

В. Ю. Карпенко, Л. А. Паутов, А. А. Агаханов, П. В. Хворов

О СОДЕРЖАНИИ АЗОТА В СЛАНЦАХ РАЙОНА ХРЕБТА МАНЬ-ХАМБО (С. УРАЛ)

V. Yu. Karpenko, L. A. Pautov, A. A. Agakhanov, P. V. Khvorov

ON NITROGEN CONTENT IN THE SCHISTS OF THE MUN'-KHAMBO RIDGE (N. URAL)

In the area of tsaregorodtsevite $N(\text{CH}_3)_4[\text{Si}_2(\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_6]_2$ locality in the sources of Shchuger and Tol'ya rivers (N.Ural) in the limits of Lyapin anticlinorium quartz-muscovite-chlorite schists of Late Proterozoic with ammonia content are discovered. Chemical compounds of rock-forming minerals, as well as ammonium nitrogen content are given. Nitrogen determinations in rocks and minerals was determined by way of the ammonia absorption with acid when heating of sample with KOH. Colorimetric measurements are held finally. Nitrogen ammonia vary in rocks from 27 to 266 ppm of NH_4 content. Among rock-forming minerals maximal nitrogen content is found in schist's muscovite. Presence of ammonia is confirmed by IR-spectroscopy. Lower contents of nitrogen are fixed in the near-contact parts of veins with tetramethylammonium mineralization. A conclusion of nitrogen extracton from schists, necessary for tsaregorodtsevite origin is made.

Введение

На границе Северного и Приполярного Урала к северу от хребта Мань-Хамбо (рис. 1) в жилах альпийского типа был обнаружен первый природный алюмосиликат с органическим ионом тетраметиламмония (ТМА) — $N(\text{CH}_3)_4[\text{Si}_2(\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_6]_2$, получивший название — царегородцевит [2, 3]. Нахождение минерала в ассоциации с кварцем, альбитом, хлоритом, анатазом, бруки-том, монацитом, данные по температурам гомогенизации газовой-жидких включений исключают его экзогенное происхождение. Для выяснения возможных источников азота, необходимых для кристаллизации минералов с ТМА и уточнения геологической позиции царегородцевитовой минерализации в 2000 г. были проведены полевые работы в районе проявления.

Изученный материал и аналитические методы

При полевых работах в районе хр. Мань-Хамбо были опробованы сланцы на площади около 40 кв. км. Мономинеральные фракции минералов для аналитических работ выделялись из раздробленных и расситованных проб магнитной сепарацией, разделением в смесях бромформа с бензолом при центрифугировании, механическим способом по различной подвижности зерен минералов на наклонной шероховатой поверхности с контролем чистоты фракций визуально под бинокулярным микроскопом, иммерсионным методом и дифрактометрически. Составы пороодообразующих минералов изучались на рентгеновском микроанализаторе JCXA-50A фирмы JEOL, укомплектованном полупроводниковым детектором. Качественные анализы проводились с помощью энергодисперсионного спектрометра TRACOR, количественный состав определялся на энергодисперсионном спектрометре LINK. Условия анализа: ускоряющее напряжение — 20 кВ, ток зонда — 40×10^{-9} А. Время набора спектра — 30 сек. Расчет концентраций проводился с использованием ZAF-коррекции. Полевое обнаружение аммонийного азота в образцах проводилось прокаливанием пробы в кварцевой пробирке на жаровне и качественным фиксированием выделяющегося аммиака по изменению цвета увлажненной индикаторной бумаги и по запаху. Лабораторное количественное определение содержания азота в пробах проводилось сплавлением навески (для пород масса навески — 1,000 г, монофракций минералов — 100—250 мг) с 0.2 г КОН при 900 °С в течении 20—25 мин в токе очищенного от аммиака воздуха. Газообразные продукты разложения поглощались 5 мл (при анализе пород) и 2 мл (при анализе минералов) 0.7 N HCl. Полученные растворы разбавлялись водой, добавлялся реактив Несслера (4 мл и 2 мл соответственно) и доводился водой до 50 или 25 мл. Спектрофотометрирование растворов проводилось при 410 нм. Параллельно проводились холостые опыты с реактивами. Данный метод был применен в силу того, что ранее проведенными нами работами показано, что метод Кьельдаля применительно к образцам близкого состава дает заниженные результаты. Метод же Дюма, отличаясь большей трудоемкостью, не имеет преимуществ в точности. Предлагаемым методом количественно определяется лишь аммонийный азот в силикатах, результаты по азоту в силикатах содержащих ион ТМА оказываются заниженными на 25—30 отн. %. Инфракрасные спектры минералов были получены на приборе Specord 75IR; препараты — таблетки с KBr.

Результаты

Площадь работ в районе проявления царегородцевита (рис. 1) расположена в пределах Ляпинского антиклинория и сложена породами зеленосланцевой ступени метаморфизма, которые относят к хобеинской свите позднего протерозоя—раннего кембрия [1]. На юге участка метаморфические породы прорваны гранитной интрузией сальнерско-маньхамбовского комплекса раннекембрийского возраста. Площадь пересечена серией разломов северо-восточного простирания. Царегородцевитовая минерализация локализована в непосредственной близости от одного из разломов и вскрыта на участке 5×15 м. Метаморфические породы представлены преимущественно кварц-мусковит-хлоритовыми сланцами, на севере в районе г. Ярута сланцы сменяются кварцитами. Макроскопически сланцы представляют собой породу темно-серого, зеленоватого цветов, сланцеватой текстуры. Сочетание неравномерно распределенных полигональных зерен кварца и небольшого количества альбита с пластинчатыми инди-

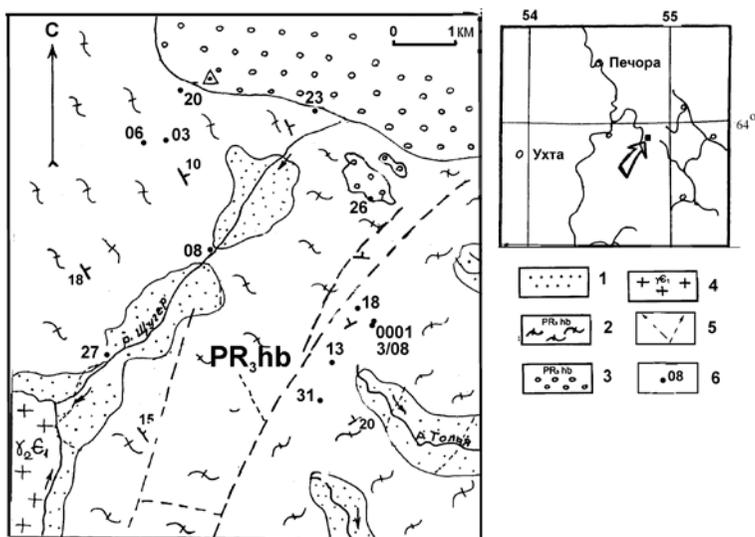


Рис. 1. Схематическая карта района царегородцевитового проявления на Северном Урале.

1 — четвертичные отложения; 2—3 — верхний протерозой, хобеинская свита: 2 — мусковит — кварц — хлоритовые сланцы, 3 — кварциты; 4 — нижнекембрийские интрузии сальнерско-маньхамбовского комплекса, граниты биотитовые; 5 — разрывные нарушения; 6 — места отбора проб и их номера (показаны только пробы, для которых приведены содержания азота в таблице)

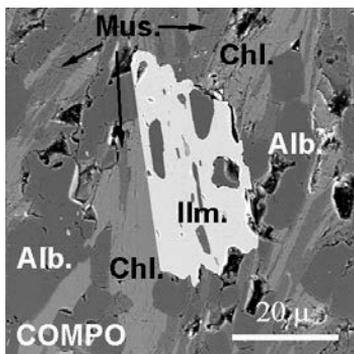


Рис. 2. Мусковит-хлоритовый сланец. Изображение в COMPO.

Alb — альбит, Chl — шамозит, Mus — мусковит, Ilm — ильменит

видами мусковита и хлорита создает гранолепидобластовую структуру породы (рис. 2). Участками наблюдаются прослои с преобладающим количеством кварца. Чередование этих прослоев подчеркивает микрополосчатый облик породы. Очень часто, особенно вблизи кварцевых жил, сланцы оказываются пloyчатými. Следует отметить равномерное погасание кварца, говорящее об отсутствии каких-либо значительных деформаций после формирования основной ткани породы. Размеры индивидов минералов в сланцах в среднем составляют 0.2—0.3 мм. Усредненный состав сланцев следующий: хлорит — 40—60 %, мусковит — 15—20 %, кварц — 20—25 %, альбит — 5—0 %; рудные минералы представлены в основном ильменитом и рутилом, редко — арсенопиритом и пиритом (0.5—1 %), акцессорные минералы — фторапатитом, титанитом, цирконом. Анализы хлорита приведены в табл. 1. Согласно современной классификации хлоритов минерал отнесен к магнезиальному шамозиту. Анализы других породообразующих минералов приведены в табл. 2. Парагенетический анализ указывает на верхний температурный предел формирования минеральной ассоциации не выше 570—580 °C и давление порядка 2 кБар [5].

Пробы для анализа на азот были собраны в пределах изучаемой площади как из самих сланцев, так и из приконтактовых участков с другими породами. Некоторая неравномерность опробования связана с плохой обнаженностью. Содержания аммонийного азота в пробах приведены в табл. 3, из которой видно, что содержания аммония в сланцах колеблются от 35 до 180 ppm NH₄, достигая лишь в одном случае значения 266 ppm. Характерно пониженное содержание аммония в призальбандовых частях трещины с царегородцевитовой минерализацией (пр. № 0001). Содержание аммония в амфиболите характеризуется пониженным значением на общем фоне содержаний в сланцах.

Таблица 1

Химический состав шамозита из сланцев царегородцевитового проявления

Компонент	1	2	3	4	5
SiO ₂	24.46	24.35	25.72	25.30	24.89
TiO ₂	-	-	-	-	0.04
Al ₂ O ₃	22.31	21.44	22.26	21.65	22.13
FeO	29.25	29.62	30.92	30.00	30.00
MnO	0.40	0.57	0.54	0.44	0.54
MgO	12.23	11.21	11.45	12.82	11.36
CaO	0.04	-	0.06	-	0.04
K ₂ O	-	0.24	0.18	-	0.08
H ₂ O*	11.27	11.20	11.21	11.25	11.23
Сумма	99.96	98.63	102.34	101.46	100.31
Формульные коэффициенты, (O+OH) = 18					
Si IV	2.61	2.65	2.68	2.65	2.65
Al IV	1.39	1.35	1.32	1.35	1.35
T site	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Al VI	1.41	1.40	1.41	1.33	1.43
Ti	-	-	-	-	-
Fe ²⁺	2.61	2.69	2.69	2.63	2.67
Mn	0.04	0.05	0.05	0.04	0.05
Mg	1.94	1.82	1.78	2.01	1.88
Ca	0.00	-	0.01	-	0.00
K	-	0.03	0.02	-	0.01
O site	5.99	5.99	5.97	6.01	5.97
O	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
OH	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00

Примечание: H₂O* — расчетное содержание.

Таблица 2

Химические составы минералов сланцев царегородцевитового проявления

Компонент	Мусковит		Титанит	Ильменит			Апатит	Рутил
	1	2		1	2	3		
SiO ₂	48.89	49.19	30.94					
TiO ₂	0.56	0.72	35.57	51.79	51.15	50.73		99.20
Al ₂ O ₃	32.89	33.42	2.24					
FeO	3.17	2.80	0.55	44.24	43.47	43.84	0.30	0.78
MnO			0.10	3.96	4.03	3.91	0.08	
MgO	0.57	0.62				0.39	0.12	
CaO	0.47	0.33	30.07				53.87	
K ₂ O	9.60	10.09	0.03					
P ₂ O ₅							40.23	
Сумма	96.15	97.17	99.50	99.99	98.65	98.87	95.24	99.98

**Содержание аммония в породах и минералах района
царегородцевитового проявления, С. Урал**

№ пробы	Содержания NH ₄ , ppm	Примечания
Кварц-мусковит-хлоритовые сланцы		
0001	9-12	Призальбандовый участок близ трещины с царегородцевитовой минерализацией
3/08	122	Канавка, 12 м от основного участка минерализации
2000/26	67	Приконтактный участок с кварцитами
2000/20	180	Приконтактный участок с кварцитами
2000/13	38	Кварц-мусковит-хлоритовый сланец
2000/27	37	Кварц-мусковит-хлоритовый сланец
2000/31	96	Кварц-мусковит-хлоритовый сланец
2000/18	49	Кварц-мусковит-хлоритовый сланец
2000/23	50	Кварц-мусковит-хлоритовый сланец
2000/03	35	Кварц-мусковит-хлоритовый сланец
2000/08	266	Кварц-мусковит-хлоритовый сланец
Амфиболит		
2000/06	27	Приконтактный участок со сланцами
Минералы		
0002	8	Фторapatит. Фрагмент кристалла из трещины с царегородцевитом
2000/31'	160	Мусковит из пробы 2000/31

Породы, обогащенные аммонием, распространены в Японии [7]. Это роговики, амфиболиты, гнейсы, граниты, гранодиориты. Исследования показали, что главным минералом-носителем аммония в этих породах являются слюды. Так, в биотитах из различных пород (как изверженных, так и метаморфических) пояса Руоке содержания аммония колеблются от 5 до 534 ppm NH₄ [7]. В мусковитах западной Японии содержания аммония достигают 1.77 % (NH₄)₂O [8] вплоть до образования аммониевого аналога мусковита — тобелита, с содержанием (NH₄)₂O 3.85 %. Этот факт вызвал к необходимости проверки слюд на наличие аммонийного либо ТМА радикала, а так же других минералов — возможных потенциальных носителей этих группировок. К таковым, в первую очередь, относятся полевые

шпаты и цеолиты [5, 6]. Так, мусковит, выделенный из пробы 2000/31 показал в 1.7 раз большее содержание аммония, чем в породе. Следовало бы ожидать больших содержаний аммония в мусковите, однако сложный процесс выделения монофракций, связанный с крайне малым размером зерен минерала (0.1—0.2 мм), а так же тесное срастание с шамозитом не позволили получить чистую монофракцию, что, по всей видимости, привело к занижению результатов анализа. Наличие аммонийного иона в мусковите подтверждено данными ИК-спектроскопии. Другие породообразующие минералы так же были проверены на наличие ТМА и аммонийной группировок методами ИК- и КР-спектроскопии, но они обнаружены не были. Таким образом, наиболее вероятным источником азота для образования царегородцевита явились аммонийсодержащие мусковиты. Это косвенно подтверждается зафиксированным нами пониженным содержанием азота в приконтактовой части трещины, несущей царегородцевитовую минерализацию.

Авторы благодарят Н. В. Чуканова за съемку ИК-спектров, С. С. Букалова за получение КР-спектров и А. Иванова за участие в полевых работах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 98-05-79058 и № 00-05-79058).

Литература

1. Геология СССР. Архангельская, Вологодская области и Коми АССР. Геологическое описание. М., 1963. Т. 2, ч. 1.
2. Паутов Л. А., Карпенко В. Ю., Соколова Е. В., Игнатенко К. И. Царегородцевит $[N(CH_3)_4][Si_2(Si_{0.5}Al_{0.5})O_6]_2$ — новый минерал // Записки ВМО. 1993. Ч. 122. № 1. С. 128—135.
3. Соколова Е. В., Рыбаков В. Б., Паутов Л. А. Кристаллическая структура нового природного алюмосиликата тетраметиламмония $[N(CH_3)_4][Si_2(Si_{0.5}Al_{0.5})O_6]_2$ // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 4. С. 884—887.
4. Erd R. C., White E. D., Fahey J. J. and Lee D. E. Buddingtonite, an ammonium feldspar with zeolitic water // Am. Min. 1964. V. 49. № 7—8. P. 831—850.
5. Fleming P. D., Fawcett J. J. Upper stability of chlorite + quartz in the system $MgO-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ at 2 kbar water pressure // Am. Min. 1976. V. 61. P. 1175—1193.
6. Hori H., Nagashima K., Yamada M., Miyawaki R. and Marubashi T. Ammonooleucite, a new mineral from Tatarazawa, Fujioka, Japan // Am. Min. 1986. V. 71. P. 1022—1027.

7. *Ithiara Y., Honma H.* Ammonium in biotite from metamorphic and granitic rocks of Japan // *Geochimica et Cosmochim. Acta.* 1979. V. 43. P. 503—509.

8. *Yamamoto T., Nakahira M.* Ammonium ions in sericites // *Am. Min.* 1966. V. 51. № 11—12. P. 1775—1777.