

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МАРКЕРЫ СТАДИЙНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ ПСЕФИТОЛИТОВ

© 2009 г. В. П. Лютоев, А. И. Антошкина

*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
167892, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
E-mail: vlutoev@geo.komisc.ru*

Поступила в редакцию 16. 02. 2009 г.

Среди многообразия палеозойских карбонатных псефитолитов в Тимано-Североуральском регионе весьма нетипичными являются карбонатные брекчии и псевдобрекчии, имеющие своеобразное строение и цемент разных генераций, интерпретация которых требует дополнительного физико-химического обоснования. Целью работы является выявление типоморфных параметрических признаков для фациально-генетических реконструкций формирования карбонатных псефитолитов на основе данных спектроскопии (ЭПР, рентгенолюминесценция) по примесным дефектам в карбонатах. Проанализировано распределение катионных замещений ионами марганца, железа, хрома, а также собственных и примесных анионных дефектов с участием серы и фосфора в карбонатах разных стадий формирования псефитолитов. В поздних генерациях цемента, наряду с небольшим привнесом терригенных ионов железа и марганца, обнаружено частичное наследование примесных составов катионной и анионной подрешеток карбонатов. Полученные результаты подтверждают автохтонное образование карбонатных псефитолитов, их эпигенетическую (вадозную) цементацию в условиях сильного влияния континентального сноса.

Ключевые слова: карбонатные псефитолиты, стадии формирования, спектроскопические маркеры, электронный парамагнитный резонанс, рентгенолюминесценция

ВВЕДЕНИЕ

Карбонатные псефитолиты включают большое разнообразие генотипов, отражающих разные динамические обстановки и процессы их формирования. Классификационная система брекчий, включая карбонатные, базировалась как на описательных критериях, так и на выявленных процессах брекчиеобразования [7, 14]. Основным механизмом в формировании карбонатных брекчий считается гравитационное перемещение осадочных масс в виде обвалов, оползней или автокинетических потоков различной вязкости. Довольно широко распространены и эпигенетические брекчии, представляющие собой продукт обрушения вышечлоченных полостей или растворения по трещинам в зонах тектонически раздробленных пород. Среди многообразия палеозойских карбонатных псефитолитов в Тимано-Североуральском регионе весьма нетипичными являются карбонатные брекчии и псевдобрекчии, имеющие своеобразное строение и цемент разных генераций, интерпретация которых требует дополнительного физико-химического обоснования. Формирование этих геологических тел отражает определенные событийные рубежи в истории осадочного бассейна, и верная диагностика обстановок формирования обломочных пород имеет важное значение при проведении палеогеографических реконструкций. Для уточнения гене-

зиса и последовательности вторичных преобразований таких своеобразных карбонатных псефитолитов авторы в дополнение к литологическим исследованиям решили использовать в качестве независимого инструмента метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и рентгенолюминесценции (РЛ).

ЛИТОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАРБОНАТНЫХ ПСЕФИТОЛИТОВ

Предметом исследований в данной работе являются верхнеашгильские доломитовые брекчии р. Кожим на Приполярном Урале и верхнедевонские известняковые псевдобрекчии р. Шарью (гряды Чернышева), ранее отобранные и детально морфологически и генетически изученные [1, 2, 8, 9]. Доломитовые брекчии и известняковые псевдобрекчии резко отличаются не только по возрасту и химическому составу карбонатов, но и по генезису.

Литологические исследования верхнеашгильских доломитовых брекчий мощностью до 60 м показали, что история их формирования включает несколько этапов, последовательно сменяющих друг друга (рис. 1а). Обломочный материал различен по составу и представлен следующими разностями доломита: цвета серые и темно-серые до черного, текстура массивная тонкокристаллическая, средне-, мелкокристаллическая с теневой узорчатой, сгуст-

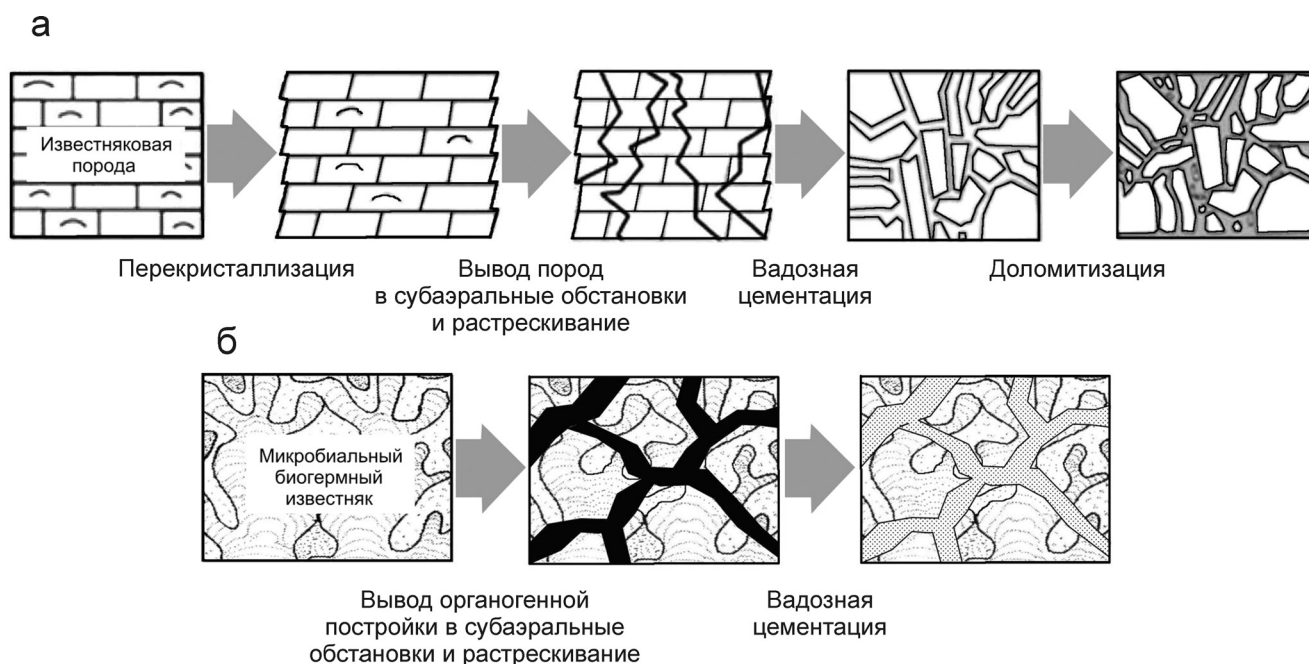


Рис. 1. Схема последовательности процессов, участвующих в формировании верхнеашгильских доломитовых брекчий на р. Кожим, Приполярный Урал (а) и среднефранско-фаменских известняковых псевдобрекчий на р. Шарью, гряда Чернышева (б).

ковой и микробиокластовой структурой. Распознается цемент разных типов: светло-серый и белый доломит средне-крупнокристаллический и гигантокристаллический из ксеноморфных кристаллов, характерный для центральных участков цементации, и крупнокристаллический с призматическими кристаллами, образующий оторочки вокруг обломков и по трещинам. Роль заполнителя в породе играют: доломит темно-серого цвета средне-мелкокристаллический ксеноморфный (межзерновое пространство заполнено черным органическим веществом); доломит среднезернистый ксеноморфный с неясно выраженной теневой обломочной и биокластовой структурой и доломит среднезернистый ксеноморфный с цементацией вдавливания. Наличие темных биокластовых, микробиальных, сгустковых, комковатых и обломочных структур в компонентах доломитовых брекчий свидетельствует о наложенной доломитизации. Примазки черного органического вещества в межзерновом пространстве всех компонентов породы и в парастилолитах говорит о его приуроченности к более поздним процессам, происходившим во время тектонической перестройки региона, связанной с формированием складчатого сооружения Урала.

Разрез среднефранско-фаменской массивной толщи биогенных карбонатов р. Шарью мощностью до 400 м сложен линзовидно наложенными разнообразными органогенными известняками (микробиальными биогермными, биокластовыми, сферо-узурчатыми, вторично-микромковатыми). В карбонатной толще выявлено семь уровней из-

вестняковых псевдобрекчий или брекчированных известняков со своеобразными структурами кальцитизированных *Palaeomicrocodium*, характеризующими субаэральные обстановки [8]. Рис. 1б иллюстрирует процессы, формирующие этот тип карбонатных псефитов. Псевдобрекчиевая структура в отличие от вышеописанных брекчий характеризуется сочетанием участков первичных микробиальных известняков более темного цвета и светло-серого диагенетического вадозного цемента.

Так как цементация строго контролируется фациями, то распознавание ее природы дает ключ к интерпретации обстановок формирования той или иной природы. Карбонатные псефитолиты в этом отношении представляют исключительно хороший материал. В цементах исследуемых брекчий и псевдобрекчий отчетливо проявляются структуры разных генераций, характерные для вадозного диагенеза – метеорно-вадозного и мористо-вадозного типов [10]. Цемент первой генерации, окружающий фрагменты первичной породы, сформирован из изометричных или фибровых кристаллов кальцита. Цемент второй генерации, как правило заполняющий центральные части пустот, представлен субгедральными и ангедральными кристаллами (блоковый цемент). При этом цемент первой генерации характеризует мористо-фреатические и мористо-вадозные обстановки, цемент второй генерации обычен в метеорно-вадозных и метеорно-фреатических обстановках, т. е. наиболее приповерхностных. Наличие брекчий с цементом вадозного и вадозно-морского типа говорит о том, что они были сформиро-

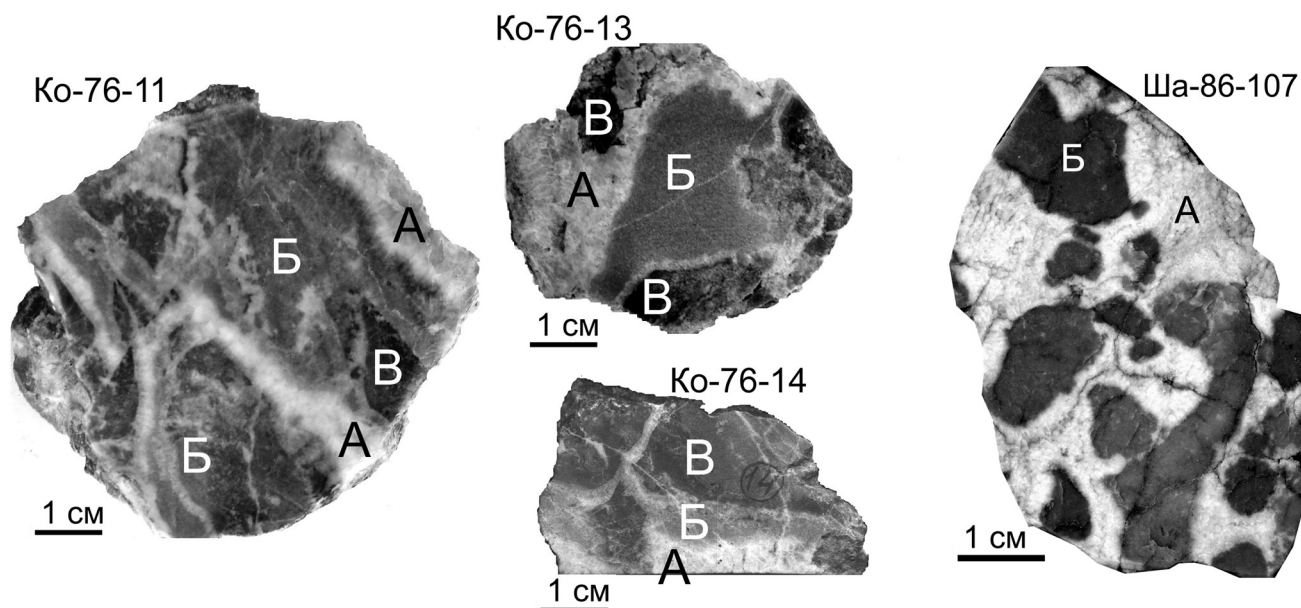


Рис. 2. Пришлифовки образцов карбонатных псефитолитов. Ko-76-11, Ko-76-13, Ko-76-14 – верхнеашгильские доломитовые брекчии на р. Кожим, Приполярный Урал: А – цемент последней генерации – вадозный тип с участием фреатического, Б – мористо-вадозный тип цементации, В – фрагменты исходной породы. Ша-86-107 – известняковая псевдобрекчия р. Шарью и ее компоненты: А – мористо-вадозный цемент, Б – фрагменты исходной породы.

рованы в приповерхностных условиях литорали или супралиторали, где имело место периодическое влияние мористых обстановок.

МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ

Для выявления изменчивости спектроскопических характеристик разноэтапных карбонатов были проанализированы три доломитовые брекчии (обр. Ko-76-11, Ko-76-13, Ko-76-14) и одна известняковая псевдобрекчия (обр. Ша-86-107) (рис. 2). Из них отобраны по возможности чистые пробы карбонатов названных генераций. Из известняковой псевдобрекчии отобран материал микробийного коричневого известняка (Б) и белый вадозный цемент (А). Из доломитовых брекчий выделены три генерации карбоната: В – темно-серый до черного цвета обломочный материал (фрагменты исходной породы); Б – цемент I генерации (серый средне-мелкокристаллический ксеноморфный доломит выполняет оторочки обломков); А – цемент II генерации (светло-серый и белый доломит средне-крупнокристаллический и гигантокристаллический из ксеноморфных кристаллов заполняет центральные части пустот и трещин).

Фазовый состав полученных образцов проанализирован методом ИК-спектроскопии (Фурье-спектрометр ИнфраЛюм ФТ-02). Спектры ИК-поглощения регистрировались в диапазоне 400–4000 см⁻¹ в таблетках KBr с навеской пробы 1 мг.

Рентгеностимулированная люминесценция (РЛ) карбонатов из псефитолитов была изучена на установке, состоящей из монохроматора ААS-1 (Carl Zeiss, Jena), рентгеновского аппарата УРС-1,0 (трубка БСВ-2, Fe-антикатод, 50 кВ, 14 мА) и блока электронной регистрации с ФЭУ-106. Спектры РЛ снимались в стационарном режиме, т. е. после выхода интенсивности свечения на уровень насыщения. Производилась коррекция зарегистрированного свечения на спектральную чувствительность аппаратуры.

Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре SE/X-2547 (RadioPAN, Польша) от порошковых препаратов карбоната навеской 50–100 мг при комнатной температуре. Были изучены пробы всех стадий генерации минерала из описанных псефитолитов, а также продукты их отжига при 350, 600 и 950°C; некоторые образцы из доломитовых брекчий были также подвергнуты рентгеновской экспозиции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Набор полос и линий в спектрах ИК-поглощения материала псевдобрекчий однозначно указывает на их карбонатное выполнение (рис. 3). В случае псевдобрекчии обр. Ша-86-107 – это кальцит с небольшой примесью кварца. Псефитолиты Ko-76-11, Ko-76-13, Ko-76-14 выполнены долами-

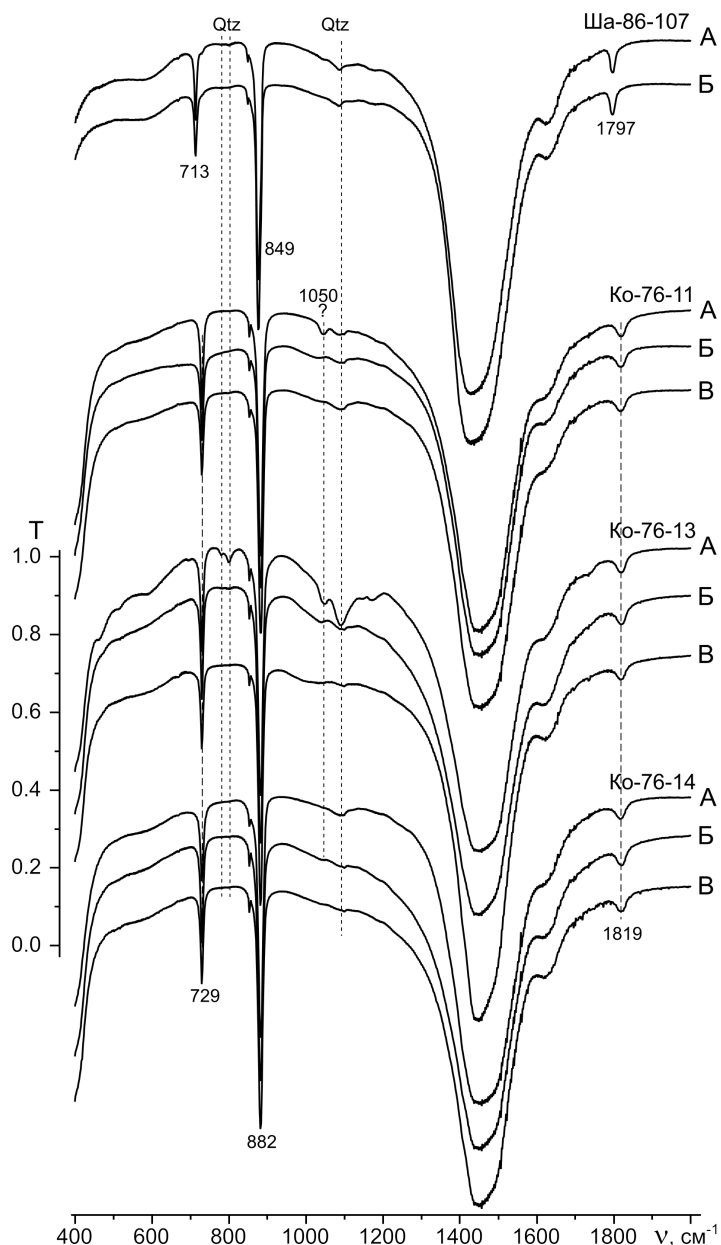


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения образцов карбоната известняковой псевдобрекчии (Ша-86-107) и доломитовых брекчий (Ко-76-11, Ко-76-13, Ко-76-14). Спектры А, Б, В представляют участки образований в соответствии с рис. 2.

том с малой (менее 5%) примесью кварца и, по-видимому, слоистых силикатов (1050 см^{-1}). Лишь в одном образце, доломите II генерации из брекчии Ко-76-13 (А), содержание данных примесей повышено. Следует заметить, что небольшое количество кварца, а также слоистых силикатов в случае использования ЭПР-спектроскопии и люминесценции не является критичным для корректного отнесения тех или иных парамагнитных центров и центров свечения к карбонатной решетке. Занижение результатов концентрационных измерений при данном содержании примесей так-

же несущественно, учитывая, в лучшем случае, 10%-ную точность данных методов.

В полученных спектрах РЛ карбонатных проб зарегистрированы широкие полосы ($\Delta\lambda_{1/2}$ около 90 нм) свечения ионов Mn^{2+} в решетке соответствующего минерала. Для образцов кальцита максимум свечения приходился на 620 нм, для доломитовых образцов он сдвинут в красную спектральную область к 655 нм (рис. 4а). Интегральная интенсивность свечения (определена как произведение пиковой интенсивности на полуширину полосы) довольно широко варьирует: от 90 у. е.

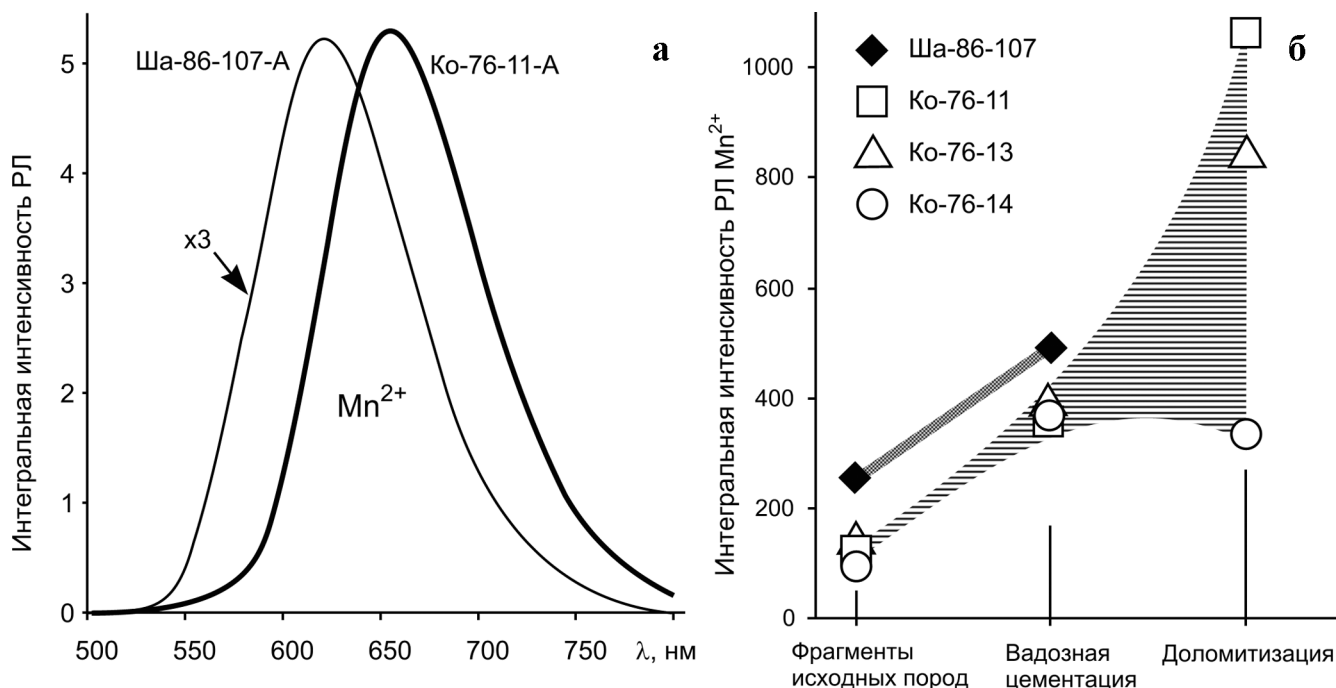


Рис. 4. Рентгенолюминесценция карбонатов: а – типичные спектры образцов кальцита (Ша-86-107-А) и доломита (Ко-76-11-А); б – нарастание интегральной интенсивности полосы излучения Mn^{2+} при переходе от карбонатов исходных пород к позднему цементу и зонам его доломитизации.

во фрагментах исходных пород до 1100 у. е. в цементе II генерации. От исходных пород к карбонату вадозной цементации и далее – к доломиту последней стадии происходит монотонное возрастание интенсивности свечения (рис. 4б), а следовательно и концентрации примесного марганца. Это имеет место как в известняковых, так и в доломитовых породах. Следует заметить, что в спектрах РЛ исходной породы псевдобрекчий некоторое занижение интенсивности свечения может быть связано с более темной окраской по сравнению с карбонатами поздних стадий.

Более полная информация о примесных и собственных дефектах кристаллической структуры карбонатов и их концентрациях может быть получена методом ЭПР. Этим методом в пробах карбонатов или продуктов их отжига зафиксированы изоморфные примеси ионов переходных металлов (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}). Спектры ЭПР регистрировались в диапазоне полей 250–400 мТ при высоком уровне СВЧ мощности в резонаторе – 7 мВт и амплитуде ВЧ-модуляции 0.05 мТ. В качестве меры концентрации названных ионов использованы произведения пиковой интенсивности линии спектра на квадрат ее ширины – $I \times \Delta B^2$. В случае ионов Mn^{2+} измерялся шестой сверхтонкий компонент центрального перехода, который в наибольшей степени расщеплен и имеет наибольшие сдвиги в зависимости от фазовой принадлежности примеси.

На рис. 5 видно, что в спектрах ЭПР присутствуют интенсивные линии изоморфных ионов Mn^{2+} в Са-позициях структуры кальцита (известняковые псевдобрекчии) или в Mg- и Са-позициях структуры доломита в соотношении 100:(1–2) (доломитовые брекчии). Узкие, хорошо разрешенные линии ЭПР и, соответственно, невысокие концентрации ионов марганца во всех разновидностях карбоната свидетельствуют о морских условиях седиментогенеза. Для пресноводных фаций характерны высокие концентрации и плохо разрешенные на компоненты спектры ЭПР этих ионов в составе карбонатов.

В спектрах ЭПР продуктов отжига известняка при 950°C зарегистрированы только линии ионов Mn^{2+} в структуре CaO , наследуемые от исходного кальцита. В продуктах распада доломита методом ЭПР кроме ионов Mn^{2+} , распределенных по оксидам кальция и магния, зарегистрированы сигналы от ионов Cr^{3+} и Fe^{3+} в структуре MgO , а также сигнал Fe^{3+} в оксидах железа. Ионы хрома, по-видимому, в двухвалентном состоянии были локализованы в решетке доломита, но не исключается и наличие их собственных гидроксидных включений в породе [5, 16]. Зарегистрированные в структуре MgO ионы железа исходно входили в структуру доломита, а оксидные фазы железа могли формироваться при отжиге карбоната за счет изоморфных ионов и первичных оксигидроксидных фаз.

В карбонатах обоих типов псефитолитов выявлен ряд электронно-дырочных центров, связанных

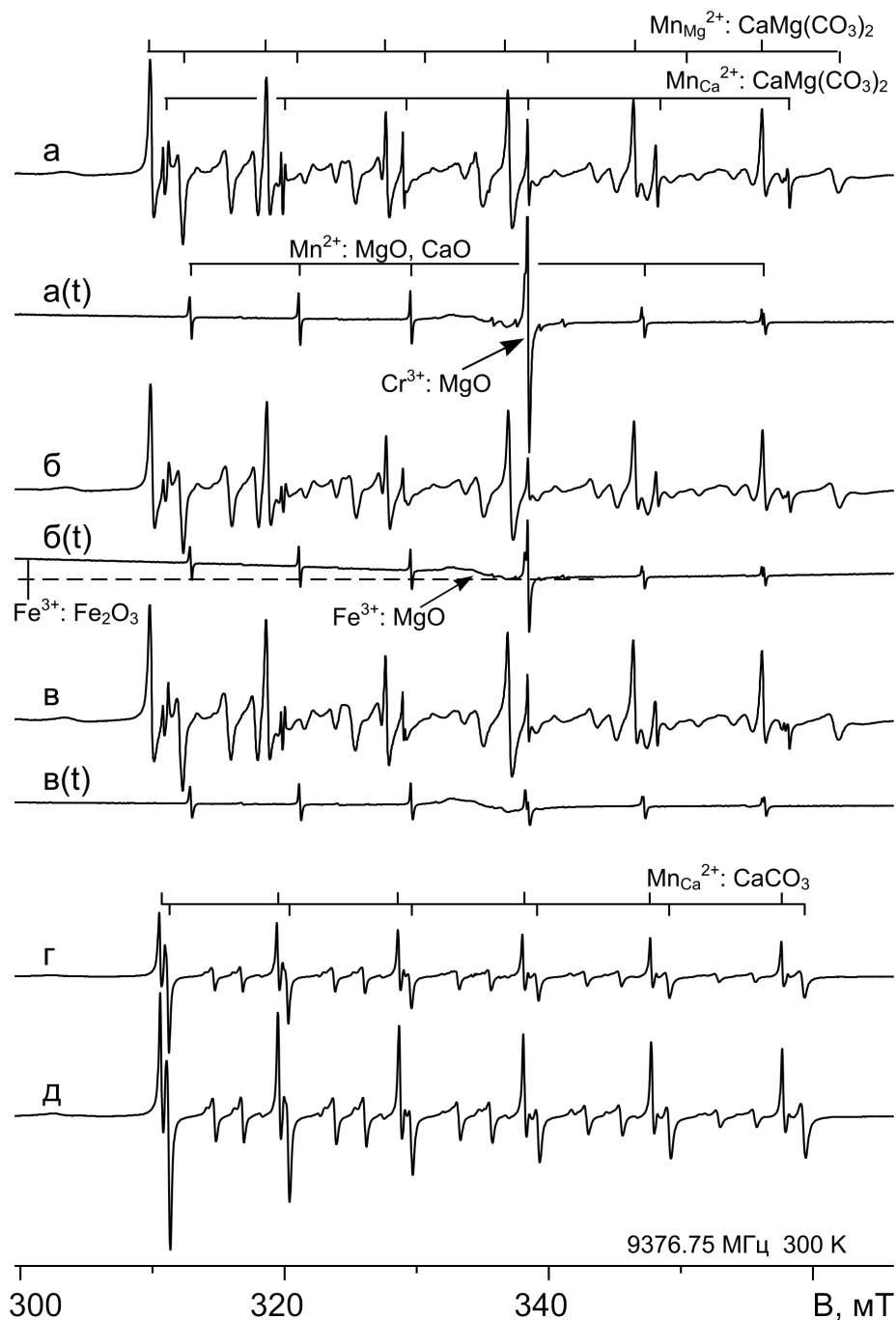


Рис. 5. Спектры ЭПР примесных ионов Mn^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} в образцах из доломитовой брекчии (Ко-76-11, а–в) и известняковой псевдобрекчии (Ша-86-107, г, д): а – исходная доломитовая порода (В) (здесь и далее прописные буквы соответствуют рис. 2), б – доломитовый цемент генерации (Б); в – доломитовый цемент генерации (А); а (t), б (t), в (t) – соответствующие продукты отжига при $950^{\circ}C$; г – исходная известняковая порода (В); д – известняковый цемент (А).

с радиационными дефектами в CO_3 -подрешетке минерала и дальнейшей их релаксацией в стабильные электронно-дырочные примесные центры с участием сульфатных и фосфатных группировок (рис. 6). При высокой мощности СВЧ линии радиационных центров и органических радикалов в спек-

трах ЭПР сильно подавлены. Для регистрации таких центров производилась запись спектра в узком диапазоне магнитных полей 330–340 мТ при низкой насыщающей их линии мощности СВЧ – 0.2 мВт и амплитуде ВЧ-модуляции 0.05 мТ. Удаление из спектров сильно ослабленных компонентов спектра Mn^{2+} ,

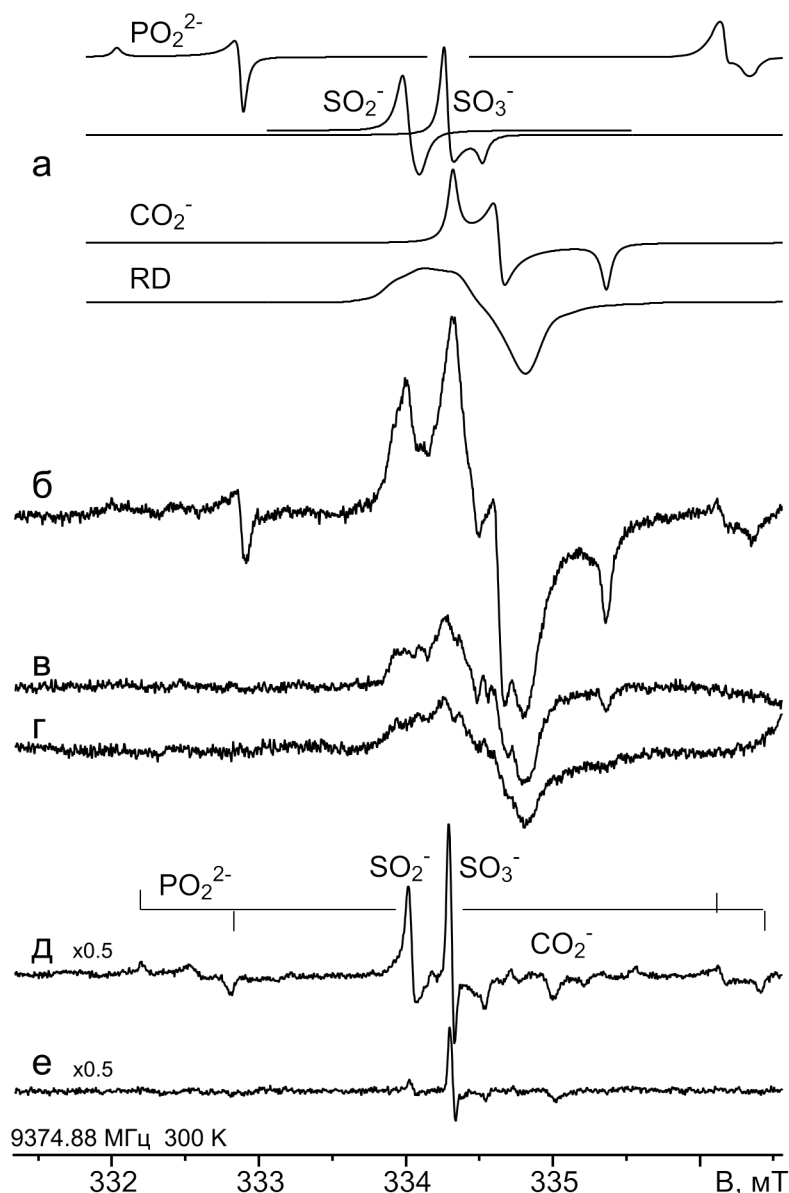


Рис. 6. Спектры ЭПР электронно-дырочных центров: а – расчетные спектры парамагнитных центров, RD – неразрешенный суммарный спектр радиационных дефектов CO_3^- , CO_3^{3-} и др.; б, в, г – спектры генераций доломита В, Б и А (см. рис. 2) в доломитовой брекчии обр. Ко-76-11; д, е – спектры генераций Б и А в известняке (обр. Ша-86-107). Линии ионов Mn^{2+} устранены в пострегистрационной процедуре обработки спектров.

но все же перекрывающих линии радиационных центров с g -фактором около 2.00, производилось в пострегистрационной процедуре. В качестве фонового спектра для радиационных центров в каждом исходном образце использован записанный в аналогичных условиях спектр того же образца, но прогретого при 350°C . Отжиг приводил к практически полному исчезновению из спектров ЭПР линий радиационных центров, но не изменял спектр от ионов Mn^{2+} . В качестве меры концентрации радиационных дефектов использованы двойные интегралы их индивидуальных порошковых спектров. Выделение парциальных спектров из суперпозиционного спектра ради-

ационных центров, “очищенного” от следов линий Mn^{2+} , производилось в специальной деконволюционной процедуре с использованием предопределенных “чистых” экспериментальных или модельных контуров, подобной описанной нами для композиционных спектров **Ge-центров в кремнеземе** [12]. При интерпретации и моделировании спектров использовалась программа “EASYS PIN” [15], литературные и авторские данные по параметрам спин-гамильтониана различных парамагнитных центров в карбонатах.

Эксперименты с рентгеновским облучением предварительно отожженных образцов при 600°C показывают, что радиация приводит к об-

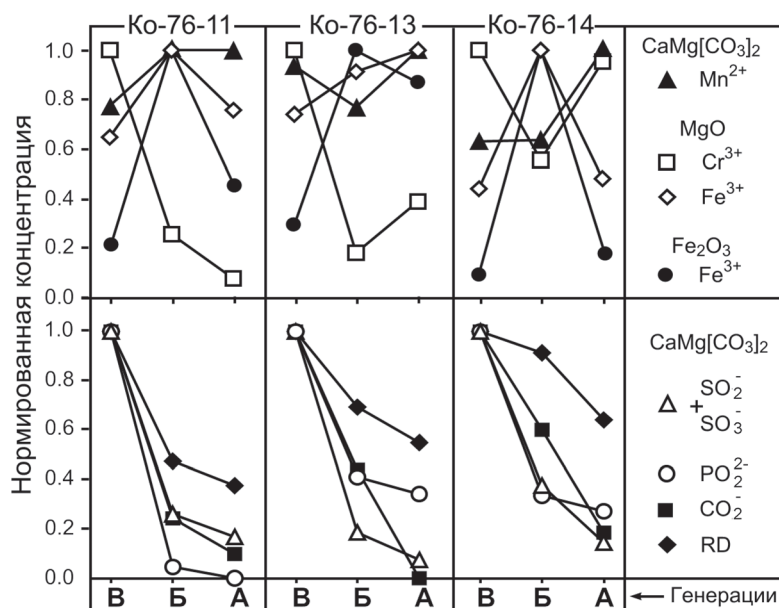


Рис. 7. Стадийные изменения концентраций парамагнитных центров в доломитовых брекчиях. Генерации доломита обозначены в соответствии с рис. 2.

разованию неустойчивых CO_3^{3-} , CO_3^- и других аналогичных центров в приблизительно равных концентрациях, независимо от принадлежности образца к той или иной стадии генерации карбоната. В первичных карбонатах природные радиационные повреждения уже релаксированы в примесные анионные дефекты SO_2^- , SO_3^- , CO_2^- , $\text{PO}_2^{2-}(\text{PO}_2^0)$, дающие характерные сигналы в спектрах ЭПР. Для их выделения из суммарного спектра были использованы спектроскопические параметры центров, определенные в ряде работ по ЭПР карбонатов [3, 4, 11, 13 и др.]. Наличие примесных анионных центров указывает на пересыщение растворов сульфатными и фосфатными ионами во время стадии раннего диагенеза морских осадков.

При переходе от первичного карбоната к цементу концентрации примесных ионов Mn^{2+} в доломите и кальците и изоморфных ионов Fe^{3+} изменяются слабо, а концентрации примесной железокислотной фазы и примесных ионов хрома – контрастны (рис. 7). В целом, при переходе от первичного карбоната к цементу содержание примесей Mn и Fe немного возрастает, что соответствует и данным РЛ по ионам Mn^{2+} . Концентрация ионов хрома сильно падает. При этом зависимость неоднозначна для разных образцов доломитовых брекчий. Вместе с тем, следует отметить частичную наследуемость цемента последней генерации состава примесных элементов исходного карбоната. Примесь ионов Cr^{3+} в MgO характерна для доломитов, формирующихся в морских условиях. Понижение содержания хрома в продуктах отжига карбонатов, повышение содержания ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} указывают на усиление влияния речного стока в бассейн седиментации [6].

В отличие от примесных ионов переходных металлов концентрации всех электронно-дырочных центров монотонно спадают к цементу поздней генерации (рис. 7), так что следы этих центров регистрируются даже в доломите цемента последней генерации. Аналогичное поведение примесных анионных вакансий зафиксировано и для известняковой псевдобрекчии, что видно непосредственно при сравнении интенсивностей линий парамагнитных центров на рис. 6 (спектры “д” и “е”). Появление ионорадикалов связано с радиационными повреждениями структуры карбонатных минералов под действием естественных радиационных полей, а сами эти центры фиксируют окислительно-восстановительные параметры при формировании пород. Так как образование центров SO_2^- , SO_3^- , $\text{PO}_2^{2-}(\text{PO}_2^0)$ в кристалле предусматривает захват восстановленных форм сульфата и фосфата из раствора, то появление этих центров является и индикатором окислительно-восстановительных процессов при перекристаллизации карбонатов. Однако одинаковый характер распределения в карбонатных псевдотолитах как примесных (SO_2^- , SO_3^- , $\text{PO}_2^{2-}(\text{PO}_2^0)$), так и собственных радиационных (CO_2^- и др.) электронно-дырочных центров указывает скорее на процесс переработки первичной карбонатной породы на месте. Высокие концентрации сульфатных и фосфатных центров в первичных карбонатах свидетельствуют об отсутствии их вторичных преобразований и перекристаллизации на более поздних стадиях формирования

псефитолитов. Спад их содержания в карбонатах последующих стадий свидетельствует об их формировании по первичному карбонатному материалу путем его перекристаллизации в новых условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные спектроскопические исследования карбонатных псефитолитов показали следующее. В поздних генерациях цемента, наряду с небольшим привнесом терригенных ионов железа и марганца, обнаруживается частичное наследование примесных составов катионной и анионной подрешеток карбонатов. Вероятно, в значительной степени генерации цемента являются результатом перекристаллизации *in situ* исходных карбонатных толщ. В целом, отчетливо прослеживается смена обстановки образования первичного карбоната с морской на прибрежную с усилением роли континентального сноса при формировании карбонатного цемента. Различие в соотношениях концентраций примесных металлов в карбонате разных стадий цементации доломитовых брекчий, вероятно, является следствием латеральных различий влияния континентального сноса на процесс осадконакопления. Полученные результаты подтверждают автохтонное образование карбонатных псефитолитов, их эпигенетическую (вадозную) цементацию в условиях наименее мористых, где воздействие континентального сноса весьма ощутимо, что отражается в последовательности постседиментационных неоморфных преобразований.

Работа выполнена в рамках Программы Президиума РАН "Эволюционный тренд палеозойской рифовой экосистемы как отражение эволюции геобиологических систем на примере Севера Урала" при частичной поддержке грантом Президента РФ для ведущих научных школ (НШ-1014.2008.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антошкина А.И. Рифообразование в палеозое (на примере севера Урала и сопредельных территорий). Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 303 с.
2. Антошкина А.И. Нижний палеозой верховьев р. Кожим, Приполярный Урал // Изучение, сохранение и использование объектов геологического наследия северных регионов (Республика Коми). Мат-лы научно-практической конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2007. С. 65–67.
3. Галеев А.А., Хасанов Р.А., Низамудинов Н.М. и др. ЭПР фосфорсодержащих радикалов в монокристаллах кальцита // Спектроскопия и кристаллохимия минералов. Мат-лы междунар. научн. конф. Екатеринбург: ИГиГ УрО РАН, 2007. С. 28–29.
4. Лютоев В.П. Матричные и органические парамагнитные центры в биогенном карбонате // Сыктывкарский минералогический сборник № 31. Сыктывкар, 2001. С. 58–83.
5. Лютоев В.П., Глухов Ю.В., Котова Е.Н. Хром в породообразующих карбонатах, по данным ЭПР // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 1999. № 4. С. 3–5.
6. Муравьев Ф.А., Винокуров В. М., Галеев А. А. и др. Парамагнетизм и природа рассеянного органического вещества в пермских отложениях Татарстана // Георесурсы. 2006. Т. 2. № 19. С. 40–45.
7. Чернов В.Г. Псефиты. М.: МГУ, 1986. 376 с.
8. Antoshkina A.I. Palaeoenvironmental implications of *Palaeomicrocodium* in Upper Devonian microbial mounds of the Chernyshev Swell, Timan-northern Ural Region // Facies. 2006. V. 52. P. 611–625.
9. Antoshkina A. Late Ordovician-Early Silurian facies development and environmental changes in the Subpolar Urals // Lethaia. 2008. V. 41. P. 163–171.
10. Flugel E. Microfacies of carbonate rocks: analysis, interpretation and application. Springer, 2004. 976 p.
11. Franco R.W.A., Pelegrini F., Rossi A.M. Identification and valuation of paramagnetic radicals in natural dolomites as an indicator of geological events // Phys. Chem. Minerals. 2003. V. 30. P. 39–43.
12. Lutoev V.P. Decomposition of powder ESR spectra: Ge centers in natural quartz // Appl. Magn. Reson. 2008. V. 33. P. 19–35.
13. Serway R.A., Marshall S.A. Electron spin resonance absorption spectra of CO_3^- and CO_3^{3-} molecule ions in irradiated single crystal calcite // J. Chem. Phys., 1967. V. 46. P. 1949–1952.
14. Spence G.H., Tucker M.E. Genesis of limestone megabreccias and their significance in carbonate sequence stratigraphic models: A review // Sedimentary Geology. 1997. V. 112. P. 163–193.
15. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // J. Magn. Reson. 2006. V. 178(1). P. 42–55.
16. Vinokurov V.M. ESR study of thermochemical processes in dolomite and gypsum crystals // 5-th Int. Congr. on Appl. Miner. Official catalogue. Warsaw, 1996. P. 62.

Рецензент С.Л.Вотьяков

Spectroscopic markers of formation stages of carbonate psephitolithes

V. P. Lutoev, A. I. Antoshkina

Institute of Geology Komi Science Centre, Urals Branch of RAS

Among variety Paleozoic carbonate rudstones in the Timan-northern Urals region there are some carbonate breccias and pseudobreccias with atypical original structure and cement of different generations. Their interpretation demands an additional physical and chemical substantiation. The purpose of this work is revealing of typomorphic parametrical signs for facial-genetic reconstruction of the carbonate rudstones according to contaminant defects in the carbonates on the basis of spectroscopy data (electronic paramagnetic resonance, roentgen-luminescence). Distribution of cation replacements by ions of manganese, iron, chrome, as well as own and contaminant anion defects with participation of sulphur and phosphorus in carbonates of various stages of rudstones formation were analysed. In cement of late generations, along with small supply terrigenous ions of iron and manganese, partial inheritance of contaminant composition of cation and anion sublattices of the carbonates were revealed. The received results confirm autochthonous formation of the carbonate rudstones, and their epigenetic (vadose) cementation in the conditions of strong influence of a continental pulling down.

Key words: carbonate psephitolithes, formation stages, spectroscopic markers, electronic paramagnetic resonance, roentgen-luminescence.