

УДК 553.634: 550.4

Л.П.ПЛУСНИНА, Г.Г.ЛИХОЙДОВ

Первые данные о минерализации иода и брома в черносланцевых комплексах Дальнего Востока

С помощью электронного сканирующего микроскопа исследованы микроагрегаты субнанокристаллов иодаргирита AgI и иодобромита $Ag(I, Br)$ в ассоциации с самородным серебром, акантитом Ag_2S и кераргиритом $AgCl$. Такой состав свидетельствует о кристаллизации галогенидов Ag из гидротермального флюида. В пирите, арсениопирите, скородите и самородном серебре установлено наличие примеси Br (до 3,2 % ат.), что включает возможность изоморфного замещения и объясняется с позиций явления эндокрипсии (по В.Л.Тausону). Анализ содержания I и Br в метаморфических породах позволяет оценить осадочный или магматический генезис протолита благодаря ярко выраженной тенденции накопления I и Br в морских осадках.

Ключевые слова: черные сланцы, иод, бром, минерализация, геохимия.

The first data about iodine and bromine mineralization in the black shales of the Far East. L.P.PLYUSNINA, G.G.LIKHOIDOV (Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok).

Microaggregates of subnanocrystals of iodargirite – AgI and iodobromite – $Ag(I, Br)$ with native silver, acantite – Ag_2S , cerargyrite – $AgCl$ were detected by scanning electronic microscope. This mineral assemblage indicates crystallization of silver halides from hydrothermal fluid.

Besides, Br admixture up to 3.2 at.% was measured in pyrite, arsenopyrite, scorodite and native silver. Br admixture in ore minerals excepts isomorphic substitution and accounts for an endocryptic process (after V.L.Tauson). Analysis of I and Br content in metamorphic rocks allows evaluating sedimentary or magmatic genesis of a protolite owing to the well-defined tendency of I and Br to accumulate in marine sediments.

Key words: black shales, iodine, bromine, mineralization, geochemistry.

Геохимия иода и брома в черных сланцах изучена слабо, лишь краткие сведения приведены в работах [8, 9]. Учитывая, что содержание иода в морских осадках составляет 4,47 г/т, известняках – 0,842, магматических породах – 0,06 г/т [11], можно полагать, что иод, как и другие галогены, легко выщелачивается в ходе диагенеза и иных, более высокотемпературных процессов. Почти полностью отсутствуют сведения о характере минерализации иода и брома. Известно лишь небольшое количество слаборастворимых в водной среде галогенидов – иодидов, бромидов серебра и меди, встречающихся в природе исключительно редко [2].

Распределение иода в земной коре тесно связано с биогенной миграцией и органическим веществом. Талассофильность и биофильность I определяют возможность его накопления в черных сланцах. Средний кларк иода в земной коре составляет 0,4 г/т [1]. Согласно тому же источнику кларк Br , который является более сильным окислителем, чем I , и может вытеснять его, составляет 2,1 г/т (в глинах и сланцах – до 6 г/т). Первоисточником брома является морская вода, его содержание в подземных пластовых водах достигает

*ПЛУСНИНА Лаура Павловна – доктор геолого-минералогических наук, заведующая лабораторией, ЛИХОЙДОВ Георгий Георгиевич – кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: makarovo38@mail.ru

2,0 кг/м³. Уникальные по составу подземные рассолы, в которых содержание Br достигает 6,7 кг/м³, обнаружены в Иркутской области и Якутии [2].

Бром и иод – рассеянные элементы, обладающие высокой подвижностью и легко мигрирующие в земной коре и подземных водах. Так, при изучении геохимии иода на угольных месторождениях Китая установлено, что процессы углефикации торфа ведут к потере до 90–95% иода [12]. Источником I и Br в гидротермальных флюидах наряду с выщелачиванием из осадочных пород может быть циркуляция морских и вадозовых вод по трещинам вмещающих пород [10]. В связи с этим все проявления минеральных форм I и Br представляют особый интерес для геологов.

При изучении черносланцевых комплексов на севере Ханкайского террейна (Приморье) и золоторудных месторождениях Наталка и Дегдекан (Магаданская область) впервые установлены иодиды и иодобромиды серебра, присутствующие в сростках с самородным серебром. Цель данной статьи – описание этих форм галогенов и обсуждение возможности получения полезной генетической информации.

В 2003 г. в ходе изучения благороднометалльной минерализации Наталкинского золоторудного месторождения при анализе твердой навески углеродсодержащих метасоматитов впервые использована ионная масс-спектрометрия, метод тлеющего разряда [3, 4]. В чис-

Таблица 1

Содержание некоторых металлов (г/г) в углеродсодержащих рудных метасоматитах Наталкинского месторождения (Магаданская область)

Металл	Образец	
	1111 / 1111с	1113 / 1113с
Pb	2000 / 2000	600 / 1000
Hg	400 / 100	100 / 100
Au	29 / 4300	340 / 6000
Pt	0,28 / 0,85	0,38 / 1,98
La	100 / 100	30 / 100
Ba	800 / 100	25 / 20
I	1000 / 700	400 / 600
Ag	1500 / 1500	700 / 1000

Примечание. В числителе – брекчиевидная кварц-арсенипирит-пиритовая жила, в знаменателе – сульфидная фракция тех же образцов (ионная масс-спектрометрия методом тлеющего разряда, аналитик Г.Г.Сихарулидзе).

ле интересующих нас рудных элементов выявили также заметное содержание иода (табл. 1). Анализ этого обстоятельства позволил установить прямую корреляцию между концентрациями серебра и иода, что предполагает присутствие в черных сланцах иодаргирита (AgI).

Это предположение подтвердилось при использовании сканирующей электронной микроскопии для анализа черных сланцев митрофановской свиты Ханкайского террейна [7]. В образце черного сланца, отобранного З.Г.Бадреддиновым вблизи деревни Тургенево, П.П.Сафроновым обнаружены микроагрегаты субнанокристаллов иодаргирита, иодобромита Ag (I, Br), акантита Ag₂S и кераргирита AgCl в самородном серебре (см. рисунок, табл. 2). Обращает на себя внимание высокое

Таблица 2

Содержание ряда компонентов (% ат.) в серебросодержащих минералах черных сланцев митрофановской свиты Ханкайского террейна (Приморский край)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8
Ag	92,02	90,11	82,91	67,32	48,80	62,83	49,59	53,72
I	5,04	4,84	10,65	25,13	39,88	14,73	50,40	46,28
Cl	1,09	3,79	4,51	2,14	6,17	2,79	–	–
Br	–	–	–	–	–	14,03	–	–
S	1,85	0,57	1,12	–	5,15	0,54	–	–
Hg	–	0,68	0,81	2,55	–	2,56	–	–
U	–	–	–	2,86	–	2,53	–	–

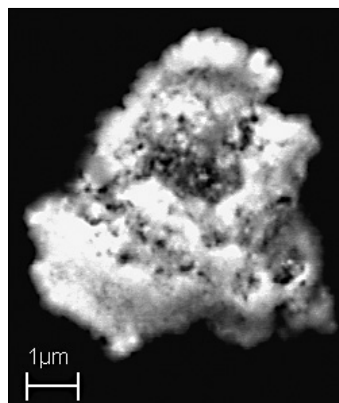
Примечание. 1–4 – микровключения иодаргирита (AgI), акантита (AgS) и кераргирита (AgCl) в агрегате самородного серебра; микроагрегаты: 5 – иодаргирита, акантита и кераргирита; 6 – иодобромита Ag(I, Br) и акантита; 7, 8 – иодаргирита. Прочерк – компонент не обнаружен. Анализ выполнен П.П.Сафроновым на сканирующем электронном микроскопе EVO=50XVP.

содержание летучих компонентов (серы, хлора, иода), свидетельствующее о кристаллизации серебросодержащих фаз из гидротермального флюида. Гидротермальные растворы, циркулирующие вдоль трещин во вмещающих осадочных породах морского происхождения, могут выносить иод и осаждать его в составе рудоносных метасоматитов [10]. Столь пестрый состав фаз в пределах одного микроагрегата (сечением ~1 мкм) говорит о высокой скорости осаждения из флюида путем формирования многочисленных центров кристаллизации, что обусловило неоднородность состава и наноразмерную форму отдельных выделений (см. рисунок). Присутствие Cl, I и Br свидетельствует об относительно высоком окислительном потенциале рудоносной системы.

В рудоносных метасоматитах месторождения Дегдекан (Магаданская область) с помощью электронной микроскопии установлена примесь Br в зернах пирита, арсенопирита, скородита и самородного серебра при отсутствии в них микропримеси I (табл. 3). Последнее могло быть обусловлено более высокой подвижностью

I и переходом его в водорастворимую форму в процессе катагенеза. Бром в этих рудах не образует самостоятельных фаз, по-видимому, в силу низкого химического потенциала Br в растворах. Появление примеси Br в рудных минералах можно объяснить с позиций эндокриптии – рассеяния элемента-примеси, не способного образовать в подобных условиях собственную фазу в структуре минерала-хозяина [5]. В таких случаях вхождение элемента-примеси обусловлено наличием дефектов в структуре минерала и не связано с явлениями изоморфизма. Понятие эндокриптии, введенное В.Л.Таусоном, в отличие от традиционных представлений об изоморфных смесях лежит в области представлений о геохимии твердого тела структурно-несовершенных кристаллов [6]. Несмотря на то что понятие «эндокриптия» используется крайне редко, оно, с нашей точки зрения, оптимально при обсуждении наличия примеси галогенов в составе некоторых рудных фаз.

В процессе изучения геохимии I на угольных месторождениях Китая, испытавших метаморфизм различной степени, получен важный вывод о том, что иод, содержащийся в антрацитах в количествах, превышающих его концентрацию в бурых углях и лигните, имеет не только органическую, но и халькофильную природу [12]. Это положение совпадает с приведенными выше данными о гидротермальной минерализации иода и брома в черносланцевых комплексах Дальнего Востока. Для углеродсодержащих рудных



Микроагрегат субнанокристаллов иодаргирита, иодобромита, акантита и кераргирита в самородном серебре (табл. 3), вскрытый на сколе черного сланца митрофановской свиты (изображение в отраженных электронах получено П.П.Сафроновым на сканирующем электронном микроскопе EVO-50XVP)

Таблица 3

Содержание примеси брома (% ат.) в рудах месторождения Дегдекан (Магаданская область)

Элемент	Пирит	Арсенопирит	Скородит	Самородное серебро
Fe	31,89	35,22	14,92	5,54
S	67,11	32,77	0,48	–
As	–	28,79	21,08	–
Br	0,77	3,22	1,69	1,1
Ag	–	–	–	93,36
O	–	–	57,77	–

Примечание. Прочерк – компонент не обнаружен. Анализ выполнен Н.Н.Баринным на сканирующем электронном микроскопе EVO-50-XVP.

метасоматитов показана возможность вхождения I и Br в рудные минералы как в виде самостоятельных фаз иодидов и бромидов, так и в виде бесструктурных примесей. При этом просматривается прямая корреляция между содержанием серебра и иода.

Таким образом, получены первые сведения о поведении I и Br в черносланцевых комплексах Дальнего Востока. Содержание этих галогенов в горных породах оценивается крайне редко в связи с трудностями анализа. В этом плане наиболее перспективны методы неразрушающего анализа вещества в твердом состоянии, такие как ионная масс-спектрометрия, сканирующая электронная микроскопия и др. Анализ содержания I и Br в горных породах позволяет уточнить особенности генезиса протолита терригенных и, особенно, метаморфических пород, учитывая, что кларк I и Br в морских осадках более чем на два порядка превосходит их содержание в магматических породах [11]. Кроме того, сведения о концентрации иода и брома дают информацию о физико-химических условиях формирования пород и руд. Поскольку Br более активный окислитель, чем I, величина отношения I/Br может служить показателем окислительного потенциала в условиях той или иной геологической среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антипов М.А., Бондаренко С.С., Стрепетов В.П., Каспаров С.М. Бром и иод. М.: Геоинформмарк, 1998. 30 с.
2. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений. М.: Химия, 1995. 431 с.
3. Плюснина Л.П., Ханчук А.И., Гончаров В.И. и др. Золото, платина и палладий в рудах Наталкинского месторождения // ДАН. 2003. Т. 391, № 3. С. 383–387.
4. Сихарулидзе Г.Г. Ионный источник с полым катодом для элементного анализа твердых тел // Масс-спектрометрия. 2004. Т. 1. С. 21–30.
5. Таусон В.Л. Эндокриптия: современное содержание понятия и методы исследования // Геохимия. 1999. № 6. С. 665–668.
6. Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997. 500 с.
7. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И. Углеродизация и геохимическая специализация графитоносных пород северной части Ханкайского террейна, Приморье // Геохимия. 2010. № 2. С. 115–125.
8. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия бора и галогенов в черных сланцах. Сыктывкар: Геонаука, 1991. 43 с.
9. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия черных сланцев. Сыктывкар: Геонаука, 1997. 212 с.
10. Campbell A.C., Edmond J.M. Halide systematics of submarine hydrothermal vents // Nature. 1989. Vol. 342. P. 168–170.
11. Muramatsu Y., Wedepohl K.H. The distribution of iodine in the Earth's crust // Chemical Geology. 1998. Vol. 147. P. 201–216.
12. Wu D., Haiwen D., Baoshan Zh., Wuyi W. Iodine in Chinese coals and its geochemistry during coalification // Appl. Geochem. 2008. Vol. 23. P. 2082–2090.