноколчеданного месторождения (карьер № 3), были любезно предоставлены нам для изучения В.Н. Удачным. В пределах карьера вскрыто три залежи пирофиллитсодержащих метасоматитов, залегающих в кровле рудного тела. Наибольший практический интерес представляет залежь 1 [Удачин, 1990]. В западной части залежи, содержащей от 40 до 60 % пирофиллита, отмечены линзовидные тела диаспорсодержащих пород. В метасоматитах залежи также содержатся в разных количествах кварц, серицит, иллит, каолинит, гипс, ярозит [Удачин, 1990].

Высокоглиноземистые породы, содержащие диаспор, из колчеданного месторождения Куль-Юрт-Тау в Баймакском рудном районе Башкирии были любезно предоставлены нам И.В. Синяковской и С.П. Масленниковой. На месторождении рудовмещающими являются вулканы дацитового, риолитового и андезит-базальтового состава баймак-бурибайского комплекса [Зайков и др., 1989; Синяковская, 1991]. Здесь в кровле рудного тела встречаются

ЭПР-СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ

ся диаспор-серицит-пирофиллитовые сланцы с будинами пирофиллит-диаспоровых пород. Акцессорные минералы – рутил и апатит.

Нужно отметить, что все вышеописанные проявления высокоглиноземистых пород на Урале большинством исследователей относятся к метасоматическим образованиям по кислым вулканитам, тем не менее, практически всегда в них присутствует диаспор в качестве породообразующего минерала. Его наличие предполагает, что породы могли образоваться либо как кварцевые диаспориты, либо как силикатные диаспориты [Михайлов, 1988]. Кварцевые диаспориты возникают при кислотном выщелачивании пород. В силикатных диаспоритах породообразующими также являются хлоритоид и магнетит. Предполагается, что образование силикатных диаспоритов могло быть связано с разгрузкой кислых термальных вод на дне океана. В понижениях морского дна скапливались взвеси, обогащенные Al, которые аккумулировались глинистыми осадками. В таком случае признаки осадочного происхождения подобных пород могли сохраниться. Одним из таких признаков является присутствие в минеральных матрицах пород ископаемого рас-

сеянного органического вещества (ОВ), которое может быть выявлено методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Применение метода ЭПР при исследовании ископаемого органического вещества основано на анализе парамагнитных углеродных радикалов, сопровождающих процессы деполимеризации и реполимеризации его молекулярной структуры, начиная с ранних стадий разложения [Jezierski et al., 2002] и заканчивая продуктами высоких стадий метаморфизации [Gourier et al., 2004; Галеев и др., 2005]. Аналогичные процессы протекают и при высокотемпературном воздействии на органическое вещество в лабораторных условиях [Golanka et al., 2005]. Следует отметить, что линии углеродных радикалов в спектре ЭПР ($g \sim 2,003$) располагаются в области радиационных ион-радикалов ряда породообразующих минералов и, в связи с этим, однозначная интерпретация спектров исходных образцов затруднена. Однако низкие пределы обнаружения метода ЭПР и тот факт, что температурные диапазоны генерации и стабильности углеродных радикалов ОВ ($> 300^\circ\text{C}$) лежат, как правило, выше температур отжига большинства парамагнитных радиационных центров

Таблица 1

Параметры спектров ЭПР образцов высокоглиноземистых пород Урала

Образцы	Минеральный состав	Температура нагрева		
		Исход.	350°C g (ДН, Гс)	600°C g (ДН, Гс)
Sgay1b	Пирофиллит, диаспор, бёмит	–	2,0027±0,0003· (5,4)	2,0027±0,0001· (5,4)
Sgay1w	Пирофиллит, диаспор, бёмит, слюда	–	+	2,0027±0,0001 (5,2)
Sgay2	Пирофиллит, диаспор, бёмит	–	–	–
Sgay3w		–	–	–
Sk-9-1	Пирофиллит, кварц, диаспор, бемит, полевои шпат	–	–	2,0027±0,0001 (5,8)
S393243	Пирофиллит, кварц, каолинит, бемит, диаспор	–	–	2,0027±0,0001 (4,5)
S2064	Пирофиллит, диаспор, каолинит, бёмит	–	–	2,0027±0,0001 (4,5)
So-av2	Пирофиллит, мусковит, диаспор, бёмит, хлоритоид, пирит	–	2,0029±0,0004 (9,2)	–
So6766	Пирофиллит, диаспор, хлорит, гематит	–	–	2,0027±0,0001 (5,2)

Примечание. Исход. – образцы снимались при комнатной температуре; + – присутствие органического радикала.

(< 300°C) в минералах, позволяет проводить анализ рассеянного ОВ по спектрам ЭПР в прогретых образцах осадочных пород без растворения минеральной компоненты [Муравьев и др., 2006].

Методом ЭПР были исследованы образцы пиропиллитовых (с диаспором) пород с хребта Малдынырд Приполярного Урала (обр. So-av2, руч. Алькесвож, и обр. So6766, уч. Сводовый, образец предоставлен Я Э. Юдовичем), а также месторождения Куль-Юрт-Тау (образцы S393243, S2064, Sk-9-1), Гайского колчеданного месторождения (образцы Sgay1w, Sgay1b, Sgay2, Sgay3w (табл. 1). Перед этим был проведен повторный рентгенофазовый анализ образцов, в результате чего, практически во всех образцах с диаспором был обнаружен также бёмит – типичный минерал бокситов. На дифрактограммах наблюдаются характерные для бёмита пики базального отражения: 6,11; 3,16; 2,35; 1,86 (оператор Т.Я. Гуляева, ИГТ УрО РАН). В процессе работы были измерены ЭПР-спектры этих исходных и прогретых при

350°C и 600°C образцов. Пробы для отжига помещались в предварительно нагретую до указанных температур печь и извлекались через 30 минут. Запись спектров ЭПР производилась при комнатной температуре в автоматическом режиме на портативном спектрометре PS100.X с рабочей частотой 9,151 ГГц.

В табл. 1 приведены параметры спектров ЭПР, описывающие положение линии углеродного радикала в спектре (g-фактор) и ее ширину (ΔH). На рис. 1 приведен типичный спектр ЭПР образца после нагрева до 600°C. Анализируя полученные спектры, можно сделать следующие выводы. Большинство образцов в минеральных матрицах содержит органическое вещество, что свидетельствует о нахождении его в первоначальном осадке, по которому впоследствии сформировались исследуемые породы. О низкой степени метаморфизации захороненных компонентов ОВ свидетельствует отсутствие сигналов ЭПР углеродных радикалов в исходных образцах: линии ЭПР углеродных радикалов ОВ обнаруживаются в большей части исследуе-

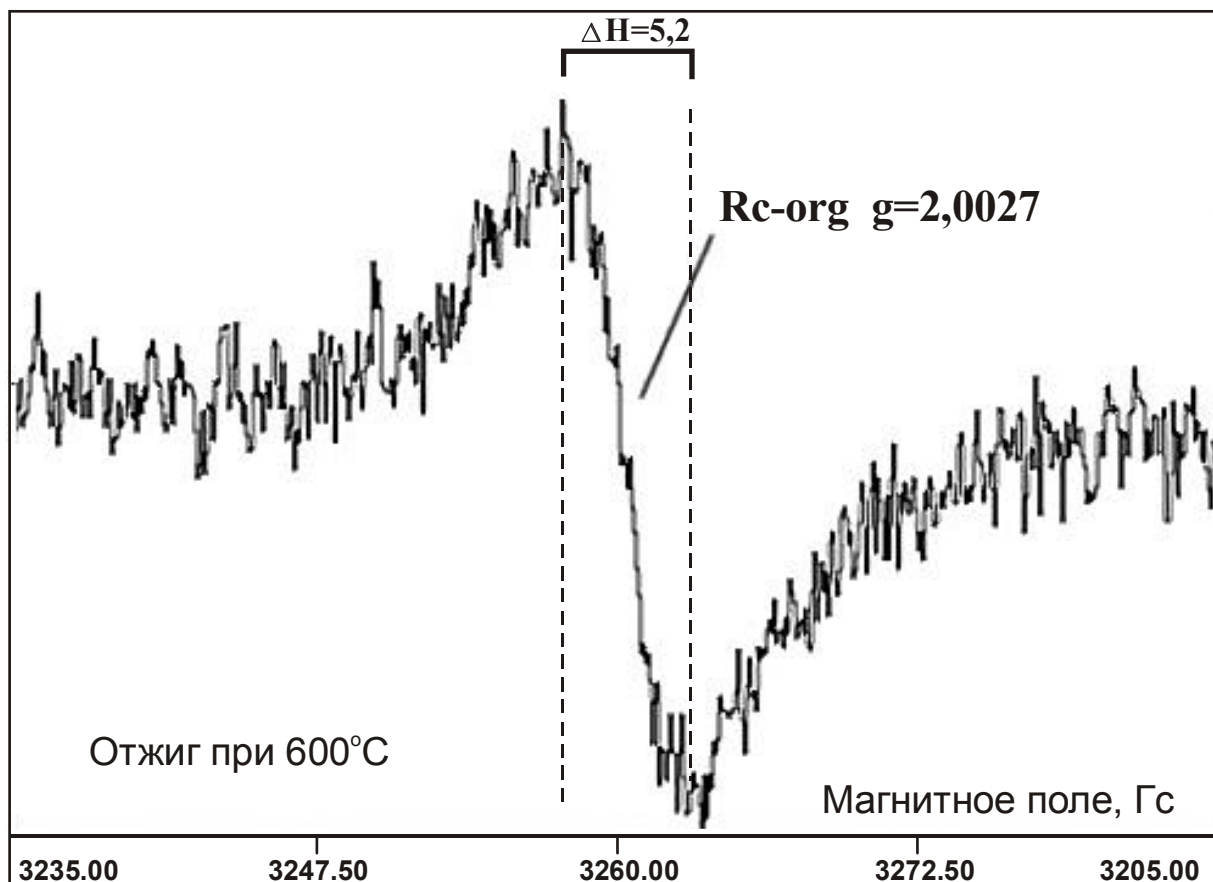


Рис. 1. Спектр ЭПР в области углеродного радикала (Rc-org) после предварительного нагрева до 600°C.

Образец Sgay1w (Южный Урал, Гайское колчеданное месторождение, карьер № 3).

мых образцов только после нагрева до 600°C. Однако в отдельных образцах, например, Sgay1w, Sgay1b, So-av2 сравнительно слабый сигнал этого радикала появляется уже после нагрева до 350°C. В целом, по совокупности образцов, диапазоны величин измеренных параметров и температурные условия генерации углеродных радикалов аналогичны наблюдавшимся ранее для рассеянного ископаемого органического вещества морских осадочных пород [Леонова и др., 2005а,б; Муравьев и др., 2006].

Полученные нами результаты позволяют сделать вывод, что исследованные высокоглиноземистые образования Приполярного Урала и колчеданных месторождений Южного Урала имеют сходное происхождение. Присутствие рассеянного ископаемого органического вещества, установленное по спектрам ЭПР, позволяет предположить, что исследуемые высокоглиноземистые породы из разных районов Урала были первично осадочными морскими отложениями. Что касается дальнейшего изучения высокоглиноземистых пород, то отработка методических приемов детальных исследований структурно-группового и индивидуального состава органической составляющей с применением методов ИК-спектроскопии, газовой и жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, позволит, на наш взгляд, получить дополнительные сведения по рассмотренной проблеме.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ» НШ-4210.2006.5 и гранта АН РТ № 06-6.1-353.

Список литературы

Галеев А.А., Филиппов М.М. Природа дефектов молекулярной структуры высших антраксолитов по данным ЭПР-спектроскопии // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 8. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН. 2005. С. 121-127.

Грабежнев А.И. Подрудные метасоматиты цинк-медно-колчеданных месторождений Урала (на примере Гайского и Сафьяновского месторождений) // Литосфера. 2004. № 4. С. 76-88.

Зайков В.В., Кораблев Г.Г., Удачин В.Н. Пиро-

филлитовое сырье палеовулканических областей. М.: Наука, 1989. 127 с.

Леонова Л.В., Галеев А.А., Королев Э.А., Силантьев В.В. Парамагнитные свойства фосфатных органогенных остатков // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. Матер. Междун. науч. конф. Казань: «Плутон», 2005а. С. 134-136.

Леонова Л.В., Королев Э.А., Галеев А.А. Ископаемое органическое вещество окаменелой древесины // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. Мат-лы Междун. науч. конф. Казань: «Плутон», 2005б. С. 131-133.

Михайлов Б.М. Классификация глиноземных пород // Бокситы и другие руды алюминиевой промышленности. М.: Наука, 1988. С. 14-24.

Муравьев Ф.А., Винокуров В.М., Галеев А.А. и др. Парамагнетизм и природа рассеянного органического вещества в пермских отложениях Татарстана // Георесурсы. 2006. № 2(19). С. 40-45.

Озеров В.С. Метаморфизованные россыпи золота Приполярного Урала // Руды и металлы. 1996. № 4. С. 28-37.

Синяковская И.В. Петрографические особенности пироксилитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау // Геология, минералогия и технология пироксилитового сырья. Свердловск: УрО АН СССР, 1991. С. 80-86.

Сорока Е.И., Рябинин В.Ф., Сазонов В.Н., Червяковский С.Г. Трансформация пород малдинского вулканического комплекса во время многоэтапной коллизии // Ежегодник-1994 Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 1995. С. 97-100.

Удачин В.Н. Пироксилитсодержащие метасоматиты Гайского медно-колчеданного месторождения (геология, минералогия, технология). Свердловск: УрО АН СССР, 1990. 59 с.

Юдович Я.Э., Козырева И.В., Кетрис М.П., Швецова И.В. Малдинский геохимический феномен: зона межформационного контакта на Приполярном Урале // Докл. РАН. 2000. Т. 370. № 2. С. 231-236.

Golonka I., Czechowski F., Jezierski A. EPR characteristics of heat treated complexes of metals with demineralised humic brown coal in air and ammonia atmospheres // Geoderma. 2005. V. 127. P. 237-252.

Gourier D., Binet L., Sczypczak A. et al. Search for EPR markers of the history and origin of the insoluble organic matter in extraterrestrial and terrestrial rock // Spectrochim. Acta. Part A. 2004. V. 60. P. 1349-1357.

Jezierski A., Czechowski F., Jerzykiewicz M. et al. Quantitative EPR study on free radicals in the natural polyphenols interacting with metal ions and other environmental pollutants // Spectrochim. Acta. Part A. 2002. V. 58. P. 1293-1300.

Рецензент член-корр. РАН С.Л. Вотяков