

УДК 550.4:552.58+553.071(571.6)

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В УГЛЕРОДИСТЫХ КРЕМНЯХ ТРИАСА СИХОТЭ-АЛИНЯ

© 2009 г. Ю. Г. Волохин, А. А. Карабцов

Представлено академиком А.И. Ханчуком 09.06.2008 г.

Поступило 17.06.2008 г.

Осадочные углеродистые породы вызывают интерес как источники углеводородов нефтяных и газовых месторождений и накопители некоторых редких и благородных металлов. Внимание исследователей в основном привлекают протерозойские и палеозойские метаморфизованные терригенные толщи, содержащие благородные металлы в промышленных концентрациях и объемах [1–4 и др.]. В Сихотэ-Алине золото и платиноиды установлены в раннемеловых углеродистых метасоматитах и залегающих в метаморфизованных триасовых кремнях марганцевых породах [5, 6]. Выявление роли органического вещества и причин накопления металлов в таких толщах вызывает значительные затруднения. В связи с этим могут представлять интерес

неметаморфизованные триасовые углеродистые силициты Сихотэ-Алиня, в которых авторами была установлена благороднометалльная минерализация. Углеродистые силициты в раннемезозойских отложениях Сихотэ-Алиня впервые описаны в конце 1970-х годов [7], а до этого принимались геологами за обычные алевролиты и даже угли.

В Сихотэ-Алине углеродистые силициты сосредоточены вблизи подошвы триасовой кремневой формации, в позднеолёнокско-среднеанизийской пачке толщиной 4–20 м, названной фтанитовой [8]. Пачка сложена светло-серыми и зеленовато-серыми низкоуглеродистыми кремнями и глинистыми кремнями, чередующимися с черными фтанитами и глинистыми фтанитами. Слои фтанитов и гли-

Таблица 1. Средние содержания химических элементов в углеродистых силицитах, г/т (Au, Pt и Pd – мг/т)

Элемент	р. Горная	р. Огородная		г. Дальнегорск		руч. Широкая Падь		р. Корейская	СК
	ГФ (6)	Ф (24)	ГФ (40)	Ф (12)	ГФ (9)	Ф (5)	ГФ (3)	ГФ (7)	
Co	8	3	1	18	5.2	13	Н.д.	50	11
Ni	37	21	24	43	37	47	11	150	63
V	379	166	351	248	409	267	273	492	250
Cu	103	63	94	153	70	81	45	184	100
Zn	113	28	41	143	88	194	52	491	160
Pb	21	11	23	34	41	158	31	16	17
As	Н.д.	18	17	52	47	31	Н.д.	12	30
Sb	»	2	1.7	4.5	4.1	16.5	»	2.4	8.8
Ag	0.4	1.0	1.1	1.2	0.6	2.0	0.2	3.6	1.0
Au*	22	67	45	Н.д.	28	23	27	45	8.5
Pt*	2	26	1.3	»	1	1.2	2.4	4	
Pd*	5	1.5	<1	»	12	4.4	7.5	23	

Примечание. Порода: Ф – фтанит, ГФ – глинистый фтанит, СК – кларк в углеродистых силицитах [4]; в скобках – число анализов; н.д. – нет данных. Концентрации элементов, соответствующие сильным аномалиям, выделены жирным шрифтом. * – данные пробирно-атомно-абсорбционного анализа [7].

Таблица 2. Содержание Au, Pt и Pd в углеродистых силицитах разреза р. Огородная

№ пробы	Общее содержание в породе, мг/г			Количество в РОВ на 1 т породы, мг			В РОВ от общего содержания в породе, %		
	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd
Ог-2	17.6	11.1	5.1	13.2	7.8	2.5	75.0	70.3	49.0
Ог-13	10.9	16.7	5.9	8.0	13.4	1.8	73.4	80.2	30.5
Ог-18	52.6	5.2	4.9	47.0	3.1	2.2	89.4	59.6	44.9
Ог-24	12.4	12.1	3.4	9.2	6.3	0.4	74.2	52.1	11.8
Ог-28	15.6	12.8	4.7	8.9	7.7	Сл.	57.1	60.2	–
Ог-32	11.7	13.3	6.8	7.4	9.8	0.2	63.2	73.7	3.0
Ог-42	76.6	164.3	11.9	62.0	75.9	5.50	80.9	46.2	46.2
Ог-43	23.5	14.3	11.3	6.7	9.4	5.2	28.5	65.7	46.0
Ог-43а	33.0	185.6	4.7	22.0	40.0	3.30	66.7	21.6	51.6
Ог-44	15.6	90.5	6.4	4.0	43.9	3.00	25.7	48.5	46.9
Ог-45	27.6	39.3	1.6	17.0	22.1	1.60	61.6	56.2	100
Ог-50	44.0	65.1	3.2	33.0	50.9	2.80	75.0	78.2	87.5
Ог-51	38.2	168.2	3.1	23.0	144.6	1.50	60.0	86.0	48.4
Ог-51а	11.6	8.4	6.6	5.9	4.9	0.2	50.9	58.3	3.0
Ог-52	25.0	191.0	4.9	10.0	175.2	4.90	40.0	91.7	100
Ог-52а	14.4	8.5	6.5	8.9	5.4	0.8	61.8	63.5	12.3
Ог-53	13.8	65.9	4.9	2.0	32.1	4.90	14.5	48.7	100
Ог-54	49.8	87.5	4.5	33.0	64.3	3.10	66.3	73.5	68.9
Ог-55	198.8	38.5	9.9	170.0	22.7	5.90	85.5	59.0	59.6
Ог-56	75.4	35.3	2.6	64.0	22.5	2.60	84.9	63.7	100
Ог-57	30.6	47.1	290	17.0	36.1	95.4	55.6	76.7	32.9
Ог-58	61.6	73.5	9.7	47.0	43.7	4.10	76.3	59.5	42.3
Ог-59	12.0	149.4	5.2	–	84.8	1.80	0	56.8	34.6
Ог-60	49.8	38.9	49.9	38.0	26.9	49.9	76.3	69.2	100
Ог-61	36.0	389.6	19.3	25.0	348.6	11.9	69.5	89.5	61.7
Ог-61а	10.5	9.1	7.1	9.0	5.7	1.5	85.7	62.6	21.1
Ог-62	34.0	81.7	8.9	15.0	52.3	4.90	44.1	64.0	55.1
Ог-63	41.4	22.3	3.4	26.0	10.5	2.40	62.8	47.1	70.6
Ог-64	37.3	375.7	17.3	21.4	69.5	15.1	57.4	18.5	87.3
Ог-65	91.4	59.9	4.2	69.0	36.3	2.80	75.5	60.6	66.7
Среднее	39.1	82.7	17.6	27.4	49.2	8.1	70.1	59.5	45.9

Примечание. Результаты атомно-абсорбционного анализа с экстракцией благородных металлов в алкиланилине. Аналитики Ж.А. Щека, В.Ф. Занина, ДВГИ.

нистых фтанитов составляют 15–30%, местами до 50% объема пачки. Эти породы представляют радиоляриевые и спикулево-радиоляриевые кремни, обогащенные дисперсно-рассеянным в породе органическим веществом (РОВ). Содержание $C_{орг}$ варьирует в пределах 0.3–8.5 мас. %, составляя в среднем 1.06% во фтанитах и 2.26% – в глинистых фтанитах. Количество РОВ в среднеазиатских глинистых фтанитах, оцениваемое по содержанию $C_{орг}$, достигает 12 мас. % [8]. Содержание карбонатного углерода крайне незначительно (0–0.05%). Со-

держание общей серы находится в пределах 0.004–0.7% (среднее 0.14) при преобладании сульфидной формы (83% от содержания общей серы). Пористость во фтанитах и глинистых фтанитах местами достигает 7–10%. Большинство пор и трещин (80–90%) заполнено органическим веществом, кварцем, иллитом и минералами железа (гётитом и гидрогётитом).

Органическое вещество фтанитов метаморфизовано в различной степени. На площадях оро-

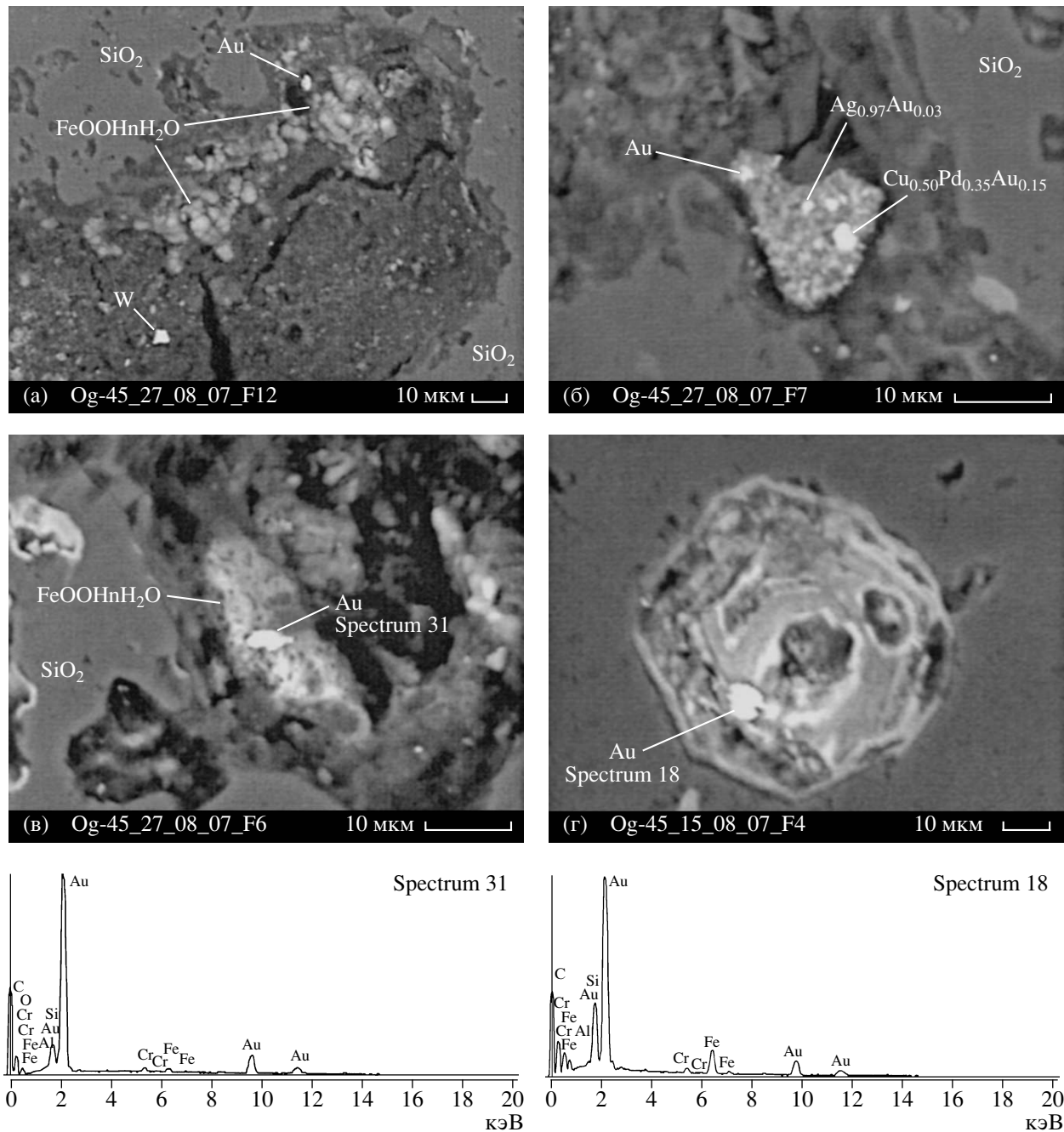


Рис. 1. Золото в углеродистых силицитах разреза р. Огородная. а – самородное золото и вольфрам в поре, заполненной углеродисто-глинисто-кварцевой массой и глобулярным гидрогётитом; б – частицы золота, золотистого серебра и золотисто-палладиевой меди в комочке гидроксидного железа (20×15 мкм) в трещине, заполненной кварцем и углеродистым веществом; в – золото в гидрогётите, выстилающем стенки поры, заполненной кремнисто-углеродистым веществом; г – выделение золота в диагенетическом пирите, частично замещенном ярозитом и гидроксидами железа.

говикования вблизи интрузий меловых гранитоидов – это тонкодисперсный графит. Но в большинстве изученных разрезов фтанитовой пачки РОВ пород представлено рентгеноаморфным керогеном и битумоидами [9]. Количество битумоидов в углеродистых силицитах составляет 0.0n–0.1n%, а в составе РОВ – 1.2–6.3% (редко до 27%). В хлороформенных битумоидах преобладают

масла и смолы (петролейно-эфирная фракция) и асфальтогеновые кислоты (спиртовая фракция). Содержание гуминовой фракции в породах варьирует от 0 до 0.28%. По данным УФ- и ИК-спектроскопии гуминовые вещества углеродистых силицитов характеризуются низкой степенью окисленности, содержат хиноны, метильные, метиленовые, эфирные группировки и органиче-

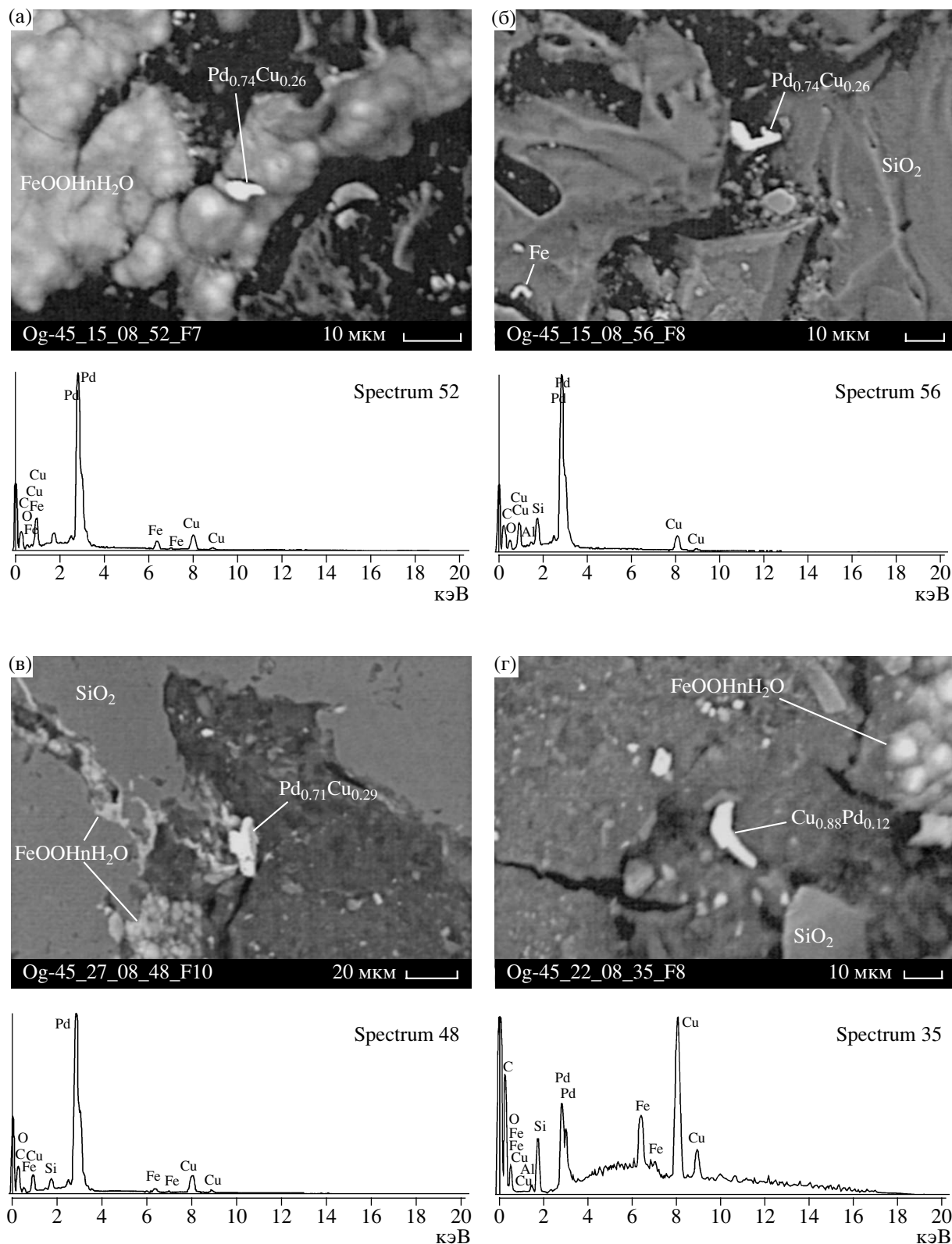


Рис. 2. Формы нахождения палладия в глинистых фтанитах из разреза р. Огородная. а – медистый палладий (Pd₃Cu) в глобулярном гидрогётите, выстилающем стенки поры; б – медистый палладий (Pd₃Cu) в углеродистом заполнении трещины; в – медистый палладий (Pd₇Cu₃) в углеродисто-кремнисто-гидрогётитовом заполнении поры; г – паллади-стая медь (Cu₉Pd) в углеродисто-глинисто-кварцевом заполнении поры.

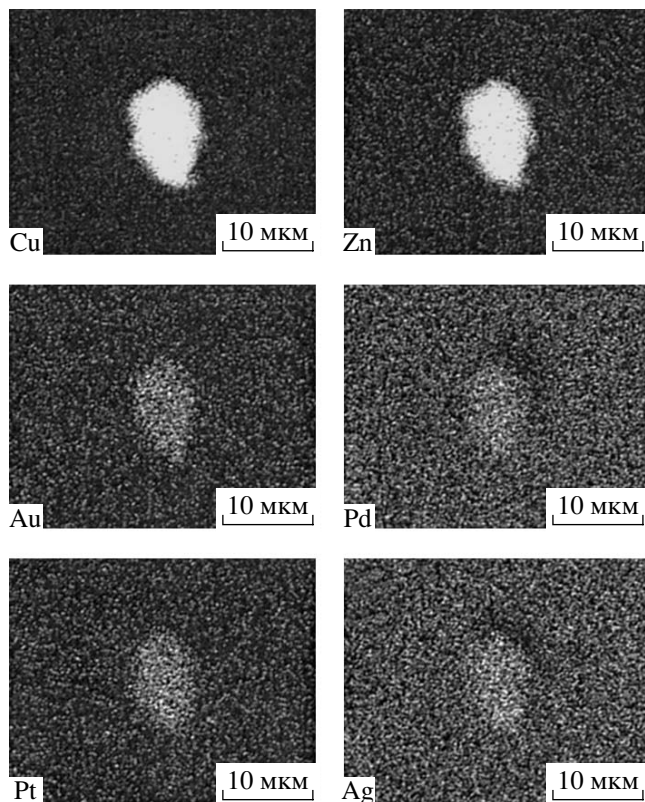


Рис. 3. Зерно интерметаллида Cu_5Zn_3 в глинистом фтанисте из разреза р. Огородная (вид в характеристическом излучении Cu, Zn, Au, Pt, Pd и Ag).

ские сульфиды (сульфоновые кислоты, тиофенолы и т.п.). Изотопный состав углерода фтанитов и глинистых фтанитов ($\delta^{13}\text{C} = -30.2...-27.3\text{‰}$ PDB) тождествен изотопному составу битумов и нефти. Состав РОВ свидетельствует в пользу морской сапропелевой природы органического вещества и степени его преобразования на стадии не выше середины мезокатагенеза в большинстве разрезов [9].

В углеродистых породах пачки среднее (табл. 1) и модальное (0.02–0.03 г/т) содержания золота существенно превышают его кларк в однотипных породах (по [4]). Содержание Au во фтанитах и глинистых фтанитах разреза р. Огородная (притока р. Уссури) значительно выше (мода 0.035 г/т), чем в других разрезах пачки, и достигает аномальных значений. Здесь золото установлено (методом ИСП-МС) в 50% углеродистых и 60% неуглеродистых слоев пачки. Среднее содержание Au в глинистых фтанитах этого разреза превышает в 4–5, а во фтанитах – в 8 раз кларк Au в “кремнистом литотипе черных сланцев” (табл. 1), что представляет, по Я.Э. Юдовичу и М.П. Кетрис [4], сильную аномалию. Содержания благородных металлов в углеродистых силицитах этого разреза достигают: Au 7.5 г/т (пробирный анализ) или

18 г/т (ИСП-МС); Pt и Pd 3.3 и 8.3 г/т соответственно (ИСП-МС). Повышенное содержание Au (до 0.68 г/т) также отмечается и в низкоуглеродистых силицитах фтанитовой пачки данного разреза. Атомно-абсорбционные определения, использующие экстракцию благородных металлов в алкиланилине, показали, что в среднем до 70% Au, 60% Pt и 46% Pd от их общего количества в углеродистых силицитах связано с РОВ (табл. 2). В РОВ углеродистых силицитов фтанитовой пачки основным концентратором железа и элементов-примесей (Cu, Ni, Zn, Pb, Co, W) являются битумоиды (асфальтены и асфальтогеновые кислоты), содержащие также до 40 г/т золота [9].

Изучением аншлифов углеродистых силицитов на микроанализаторе JXA-8100 установлены самородные формы Au, Ag и Pd. Размер кристаллов и кристаллических агрегатов золота и палладия достигает 20–26 мкм.

Благородные металлы (Au, Ag), другие самородные элементы (Cu, Pb, Ni, W, Se), а также интерметаллиды (Pd_3Cu , Pd_7Cu , CuAu , Cu_3Zn_2 , Cu_5Zn_3 , $(\text{Cu,Ni})_5\text{Zn}_4$, Ni_4Cd , никелистое железо) обнаружены в заполненных углеродисто-кремнистым веществом и гидроксидами железа (гидрогетитом) порах и прожилках породы (рис. 1, 2). Кроме того, золото установлено в замещенных гидроксидами железа и ярозитом кристаллах диагенетического пирита (рис. 1) и в интерметаллическом соединении Cu_5Zn_3 (рис. 3). По данным микроанализа содержание Au в природной латуни составляет 1.34%, Pt 1.77%. Характерно, что большая часть самородных элементов, интерметаллидов и сульфидов (галенит, сфалерит, халькопирит, аргентит, арсенопирит и др.) содержат металлы, также обогащающие фракции битумоидов в РОВ [9].

Таким образом, значительная часть золота и платиноидов в триасовых углеродистых силицитах связана с органической частью пород. РОВ пород, в котором благородные металлы могут находиться в металлоорганической, атомарной или коллоидной форме, служило источником как микроскопического самородного золота и палладия, так и золота и платиноидов в аутигенных сульфидах и интерметаллидах. Аномально высокие содержания Au в некоторых низкоуглеродистых породах фтанитовой пачки, вероятно, обязаны перераспределению металлов при катагенезе, его привнесу из смежных углеродистых слоев с битумоидными фракциями. Вторым источником золота является аутигенный пирит, в котором оно находится, по-видимому, в коллоидной или кластерной форме. Разложение пирита в гипергенезе и замещение его гидроксидами и сульфатами железа (ярозитом) также способствуют выделению Au в более крупные самородные частицы. Концентрация золота в породах фтанито-

вой пачки в некоторых разрезах достигает аномальных значений, приближающихся к промышленным концентрациям в россыпях. После тектонической переработки и метаморфизма подобные толщи могут служить источником золота жильных месторождений и россыпей благородных металлов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 04–05–65269).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буряк В.А. // Тихоокеан. геология. 2000. Т. 19. № 1. С. 118–129.
2. Лаверов Н.П., Прокофьев В.Ю., Дистлер В.В. и др. // ДАН. 2000. Т. 371. № 1. С. 88–92.
3. Немеров В.К., Спиридонов А.М., Развозжаева Э.А. и др. // Отеч. геология. 2005. № 3. С. 17–24.
4. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: Наука, 1994. 304 с.
5. Томсон И.Н., Полякова О.П., Алексеев В.Ю. и др. // Геология руд. месторождений. 2006. Т. 48. № 1. С. 86–88.
6. Казаченко В.Т., Мирошниченко Н.В. и др. // ДАН. 2006. Т. 407. № 4. С. 516–520.
7. Геохимия и петрохимия осадочных комплексов Дальнего Востока. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1980. С. 3–16, 76–99.
8. Волохин Ю.Г., Михайлик Е.В., Бурый Г.И. Триасовая кремневая формация Сихотэ-Алиня. Владивосток: Дальнаука, 2003. 252 с.
9. Волохин Ю.Г., Иванов В.В. // Литология и полезные ископаемые. 2007. № 4. С. 406–425.