

УДК 552.55+550.4+551.761] (571.6)

ГЕОХИМИЯ И МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ УГЛЕРОДИСТЫХ СИЛИЦИТОВ ТРИАСА СИХОТЭ-АЛИНЯ

© 2007 г. Ю. Г. Волохин, В. В. Иванов

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН
690022 Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159;
E-mail: yvolokhin@mail.ru

Поступила в редакцию 13.06.2006 г.

В триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня углеродистые силициты залегают в позднеоленекско-среднеанзиской пачке (4–20 м) переслаивания кремней и глинистых кремней (“фтанитовой пачке”) вблизи основания разреза формации. Они представлены радиоляриевыми и спикулево-радиоляриевыми кремнями и глинистыми кремнями, содержащими до 8.5% $C_{орг}$ и претерпевшими в большинстве разрезов структурные и вещественные преобразования на стадии мезокатагенеза. Их органическое вещество (первично морской сапропелевой природы) характеризуется низкой степенью окисленности, содержит хиноны, метильные, метиленовые и эфирные группировки. Количество нейтральных битумоидов в породах широко варьирует. Изотопный состав углерода фтанитов и глинистых фтанитов ($\delta^{13}C = -27.3 \dots -30.2\%$) тождественен изотопному составу многих битумов и нефтей палеозоя и мезозоя. В сравнении с другими мезозойскими осадочными породами Сихотэ-Алиня углеродистые силициты обогащены V, B, Mo, Ni, Cu и Ag. В породах фтанитовой пачки в разрезах рек Горной, Хор и в окрестностях г. Хабаровска установлены аномально высокие содержания Ва. Модальное значение содержания Au во фтанитах и глинистых фтанитах в 3–4 раза превышает его кларк в углеродистых силицитах, достигая в некоторых разрезах (р. Огородная) аномальных значений. Углеродистые силициты этого разреза также характеризуются повышенным содержанием платины. Положительная корреляция Au и $C_{орг}$ фиксируется в глинистых фтанитах разреза р. Огородной, содержащих более 0.5% $C_{орг}$. В органических фракциях Au и Ag концентрируются в спиртовых и спиртобензольных битумоидах, асфальтогеновых кислотах и асфальтенах. Миграция битумоидов из высокоуглеродистых глинистых фтанитов в порово-трещинное пространство слоев кремней и фтанитов приводила к локальному обогащению этими металлами и низкоуглеродистых слоев пачки.

Под “черными сланцами” понимают осадочные породы различной природы и состава (песчано-алевритовые, глинистые, кремнистые, карбонатные или смешанные) с повышенным содержанием (более 1% $C_{орг}$) углеродистого вещества. Они представляют интерес в качестве источников углеводородов (нефтематеринских пород) и концентраторов некоторых металлов (V, U, Re, Mo, Pb, Zn, Cu, Ni). Последние содержатся в углеродистых породах в количествах, превышающих кларки элементов в однотипных низкоуглеродистых образованиях, и местами достигают значительных и даже рудных концентраций [Анкинович, Анкинович, 1968; Петров, 1976; Поплавко и др., 1974, 1978; Холодов, 1973; Юдович, Кетрис, 1988; 1994; Coveney et al., 1987; Gorzhevskiy, 1987; Holland, 1979; Kesler et al., 1986; Lewan, Maynard, 1982; McKelvey et al., 1986; Sheldon, 1959]. Интерес к черносланцевым формациям возрос и в связи с открытием в них крупных месторождений золота и платины [Арифуров, 2005; Буряк, 1987, 2000; Вуд, Попов, 2006; Гурская и др., 1999; Ермолаев, Созинов, 1986; Ермолаев и др., 1999; Ковалев,

Мичурин, 2005; Коробейников и др., 1999; Коробейников, 2002; Лаверов и др., 1997; Некрасов и др., 2001; Немеров и др., 2005; Плюснина, Кузьмина, 1999; Развозжаева и др., 2002; Сидоров, Томсон, 2000; Сидоров, Волков, 2001; Чернышов, 1999; Coveney, Pasava, 2005; Orberger et al., 2005; Zhang et al., 2005; Jiang et al., 2005 и др].

Обогащенность металлами углеродистых толщ обусловлена первичным концентрированием в них органического вещества (ОВ) и халькогенидов при седиментогенезе (ресурсная функция черных сланцев) и вторичным их накоплением на окислительно-восстановительном геохимическом барьере, создаваемом углеродистым веществом на путях фильтрации металлоносных растворов [Юдович, Кетрис, 1994; Ковалев, Мичурин, 2005; Лаверов и др., 2000; Немеров и др., 2005]. В Сихотэ-Алине вынос металлов легкоподвижными фракциями битумоидов из подстилающих углеродистых толщ и их перераспределение могли способствовать возникновению марганцевого, бериллиевого, золотого и другого оруденения в породах вышелегающих осадочно-вулканоген-

ных толщ (жильно-прожилкового, вкрапленного или иного морфогенетического типа) [Казаченко, Сапин, 1990; Казаченко и др., 2005; Зиньков и др., 1993; Иванов и др., 1997]. В тектонизированных раннемеловых черных сланцах Дальнегорского рудного района, типизированных как “углеродистые метасоматиты”, установлены повышенные содержания Au, Ag, Mo, Re, Bi, Zn, Ni и Co, находящихся в сульфидной, самородной, интерметаллической, карбидной и металлоорганической формах, что связывается с эндогенным выносом и мантийным происхождением углерода и металлов [Томсон и др., 1993, 2001, 2003, 2006].

Широко известные геохимические данные преимущественно характеризуют испытанные глубокие катагенетические и метаморфические изменения палеозойские и докембрийские углеродистые осадочные толщи, вмещающие месторождения благородных металлов. Относительно металлоносности мезозойских черносланцевых толщ отмечается дефицит данных [Юдович, Кетрис, 1994].

Выявленные впервые в триасе Сихотэ-Алиня [Михайлов, Волохин, 1980] углеродистые силициты оставались минералогически и геохимически слабо исследованными. Геохимия углеродистых и ассоциирующих с ними пород базировалась на определениях содержания породообразующих элементов методами “мокрой химии” и рентгенофлуоресцентного анализа. Распределение Sn, Ni, Co, Pb, Zn, Cu, Cr, V, Mo, B, Ga и Ag устанавливалось с помощью эмиссионного спектрального анализа [Волохин, 1985, 1988]. В последние годы появилась возможность увеличить точность результатов и расширить круг определяемых химических элементов за счет привлечения новых аппаратных методов анализа. Получены также первые данные о составе рассеянного органического вещества (РОВ) рассматриваемых пород [Volokhin et al., 2005]. Установлено почти повсеместное распространение углеродистых силицитов в триасе Сихотэ-Алинской складчатой области (рис. 1) и уточнен возраст содержащего их горизонта [Волохин и др., 1990, 2000, 2003 и др.]. Цель представленной работы – охарактеризовать геологическое положение, строение, вещественный состав и металлоносность выявленного горизонта углеродистых силицитов по совокупности накопленных к настоящему времени данных.

ФАЦИАЛЬНАЯ ПРИНАДЛЕЖНОСТЬ И СТРАТИГРАФИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ТРИАСОВЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ СИЛИЦИТОВ

Первичное строение триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня, реконструированное [Волохин и др., 2003] на основе стратиграфической корреляции разрезов показано на рис. 2.

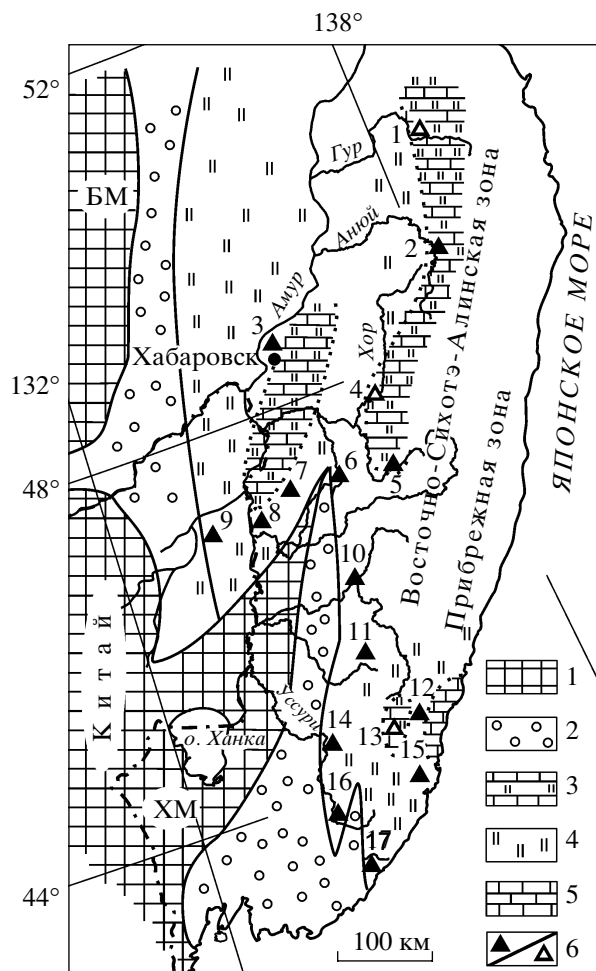


Рис. 1. Расположение разрезов триаса и выходов на поверхности “фтанитовой пачки” (на схеме распространения фаций триаса Сихотэ-Алиня).

1 – области размыва и формирования каолиновых кор выветривания (кристаллические массивы: БМ – Буреинский, ХМ – Ханкайский), 2 – терригенные шельфовые отложения триаса краевых прогибов; 3–5 – фации триасовой кремневой формации: 3 – карбонатно-кремневая, 4 – кремневая, 5 – известняковая рифовая; 6 – местоположение разрезов триаса и выходы (черные треугольники) “фтанитовой пачки”. Цифры на рисунке: 1 – р. Гур, 2 – р. Аюй, 3 – г. Хабаровск, 4 – р. Хор, 5 – р. Катэн, 6 – р. Матай, 7 – р. Бол. Улитка, 8 – г. Бикин, 9 – с. Шичанг (КНР), 10 – р. Дальняя, 11 – р. Горная, 12 – г. Дальнегорск, 13 – ключ Балаганный, 14 – р. Огородная, 15 – руч. Широкая Падь, 16 – с. Бреевка, 17 – р. Корейская.

Формация представляет из себя крупное полифациальное и полициклическое геологическое тело (макроциклит) регионального распространения, мощностью от первых десятков метров до 500 м, деформированное подводными оползнями, складчатостью и разрывными нарушениями в среднепозднеюрскую и раннемеловую эпохи. Она включает датированные конодонтами и радиоляриями отложения от верхнего подъяруса оленекского

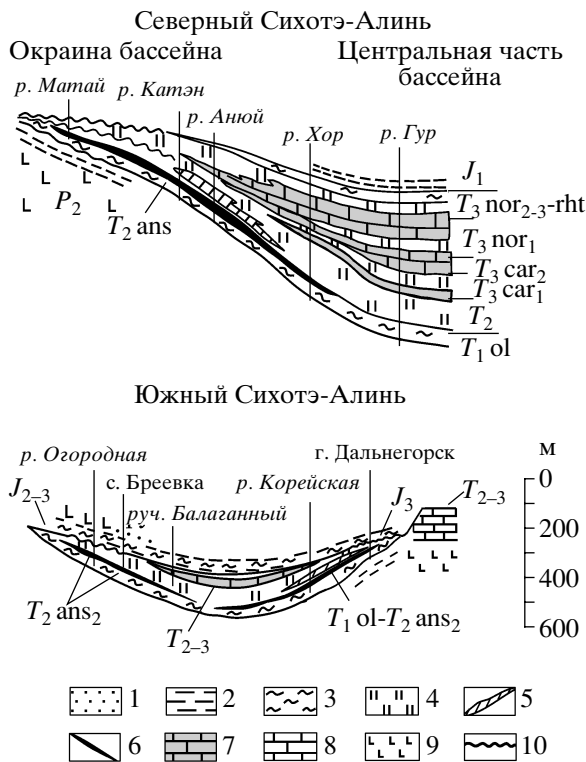


Рис. 2. Положение “фтанитовой пачки” в разрезе триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня [Волохин и др., 2003].

1 – песчаники; 2 – алевроаргиллиты; 3 – глинистые кремни; 4 – кремни; 5 – яшмы; 6 – углеродистые силициты; 7 – пелагические известняки; 8 – рифогенные известняки; 9 – базальты и их туфы; 10 – стратиграфический перерыв.

яруса до рэтского яруса включительно, являющиеся преимущественно планктоногенными кремневыми и карбонатными образованиями [Брагин, 1991, 2000; Бурый, 1989; Волохин и др., 1987, 1990, 2000, 2003].

Углеродистые силициты (фтаниты и глинистые фтаниты) в разрезе формации приурочены главным образом к кремневой фации, но встречаются и в краевых частях карбонатно-кремневой, более пелагической фации (см. рис. 1). Слои с максимальным содержанием РОВ сосредоточены вблизи подошвы формации (см. рис. 2), где они образуют пачку (толщиной 4–20 м), названную “фтанитовой” [Волохин и др., 2003]. Она представлена переслаиванием светло-серых и зеленовато-серых низкоуглеродистых и черных углеродистых кремней и глинистых кремней. На слой (1–30 см) углеродистых силицитов приходится 15–30%, местами до 50% объема пачки. Фтанитовая пачка характеризуется примерно равным соотношением силицитов и глинистых силицитов. Она залегает на зеленовато-серых глинистых кремнях и кремневых аргиллитах и перекрывается толщей плитчатых кремней. Нижняя и верхняя

границы фтанитовой пачки диахронны. Возраст пачки варьирует от позднеолеокско-среднеанизийского в разрезах г. Дальнегорска и г. Хабаровска (конодонтовые зоны *Neospathodus homeri* – *N. kockeli*), до средне-позднеанизийского (зона *N. kockeli* и низы зоны *Paragondolella excelsa*) в большинстве остальных разрезов [Бурый, 1989; Волохин и др., 2003].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Минеральный состав пород изучался с помощью оптической микроскопии прозрачных шлифов, электронно-зондового анализа минеральных фаз в аншлифах, электронно-микроскопического и рентгендифрактометрического исследования выделенной глинистой фракции. Породообразующие элементы определялись методами “мокрой химии”, рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре VRA-30 фирмы Carl Zeiss Йена. Микроэлементы в породах определялись с использованием рентгеновского спектрофотометра “S4 Pioneer” фирмы BRUKER, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), на спектрометре “Plasmaquant 110” фирмы Analytik Jena, и масс-спектрометрической ионно-плазменной спектроскопией (ИСП-МС) на масс-спектрометре 7500 с фирмы Agilent Technologies Inc. Золото, платина и палладий определены методами ИСП-МС и атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с пламенной и электротермической атомизацией на атомно-абсорбционном спектрофотометре AA-6200 фирмы SHIMADZU. При этом проводилось предварительное концентрирование благородных металлов методами химической экстракции или пробирной плавки.

Содержание органического углерода ($C_{орг}$) в породах определялось газометрическим методом по методике И.В. Китаева и Ф.Р. Лихта [1971]. При изучении состава РОВ применен стандартный битуминологический анализ [Корчагина, Четверикова, 1976]. Породы измельчались до фракции 0.25–0.5 мм. В аппарате Сокслета из них последовательно извлекались свободные битумоиды: растворимые в хлороформе (ХБА) и спиртобензоле (ДСББА 1:2) и связанные спиртобензольные битумоиды (ДСББС), извлекаемые после разрушения карбонатов и солеобразных битуминозных компонентов раствором 10% HCl. Гуминовые вещества экстрагировались из породы 0.1 N раствором NaOH. Комплекс веществ, оставшийся после двукратной обработки дебитуминизированной породы концентрированными кислотами (HF и HCl) и отделения аксессуарных минералов, составил нерастворимый остаток (НО). Содержание металлов в органических фракциях устанавливалось приближенно-количественным спектральным и атомно-абсорбционным метода-

ми. Групповой состав хлороформенных битумоидов оценивался по методу Маркусона–Саханова [Корчагина, Четверикова, 1976].

Также, в Тихоокеанском институте биоорганической химии (ТИБОХ ДВО РАН) из 10 проб углеродистых силицитов в щадящих условиях проведена непосредственная водно-щелочная экстракция органических веществ. Навеску (1 г) во флаконе (10 мл) заливали 2 мл 0.1 N раствором NaOH, плотно закрывали пробкой и встряхивали в течение 3-х суток при комнатной температуре. Супернатант аккуратно отделяли, а осадок трижды промывали водой с последующим центрифугированием. Супернатанты объединяли (общий объем 8 мл), разливали по 2 мл и лиофилизовали. Выход растворенного вещества определяли взвешиванием. УФ-спектры водно-щелочных экстрактов регистрировали на УФ-спектрометре Cecil CE 7200 (Cambridge, Англия). ИК-спектры проб углеродистых пород и их водно-щелочных экстрактов в KBr регистрировали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Vektor-22 (BRUKER, ФРГ).

КОМПОНЕНТНЫЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ СИЛИЦИТОВ

В составе углеродистых силицитов преобладают аутигенный кремнезем в виде кварца и халцедона фоссилизированных скелетов и скелетных фрагментов радиолярий, спикул губок и цемента пород, глинистые минералы и дисперсно рассеянное в породе углеродистое вещество. Присутствует также кластогенная примесь зерен кварца, полевых шпатов, редко базальтоидов, кремней, фтанитов и алевроаргиллитов.

В глинистой фракции доминирует диоктаэдрический иллит ($b = 9.04 \text{ \AA}$) политапа $2M_1$ при подчиненном количестве иллита политапа $1M$ [Волохин, 1980; 1985]. В светло-серых глинистых кремнях, ассоциирующих с углеродистыми породами фтанитовой пачки, иллит также является единственным глинистым минералом.

Среди аутигенных сульфидов преобладает пирит. Встречаются пирротин, мышьяковистый пирит, арсенопирит, халькопирит, галенит, сфалерит, пентландит, реже, аргентит и самородное серебро. В нерастворимом (в HF) остатке проб из разрезов р. Корейской, Анюй и с. Бреевка установлены единичные тонкие (0.01–0.005 мм) пластинки золота. В углеродистых силицитах карьера Дальнегорского боросиликатного месторождения в заметном количестве присутствуют вторичные минералы меди – халькозин, борнит, азурит и малахит.

Углеродистое вещество фтанитов и глинистых фтанитов метаморфизовано в различной степени. В участках ороговикования вблизи интрузий меловых гранитоидов (р. Широкая Падь) – это

тонкодисперсный графит [Казаченко, Сапин, 1990]. Но в большинстве мест, вне зон контактового метаморфизма, углеродистое вещество представлено рентгеноаморфным керогеном и битумоидами (табл. 1). Оцениваемое по содержанию $C_{орг}$ количество РОВ в среднеазиатских глинистых фтанитах достигает 12 мас. % (разрез р. Корейской).

В составе РОВ преобладает нерастворимый в низкокипящих органических растворителях кероген (НО), количество которого (см. табл. 1), по-видимому, завышено из-за невозможности полной очистки от тонкодисперсных фаз сульфидов [Мартихаева, 2000], а также трудно растворимых в HCl и HF оксидов, силикатов (рутил, циркон) и самородных элементов. Количество нейтральных и кислых битумоидов в углеродистых кремнях составляет 0,0п–0,п%, а в составе РОВ – 1.2–6.3% (редко до 27%), что, по-видимому, является их заниженной оценкой. Количество хлороформенного битумоида (ХБА) в углеродистых силицитах широко варьирует, но чаще укладывается в пределы 0.015–0.044%, что позволяет их считать породами со средним содержанием нейтральных битумоидов (по классификации Н.Б. Вассоевича [1973]) (см. табл. 1). В групповом составе битумоидов (табл. 2) преобладают масла и смолы (петролейно-эфирная фракция) и асфальтогеновые кислоты (спиртовая фракция). В окрестностях г. Дальнегорска наиболее низкое содержание ХБА и отношение ХБА/ДСББА установлено в углеродистых силицитах обнажения второй покровной пластины по р. Рудной (см. табл. 1), испытывавшие термальное воздействие силла базальтоидов мелового возраста [Баскина и др., 2004; Волохин и др., 2003]. Максимальное количество битумоидов (0.83 мас. %) установлено в слое глинистого фтанита ($C_{орг} = 7.4\%$) в обнажении кл. Больничного, вблизи Дальнегорского боросиликатного месторождения (см. табл. 2, проба Я-730). Суммарное количество масел и смол в этой пробе составляет 0.75% в породе и 90.6% в составе РОВ, что позволяет предполагать параавтохтонную природу битумоидов в этом фтанитовом слое. Коэффициент битуминозности углеродистых силицитов варьирует от 0.7 до 10, что находится в пределах значений, характерных также для верхнеюрских и нижнемеловых битуминозных аргиллитов Сихотэ-Алиня ($\beta_{ХБА} = 0.6–11.2$) [Медведева и др., 2003].

В УФ-спектрах водно-щелочных экстрактов РОВ присутствует слабое, но характерное поглощение при 270 нм (ароматические структуры) и 340–350 нм (хиноны), наблюдаемое и в стандартной натриевой соли гуминовой кислоты (ГК), выделенной из бурого угля Павловского месторождения (рис. 3). В ИК-спектрах (рис. 4) наблюдаются характеристичные полосы поглощения хиноидных ($1625–1690 \text{ см}^{-1}$), а также метильных ($–\text{CH}_3$) и мети-

Таблица 1. Содержание фракций РОВ в углеродистых силицитах “фтанитовой пачки”

| № пробы | Порода | C _{орг} , % | Фракция РОВ, % | | | | НО | β _{ХБА} | ХБА/ДСББА |
|--|--------|----------------------|----------------|-------|-------|-------|-----|------------------|-----------|
| | | | ХБА | ДСББА | ДСББС | ГК | | | |
| г. Хабаровск (Т ₁ о ₂ ?) | | | | | | | | | |
| X-70/78 | ГФ | 4.51 | 0.118 | 0.014 | 0.021 | 0.028 | 5.0 | 2.6 | 8.4 |
| X-73 | ГФ | 2.61 | 0.040 | 0.014 | 0.114 | 0.000 | 3.4 | 1.5 | 2.9 |
| р. Огородная (Т ₂ ап ₂) | | | | | | | | | |
| H-170д | ГФ | 0.90 | 0.030 | 0.003 | 0.036 | 0.044 | 4.7 | 3.3 | 10 |
| H-153д | ГФ | 2.11 | 0.030 | 0.010 | 0.036 | 0.043 | 5.8 | 1.4 | 3 |
| р. Рудная (Т ₁ о ₂ –Т ₂ ап ₂) | | | | | | | | | |
| P-50 | Ф | 0.18 | 0.018 | 0.047 | 0.014 | 0.081 | 1.1 | 10.0 | 0.4 |
| P-54 | ГФ | 0.34 | 0.008 | 0.083 | 0.028 | н.о. | 4.6 | 2.4 | 0.1 |
| P-56 | ГФ | 0.13 | 0.002 | 0.037 | 0.015 | 0.095 | 1.0 | 1.5 | 0.05 |
| P-102 | ГФ | 1.42 | 0.014 | 0.283 | 0.020 | 0.280 | 5.9 | 1.0 | 0.05 |
| г. Дальнегорск, Центральный карьер (Т ₂ ап) | | | | | | | | | |
| P-145 | Ф | 0.26 | 0.025 | 0.009 | 0.218 | н.о. | 0.7 | 9.6 | 2.8 |
| P-120 | ГФ | 5.85 | 0.041 | 0.016 | 0.016 | 0.024 | 6.3 | 0.7 | 2.6 |
| г. Дальнегорск, кл. Больничный (Т ₂ ап) | | | | | | | | | |
| P-263 | Ф | 0.72 | 0.006 | 0.002 | 0.013 | н.о. | 1.7 | 0.8 | 3.0 |

Примечание. ГФ – глинистый фтанит, Ф – фтанит, РОВ – рассеянное органическое вещество, C_{орг} – содержание органического углерода в породе. Битумоиды: ХБА – хлороформенные, ДСББА – дополнительно извлекаемые, спиртобензольные; ДСББС – связанные битумоиды, извлекаемые после растворения солей и карбонатных минералов 10% HCl; ГК – гуминовые кислоты; НО – нерастворимый остаток; н.о. – не определялось; β_{ХБА} – коэффициент битуминозности (β_{ХБА} = ХБА × 100/C_{орг}).

Таблица 2. Содержание фракций и групповой состав битумоидов в углеродистых силицитах Дальнегорского района

| № пробы | Порода | Содержание фракций в породе, г/кг | | | Соотношение битумоидов в РОВ, % | | |
|---------|--------|-----------------------------------|-------|-------|---------------------------------|------|------|
| | | ПЭ | СП | СПБ | М | АК | АСФ |
| P-50 | Ф | 0.049 | 0.033 | 0.014 | 51.2 | 34.0 | 14.8 |
| P-54 | ГФ | 0.018 | 0.023 | 0.005 | 38.1 | 50.6 | 11.4 |
| P-56 | ГФ | 0.028 | 0.021 | 0.010 | 47.3 | 35.1 | 17.6 |
| P-102 | ГФ | 0.011 | 0.049 | 0.029 | 12.0 | 55.4 | 32.6 |
| P-120 | ГФ | 0.030 | 0.027 | 0.007 | 47.3 | 42.0 | 10.6 |
| P-145 | Ф | 0.116 | 0.035 | 0.017 | 69.1 | 20.9 | 10.0 |
| Я-730 | ГФ | 3.158 | 0.383 | 0.391 | 90.6 (59.6)* | 4.6 | 4.7 |

Примечание. Экстрагированные фракции: ПЭ – петролейно-эфирная, СП – спиртовая, СПБ – спиртобензольная; групповой состав битумоидов: М – масла и петролейно-эфирные смолы, АК – асфальтогеновые кислоты, АСФ – асфальтены;

* содержание масляной (гексановой) фракции в мальте.

леновых (>CH₂) групп (2923–2928 см⁻¹). Полосы поглощения в других интервалах ИК-спектров подтверждают наличие ароматических, алифатических (или нафтеновых) структур: 3080–3100 см⁻¹ (ароматические СН), 1925–1930 см⁻¹, 1447–1460 и 1385 см⁻¹ (деформационные колебания –СН₃ и >СН₂) [Корчагина, Четверикова, 1976; Прикладная..., 1970; Галимов, Кодина, 1982]. Полоса поглощения при 834 см⁻¹, присутствующая на всех ИК-спектрограммах глинистых фтанитов, отме-

чена в спектрах гуминовых кислот углей при 1.4 замещении в ароматических кольцах [Barra, Juan, 1985]. Отличие органического вещества углеродистых силицитов от стандарта ГК состоит в его меньшей окисленности, что проявляется в отсутствии полосы поглощения карбоксильной группы (СОО⁻) при 1610–1550 см⁻¹ (см. рис. 4). Поглощение (у некоторых проб интенсивное) при 1117–1152 см⁻¹, свойственное колебаниям С–ОН связей эфирных группировок и спиртов, присутствует в

ИК-спектрах ОБ углеродистых силицитов и отсутствует на спектрограмме стандарта гумата натрия. Существенное отличие органического вещества фтанитов и глинистых фтанитов от стандарта ГК состоит в повышенном в них содержании углеводов (более интенсивные полосы поглощения в интервале $2923\text{--}2928\text{ см}^{-1}$). В ИК-спектрах ОБ углеродистых силицитов также присутствует интенсивная полоса поглощения при $2500\text{--}2700\text{ см}^{-1}$, которой нет у стандарта гумата натрия. Поглощение в этой части спектра, вероятно, связано с валентными колебаниями S–H тиофенолов, органических сульфидов или сульфоновых кислот [Беллами, 1963]. Полосы поглощения углеводородных групп ($>\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$) при $2922\text{--}2927\text{ см}^{-1}$ проявляются также и на ИК-спектрах некоторых проб самих углеродистых силицитов.

Указанные отличия от гуминового стандарта – повышенное содержание метильных и метиленовых групп, эфирных группировок, низкая степень окисленности ОБ – свидетельствуют в пользу преимущественно сапропелевой и автохтонной (морской) природы органического вещества углеродистых силицитов [Пентина, 1973; Корчагина, Четверикова, 1976]. Эмпирически установленные нижние пределы встречаемости фракций в РОВ по максимальным глубинам погружения пород составляет: для гуминовых кислот – 2.5 км, для гуминов – 3 км, для сапропелевых кислот – 1.8 км и для сапроинов – 2.3 км [Корчагина, Четверикова, 1976]. Сапропелевые кислоты обычно не сохраняются в породах, испытавших преобразование на стадии выше начального мезокатагенеза. С учетом других геологических и литологических наблюдений – структуры пород, пористости углеродистых силицитов, состава глинистой фракции [Волохин, 1980, 1985; Волохин и др., 2003] – можно допустить, что преобразование исследованных образцов пород происходило на стадии не выше среднего мезокатагенеза.

Изучение препаратов в сканирующем электронном микроскопе показало, что породы фтанитовой пачки могут служить порово-трещинными коллекторами. Некоторые поры, возможно, являются первичными, частично незаполненными полостями микрофоссилий. Вместе с тем, большая их часть имеет вторичное происхождение и представляет поры, возникшие после удаления битумоидов из межзернового пространства, а также при выщелачивании диагенетических кальцита и доломита. Пористость в отдельных слоях породы достигает 7–10%. Основные коллекторские свойства триасовых пород связаны с трещиноватостью, предопределенной хрупкостью слоев кремней и фтанитов. В этих слоях наблюдается сеть тонких (0.1–0.5 мм, редко до 2 мм) трещин, которые обычно не прослеживаются в смежных более глинистых слоях кремнистых

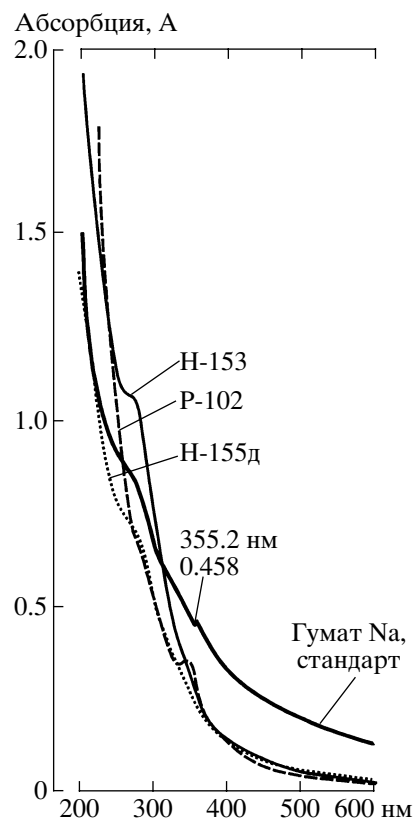


Рис. 3. УФ-спектры водно-щелочных экстрактов органического вещества углеродистых силицитов.

аргиллитов или битуминозных кремнистых аргиллитов. Большинство трещин (80–90%) заполнены углеродистым (битумоидным?) веществом.

РУДОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ АССОЦИАЦИИ В УГЛЕРОДИСТЫХ СИЛИЦИТАХ

Содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в обычных (серых, темно-серых и оливково-зеленых) кремнях триасовой формации составляет 0.01–0.34% [Волохин, 1985]. В углеродистых слоях “фтанитовой пачки” оно варьирует от 0.2 до 8.54%, при среднем значении во фтанитах – 1.06–1.09% и в глинистых фтанитах – 2.26–2.29% [Волохин, 1985]. Углеродистые силициты фтанитовой пачки практически не содержат карбонатного углерода ($\text{C}_{\text{карб}} < 0.05\%$). Содержание общей серы в них колеблется в пределах 0.004–0.7%, (среднее 0.14), при преобладании сульфидной формы (в среднем 83% от общей серы для разреза р. Огородной).

По сравнению с низкоуглеродистыми кремневыми породами Сихотэ-Алиня, но с таким же содержанием аутигенного кремнезема, углеродистые силициты отличаются повышенным содержанием V – в 2–3 раза, Mo и Ag – в 20–50 раз [Волохин, 1985, 1988]. Максимальные содержа-

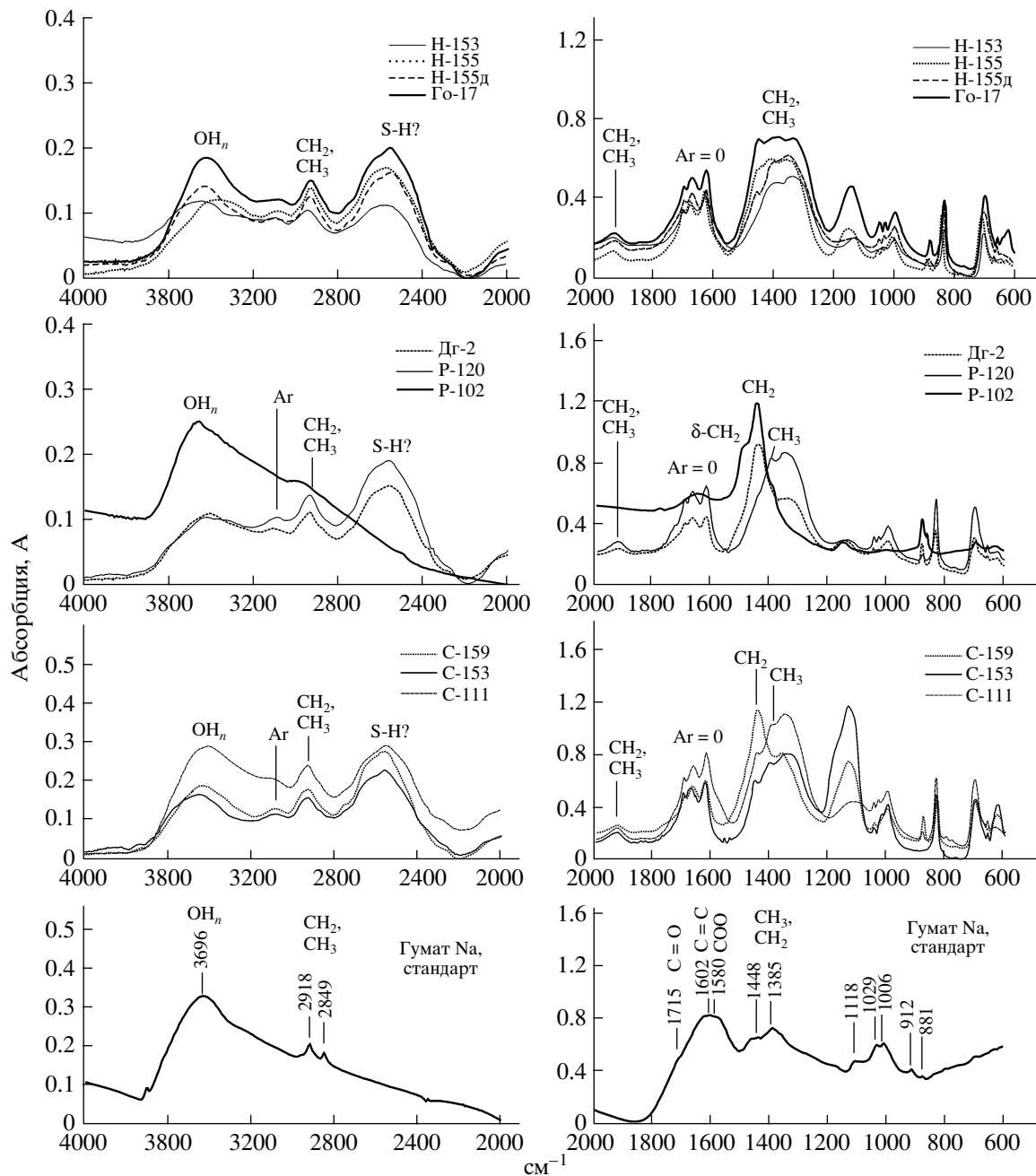


Рис. 4. ИК-спектры водно-щелочных экстрактов органического вещества углеродистых силицитов.

ния V отмечены в разрезе р. Корейской (810 г/т) и в разрезе г. Дальнегорска (1300 г/т). Региональные вариации содержания редких металлов в углеродистых породах фтанитовой пачки довольно значительны (табл. 3). Содержания других химических элементов в углеродистых слоях этих разрезов достигают (в г/т): Zn до 890, Cu до 490, Ni до 350, Mo до 180 и Ag до 10. Вариации содержания элементов в углеродистых силицитах фтанитовой пачки составляют (в г/т): Li (14–86), Rb (36–138), Cs (4–13), Tl (0.28–1.16), Sr (21–159), Ba (189–

6315), Be (0.3–3.7), Sc (3–15), Y (1–30), La (4–21), Ce (9–38), Ge (0.7–11), Ga (6–147), Zr (3–125), Nb (4–27), Th (1.48–5.43), U (0.53–9.14), V (57–1300), Cr (10–120), Co (0.2–180), Ni (35–350), Cu (25–950), Zn (30–2800), Pb (5–300), Cd (0–6), Sn (0–30), Hg (0.01–0.15), Se (0.3–3), In (0.01–0.05), Bi (0.07–0.37), As (2–96, редко до 200), Sb (0.01–30).

В породах фтанитовой пачки наиболее значительны региональные вариации Ba: от фонового содержания 127–379 г/т (разрез р. Огородной) до 4000 г/т (р. Хор) и даже до 6300 г/т (р. Горная).

Таблица 3. Среднее содержание химических элементов в углеродистых силицитах “фтанитовой пачки”, г/т (Au, Pt и Pd в мг/т)

| Элемент | р. Бол. Улитка | р. Горная | р. Огородная | | г. Дальнегорск | | руч. Широкая Падь | | р. Корейская | г. Хабаровск | СК |
|---------|----------------|-------------|--------------|-----------|----------------|------------|-------------------|------------|--------------|--------------|------|
| | ФК (38) | ГФ (6) | Ф (24) | ГФ (40) | Ф (12) | ГФ (9) | Ф (5) | ГФ (3) | ГФ (7) | ГФ (15) | |
| Li | 59 | н.д. | 25 | 27 | 29 | 52 | 33 | н.д. | 50 | 43 | 19 |
| Rb | 51 | 100 | 35 | 68 | 43 | 101 | 84 | н.д. | 46 | 50 | 47 |
| Sr | 19 | 84 | 25 | 38 | 29 | 47 | 27 | н.д. | 50 | 60.6 | 140 |
| Ba | 177 | 5100 | 176 | 241 | 392 | 393 | 600 | н.д. | 255 | 1040 | 740 |
| Be | 1.5 | 2.2 | 1.3 | 1.7 | 1.3 | 1.5 | 2.4 | 2.0 | 1.6 | н.д. | 2.2 |
| B | 21 | 71 | 68 | 154 | 41 | 49 | 155 | 237 | 47 | 113 | 87 |
| Ga | 21 | 21 | 11 | 12 | 5 | 18 | 33 | 30 | 8 | 14 | 14 |
| Zr | н.д. | 101 | 52 | 79 | 32 | 68 | н.д. | 130 | Н.д. | Н.д. | 120 |
| Nb | 9 | 18 | 14 | 16 | 9 | 12 | 18 | 19 | 17 | 8 | 17 |
| Th | 3.7 | н.д. | 1.9 | 3.8 | 2.0 | 3.2 | 4.5 | н.д. | 3.3 | 5.4 | 5 |
| U | 3.7 | н.д. | 2.7 | 4.3 | 0.6 | 5.5 | 0.7 | н.д. | 6.1 | 4.6 | 13 |
| V | 93 | 379 | 166 | 351 | 248 | 409 | 267 | 273 | 492 | 180 | 250 |
| Cr | 19 | 47 | 33 | 62 | 27 | 44 | 65 | 56 | 33 | 39 | 86 |
| Co | 50 | 8 | 3 | 1 | 18 | 5.2 | 13 | н.д. | 50 | 3.7 | 11 |
| Ni | 158 | 37 | 21 | 24 | 43 | 37 | 47 | 11 | 150 | 30 | 63 |
| Cu | 111 | 103 | 63 | 94 | 153 | 70 | 81 | 45 | 184 | 59 | 100 |
| Zn | 447 | 113 | 28 | 41 | 143 | 88 | 194 | 52 | 491 | 45 | 160 |
| Pb | 15 | 21 | 11 | 23 | 34 | 41 | 158 | 31 | 16 | 23 | 17 |
| Mo | 18 | 8 | 18 | 37 | 13 | 42 | 14 | 56 | 51 | 20 | 29 |
| Sn | 2.4 | 3.8 | 2.9 | 3.4 | 1.6 | 3.2 | 14 | 4.7 | 2.1 | 3.6 | 4.0 |
| As | 8 | н.д. | 18 | 17 | 52 | 47 | 31 | н.д. | 12 | 16 | 30 |
| Sb | 1.7 | н.д. | 2 | 1.7 | 4.5 | 4.1 | 16.5 | н.д. | 2.4 | 2 | 8.8 |
| Ag | 0.3 | 0.4 | 1.0 | 1.1 | 1.2 | 0.6 | 2.0 | 0.2 | 3.6 | 1.1 | 1.0 |
| Au | н.д. | 22 | 67 | 45 | н.д. | 28 | 23 | 27 | 45 | н.д. | 8.5 |
| Pt | н.д. | 2 | 26 | 1.3 | н.д. | 1 | 1.2 | 2.4 | 4 | н.д. | н.д. |
| Pd | н.д. | 5 | 1.5 | <1 | н.д. | 12 | 4.4 | 7.5 | 23 | н.д. | н.д. |

Примечание. Порода: Ф – фтанит, ГФ – глинистый фтанит, ФК – фтанитокварцит; СК – субкларк в углеродистых кремневых породах [Юдович, Кетрис, 1994]; цифры в скобках – число анализов; н.д. – нет данных. Концентрации элементов, соответствующие сильным аномалиям, выделены жирным шрифтом.

Среднее содержание Ba в анизийских силицитах разреза р. Хор составляет 2990 г/т. В породах фтанитовой пачки разрезов г. Хабаровска его содержание соответствует сильной, а в разрезах рек Горной и Хор резкой рудогенной (по Я.Э. Юдовичу и М.П. Кетрис [1994]) барьерной аномалии. Аномалия Ba в этих разрезах отмечается как в углеродистых, так и в переслаивающихся с ними низкоуглеродистых силицитах пачки. В остальных разрезах содержание Ba во фтанитах близко его кларку в углеродистых кремнях или даже ниже (см. табл. 3).

Ассоциации элементов в породах, выделенные на базе матриц частных (при исключенном SiO₂) парных коэффициентов корреляции, представле-

ны в виде структурных схем (рис. 5), предложенных Ю.А. Ткачевым и Я.Э. Юдовичем [1975]. Для разгрузки схем на рисунке не показаны отрицательные связи между отдельными элементами.

В глинистых фтанитах “терригенными” считаются ассоциации элементов Al–Mg–K и Ca–Na, входящих в структуру иллита и полевых шпатов. Группа Ti–Pb, имеющая сильные связи с этими двумя группами, по-видимому, также преимущественно терригенная. Большинство элементов объединяется в две слабо антагонистические группы: P–Cu–Cr–V–B–Mo–Ag и Fe⁺²–Mn–Sn–Zn–Ni–Co. Первая группа включает фосфор и элементы, обогащающие углеродистые силициты относительно неуглеродистых, что возникает

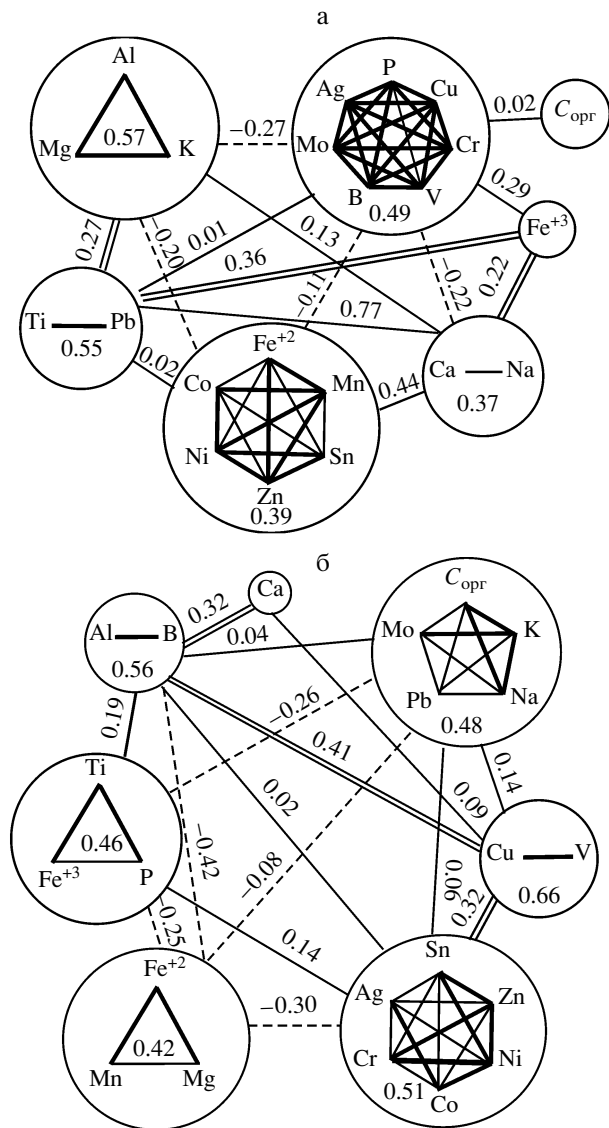


Рис. 5. Ассоциации химических элементов в углеродистых силицитах Сихотэ-Алиня [Волохин, 1988].

а – глинистые фтаниты, б – фтаниты.

Жирными линиями обозначены положительные корреляционные связи, значимые с 95% доверительной вероятностью; пунктиром – отрицательные связи между антагонистическими группами элементов.

еще на стадии седиментации. Вторая – объединяет химические элементы, предпочтительно сорбируемые гидроксидами марганца и железа, а в восстановительных условиях диагенеза обычно концентрирующихся в аутигенных сульфидах. Эти же элементы обогащают фракции кислых битумоидов и гуминовых кислот.

Во фтанитах пара Al, B и тяготеющий к ним Ca принадлежат “силикатной”, преимущественно терригенной ассоциации. Группа Sn–Cr–Zn–Ni–Co–Ag объединяет часть халькофильных элемен-

тов, входящих в состав аутигенных сульфидов. Группы Fe³⁺–Ti–P и Cu–V имеют, вероятно, двойственную природу, сохраняя сильные связи как с терригенной ассоциацией Al–B (иллитом), так и с аутигенной сульфидной. Группа Fe²⁺–Mg–Mn объединяет элементы, по-видимому, принадлежащие фемической силикатной примеси. Она имеет отрицательные связи с остальными группами элементов. Большинство микроэлементов, обычно обогащающих углеродистые породы, не коррелирует с C_{org} . Только Mo и, возможно, Pb, входящие в одну ассоциацию с K и Na, имеют предпочтительные связи с углеродом. Сильная положительная корреляция K и Na с C_{org} обусловлена почти исключительно иллитовым составом глинистой фракции и закономерным возрастанием содержания РОВ с увеличением в силицитах содержания глинистой примеси.

Ассоциации микроэлементов углеродистых силицитов отражают их преимущественное нахождение в составе минеральных фаз, возникших на стадиях диагенеза и катагенеза. Первичные связи элементов с органическим веществом, по-видимому, существенно нарушены процессами деструкции органического вещества, частичным распадом металлоорганических комплексов и эвакуацией легкоподвижных фракций битумоидов.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ПОРОДАХ ЗОЛОТА, ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

Распределение золота в среднетриасовых углеродистых силицитах фтанитовой пачки в большинстве рассматриваемых разрезов практически не отличается от такового в ниже-среднеюрских черных алевролитах из тех же районов. Модальное значение содержания Au в первых и во вторых находятся в пределах 0.02–0.03 г/т (рис. 6). В углеродистых силицитах разреза р. Огородной модальное значение Au в 1.5 раза выше (0.03–0.04 г/т).

В разрезе р. Огородной золото установлено методом ИСП-МС в 50% углеродистых и 60% неуглеродистых слоев пачки. Максимальное содержание Au в углеродистых силицитах составляет 7.5 г/т (по данным пробирного анализа), 10 г/т (по данным ИСП-МС). В неуглеродистых силицитах пачки оно достигает 0.68 г/т (ИСП-МС). В среднем, концентрация Au во фтанитах, превышает в 4–5 раз, а в глинистых фтанитах – в 8 раз суб-кларк золота в “кремнистом литотипе черных сланцев” (см. табл. 3), что представляет сильную аномалию [Юдович, Кетрис, 1994].

В полной выборке проб кремневых пород фтанитовой пачки разреза р. Огородной значимая корреляция Au с C_{org} и S отсутствует. Однако в силицитах, содержащих C_{org} более 0.5%, отмечается положительная корреляция между Au и C_{org} (рис. 7). Обогащение золотом некоторых низкоуглероди-

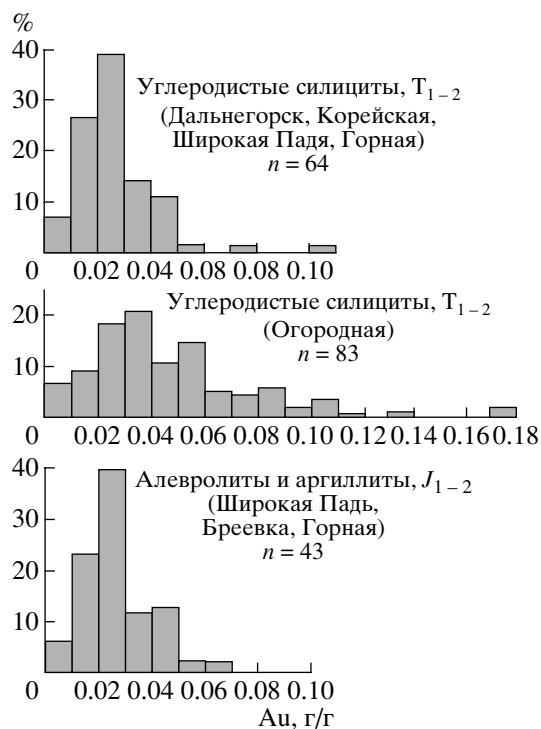


Рис. 6. Распределение Au в триасовых и юрских углеродистых породах Сихотэ-Алиня (по данным пробирно-атомно-абсорбционного анализа).

стых (и высокремнистых) слоев пачки может быть объяснено его перераспределением вследствие транспортировки мигрировавшими по микротрещинам битумоидами.

Платина в повышенных концентрациях обнаружена в нескольких пробах фтанитов разреза р. Огородной (см. табл. 3). Согласно данным пробирно-атомно-абсорбционного анализа, содержание Pt достигает 0.13 г/т, а Pd – 0.014 г/т. Методом ИСП-МС, использующим небольшие навески проб, определены более высокие значения максимальных концентраций: Pt – до 3.3 г/т и Pd – до 8.3 г/т. Расхождение результатов может быть

обусловлено как потерей в процессе пробирной плавки значительной части платиноидов, так и многообразием их форм, а также сложной для анализа матрицей углеродистых пород [Варшал и др., 1994; Дистлер и др., 1996; Ермолаев и др., 1999; Развозжаева и др., 2002; Курский, Митькин, 2003; Mitkin et al., 2000]. Несмотря на существенное расхождение результатов, полученных этими методами, в породах фтанитовой пачки района р. Огородной, по-видимому, возможно обнаружение рудных концентраций как Au, так и платиноидов.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ВО ФРАКЦИЯХ РОВ

В глинистых фтанитах разреза у с. Воронеж-2 (район г. Хабаровска) установлено обогащение нейтральных (хлороформенных) битумоидов Mn, Ni и Co, а кислых (спиртобензольных) битумоидов – Mn, Ni, Co, Pb и Zn (табл. 4). Суммарное содержание этих металлов в битумоидных фракциях выше, чем в породе. При этом Sn и Mo не установлены в битумоидах, но значительно обогащают гуминовую фракцию. В гуминовой фракции также повышено содержание V, Cr и Ag. Золото отсутствует и в породе, и в ее органических фракциях.

В пробах из разреза р. Огородной (Н-170 д, Н-153д и Н-155д₁) установлено обогащение (относительно породы) битумоидных фракций Mn, Cu, Ni, Co, Pb и Zn (табл. 5). Не обнаружено связи с битумоидными фракциями V, Cr, Mo и Ag. В гуминовой фракции отмечается аномально высокое содержание Sn (в пробах Н-170д, Н-153д), а также V, Cr, Mo (в пробе Н-170д). Золото обогащает спиртобензольные связанные битумоиды (ДСББС) и нерастворимый остаток РОВ. В свободных спиртобензольных битумоидах пробы Н-155д₁ содержание мышьяка в 10 раз превышает его валовое содержание в породе.

Углеродистые силициты окрестностей г. Дальнегорска характеризуются заметно более высо-

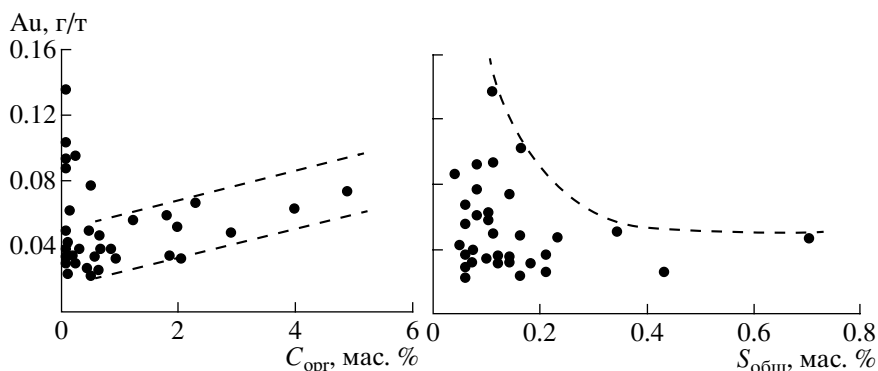


Рис. 7. Зависимость концентраций Au от содержаний $C_{орг}$ и S в углеродистых силицитах разреза р. Огородной.

Таблица 4. Содержание микроэлементов в породе и фракциях РОВ глинистых фтанитов разреза с. Воронеж-2 (окрестности г. Хабаровска), г/т

| Элемент | Проба Х-70/78 | | | | | | Проба Х-73 | | | | | |
|---------|---------------|------|-------|-------|------|------|------------|------|-------|-------|-----|------|
| | Порода | ХБА | ДСББА | ДСББС | ГК | НО | Порода | ХБА | ДСББА | ДСББС | ГК | НО |
| Fe, % | 3.35 | – | ≤0.1 | 2.5 | – | н.д. | 0.90 | – | ≤0.1 | 5.0 | – | н.д. |
| Mn | 200 | 6000 | 1000 | 2000 | 80 | 50 | 100 | 6000 | – | 1000 | 80 | 30 |
| Sn | 3 | – | – | – | 10 | – | 4 | – | – | – | 30 | – |
| Pb | 20 | – | 120 | – | 10 | 10 | 30 | 48 | 194 | – | 20 | 20 |
| Zn | 100 | – | 70 | 130 | – | – | 100 | – | 60 | 70 | – | – |
| Cu | 40 | – | 4 | – | 60 | 10 | 40 | – | 5 | – | 100 | 10 |
| Ni | 50 | 123 | 366 | 316 | 70 | – | 60 | 140 | 399 | 325 | 60 | 20 |
| Co | – | 6 | 109 | 72 | – | – | – | 74 | 139 | 69 | – | – |
| Cr | 100 | – | 39 | – | 100 | 40 | 200 | – | 49 | – | 500 | 10 |
| V | 400 | н.д. | н.д. | н.д. | 400 | 20 | ~600 | н.д. | н.д. | н.д. | 200 | 30 |
| Mo | 60 | – | – | – | 1000 | 5 | 80 | – | – | – | 200 | 5 |
| Ag | 0.3 | – | – | сл. | 0.2 | 0.3 | 0.3 | – | сл. | – | 0.7 | 0.1 |

Примечание. Прочерк – содержание элемента менее нижнего предела обнаружения; н.д. – нет данных; сл. – следы. Обозначение фракций – см. табл. 1.

Таблица 5. Содержание химических элементов в горной породе и органическом веществе углеродистых силицитов разреза р. Огородной, г/т

| Элемент | Проба Н-170д | | | | | | Проба Н-153д | | | Проба Н-155д ₁ | | | Н-153д/Н-155д ₁ | |
|---------|--------------|------|-------|-------|------|------|--------------|-------|------|---------------------------|-------|-----|----------------------------|-----|
| | Порода | ХБА | ДСББА | ДСББС | ГК | НО | Порода | ДСББС | ГК | Порода | ДСББС | ГК | ДСББА | НО |
| Fe, % | 1.36 | 0.4 | 1.3 | 2.3 | – | 0.6 | 4.6 | 1.0 | 0.01 | 2.1 | 1.1 | 1.0 | 1.0 | 0.1 |
| Ti | 5000 | – | – | н.д. | – | 6000 | 3060 | 1 | 4 | 3480 | 1 | 3 | 5 | 200 |
| Mn | 80 | 4000 | 3000 | 300 | 80 | 50 | 49 | 700 | 2 | 53 | 30 | 2 | 700 | 10 |
| Sn | 3 | – | – | – | 30 | – | 2 | 4 | 500 | 3 | 3 | – | 10 | – |
| Pb | 18 | – | 420 | – | 20 | 30 | 7 | 10 | – | 17 | 3 | – | 20 | 4 |
| Zn | 20 | – | 220 | 30 | 100 | – | 20 | 70 | 3 | 3.2 | 30 | – | 100 | 50 |
| Cu | 29 | – | 100 | 50 | 20 | 20 | 104 | 300 | 5 | 105 | 100 | 3 | 300 | 4 |
| Ni | 33 | 164 | 163 | 401 | 60 | 20 | 19 | 50 | – | 5 | 4 | – | 30 | – |
| Co | 1 | 530 | 132 | 80 | – | – | 3 | 20 | – | 0.8 | – | – | 2 | – |
| Cr | 65 | – | 250 | – | 500 | 10 | 86 | 20 | – | 81 | 5 | – | 10 | – |
| V | 350 | – | 120 | 310 | 500 | 20 | 355 | 300 | 95 | 255 | 300 | – | 10 | 45 |
| Mo | 76 | – | – | – | 300 | 5 | 30 | 20 | – | 12 | 5 | – | 1 | – |
| Gd | – | 0.45 | 1 | – | – | – | 4 | 4 | 1 | 3 | 5 | – | 1 | – |
| Zr | 30 | н.д. | н.д. | н.д. | 40 | – | 20 | – | 5 | 40 | 4 | – | 3 | – |
| Be | 1.4 | н.д. | н.д. | н.д. | 4 | – | 5 | 1 | – | 7 | 3 | – | 1 | – |
| As | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | – | 32 | – | – | 30 | – | – | 300 | – |
| Ag | 1.4 | – | – | – | 0.3 | 0.3 | 0.72 | 1 | – | 0.97 | 0.3 | – | 0.6 | 1 |
| Au | – | – | – | – | – | – | – | 1 | – | 1 | – | – | – | 10 |

Примечание. В колонке Н-153д/Н-155д₁ – состав объединенных фракций проб Н-153д и Н-155д₁; в хлороформенных битумоидах проб Н-153д и Н-155д₁ в незначительных количествах установлены Fe, Cd, Zn, Ni и Cr; прочерк – содержание элемента менее нижнего предела обнаружения; н.д. – нет данных.

ким содержанием Mn, Ni, Co, Zn, Cu и Ag во фракциях битумоидов, а в некоторых пробах также V и Mo (табл. 6). Содержания металлов в свободных спиртобензольных битумоидах достигает для Pb – 0.02%, Zn и Ni – 0.3%, а Cu – 1–3%. Относительно породы хлороформенные битумоиды обогащены Sn, Pb, Zn, Cu и Ni, но обеднены V и Co. В спиртовых и спиртобензольных экстрактах хлороформенных битумоидов (в асфальтогеновых кислотах и асфальтенах) содержание Ag и Au обычно повышено. Нерастворимый остаток РОВ в большинстве проб характеризуется невысокими концентрациями металлов. Повышенное количество Cu, Ni и Co в нерастворимом остатке проб Р-54 и Р-145, по-видимому, связано со значительной примесью тонкой сульфидной фракции, трудно отделимой от нерастворимого остатка РОВ. Обогащение битумоидов этих углеродистых силицитов Pb, Zn, Cu, Ni и Co согласуется с общей металлогенической спецификой Дальнегорского рудного района.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА ФТАНИТОВ

Изотопный состав углерода обычно используют для определения морского или континентального происхождения РОВ в осадках и породах. Изотопный состав углерода ОБ пород фтанитовой пачки колеблется в узких пределах: от –27.3 до –30.2‰ PDB (табл. 7).

Эти значения тождественны изотопному составу углерода палеозойских битумов и нефти, а также наземной растительности умеренных и тропических широт [Галимов, 1973; Органическая ..., 1974; Deines, 1980]. Углерод морского планктона вод низких и умеренных широт обогащен тяжелым изотопом ^{13}C ($\delta^{13}\text{C} > -24\text{‰}$) относительно углерода ОБ континентального происхождения [Simoneit, 1986; Fontugne, Duplessy, 1978; Calvert, Fontugne, 1987]. Планктон, живущий в холодных водах (около 0°C) высокоширотных областей Южной Атлантики, имеет в среднем более легкий изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C} = -27.9\text{‰}$), что связано с большей растворимостью атмосферной углекислоты в холодных водах [Галимов, 1973]. Позднеголоценовые сапропелевые илы Черного моря и липиды современных осадков островного склона Японии характеризуются близким ($\delta^{13}\text{C} = -23 \dots -29\text{‰}$), но в среднем более утяжеленным изотопным составом углерода [Ширинский и др., 1974; Calvert, Fontugne, 1987]. В процессе диа- и катагенетического преобразования органического вещества происходит изменение изотопного состава углерода липидов в сторону его облегчения, в связи с утратой части углерода, связанного с гетероатомами, в частности, изотопно тяжелого углерода карбок-

сильных групп [Галимов, 1973; Галимов, Кодина, 1982].

Среди углеродистых пород фтанитовой пачки наибольшей величиной $\delta^{13}\text{C}$ (–27.3‰) характеризуется ОБ глинистых фтанитов г. Дальнегорска (см. табл. 7), отличающихся низким коэффициентом битуминозности (см. табл. 1). Объяснением обогащенности этих пород тяжелым изотопом углерода может быть потеря ими части легкоподвижных нейтральных битумоидов вследствие термального воздействия силла базальтоидов, находящегося в этом разрезе. В битумоидных фракциях минимальные значения $\delta^{13}\text{C}$ обычно имеют углеводороды и малополярные смолы, обогащающие фракцию ХБА, а асфальтены и полярные смолы, как правило, наиболее обеднены легким изотопом ^{12}C [Галимов, Кодина, 1982].

ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ МЕТАЛЛОНОСНОСТИ ФТАНИТОВОЙ ПАЧКИ

В современном Мировом океане наиболее благоприятными фациями для накопления ОБ являются терригенные, кремнистые и карбонатные осадки областей с высокой биопродуктивностью, прежде всего, окраинно-континентальных и внутриконтинентальных бассейнов, подводных окраин континентов и некоторых глубоководных желобов [Романкевич, 1977; Pelet, 1985]. В окраинных и внутриконтинентальных морях отлагается около 20–30% всего органического углерода в современных осадках Мирового океана. Накоплению металлов в сапропелевых осадках способствует аноксия и сероводородное заражение вод, которые могут возникать и длительно сохраняться в бассейнах, отвечающих двум, принципиально различным палеогеографическим обстановкам [Schlanger, Jenkyns, 1976; Degens, Stoffers, 1976; Arthur, Schlanger, 1979; Graciansky et al., 1986; Dean et al., 1986; Pratt et al., 1986; Simoneit, 1983, 1986].

Одному типу обстановок соответствуют изолированные (озера Танганьика, Богория и др.) и полуизолированные (Черное море) стагнирующие бассейны с резко выраженной плотностной стратификацией вод. Причиной аноксии в них считаются пыльное цветение планктона и интенсивное бактериальное разложение в осадках органического вещества, сопровождаемое сульфатредукцией, вынос H_2S из иловых вод и разнос его в водной толще путем медленной конвекции [Страхов, 1976; Холодов, 2002]. Эти бассейны подразделяются на водоемы с устойчивым (Черное море, впадина Кариако в Карибском море) и неустойчивым сероводородным заражением (Готландская, Борнхольмская и Ландсортская впадины Балтийского моря, залив Саанич в Британской Колумбии, ряд эстуариев и фьордов), которые различаются толщиной и объемами вод-

Таблица 6. Содержание химических элементов (г/т) в углеродистых силицитах и органических фракциях (окрестности г. Дальнегорска)

| Элемент | Проба Р-50 | | | | | | Проба Р-54 | | | | | | |
|---------|------------|------|------|-------|-------|------|------------|------|------|------|-------|-------|-----|
| | Порода | ХБА | | ДСББА | ДСББС | НО | Порода | ХБА | | | ДСББА | ДСББС | НО |
| | | ПЭ | СБ | | | | | ПЭ | СП | СБ | | | |
| Fe, % | 1.03* | ~1.3 | ~0.6 | >1.3 | >1.3 | ~1.0 | 1.2* | ~0.3 | ~0.3 | ~1.2 | >6 | >6 | >6 |
| Mn | 230 | 9000 | 2000 | 2500 | 9000 | 30 | 470 | 4000 | 800 | 4000 | 5000 | 10000 | 400 |
| Ti | 100 | 500 | 500 | 200 | 600 | 80 | 240 | 500 | 500 | 600 | 100 | 300 | 450 |
| Zr | 30 | 30 | 40 | 10 | 45 | 30 | 100 | 40 | 30 | 100 | 20 | 30 | 300 |
| V | 350 | 20 | 20 | 450 | – | – | 250 | – | 10 | 40 | 450 | 5 | 5 |
| Ni | 80 | 10 | 80 | 200 | 750 | 20 | 60 | 10 | 30 | 200 | 700 | 1500 | 100 |
| Co | 10 | – | – | 450 | 30 | 30 | 3 | – | – | 3 | 1000 | 150 | 150 |
| Cu | 100 | 100 | 200 | 3000 | 500 | 30 | 40 | 80 | 100 | 300 | 3000 | 400 | 70 |
| Pb | 20 | 10 | 100 | 30 | – | – | 10 | 20 | 30 | 60 | 100 | 50 | 50 |
| Zn | – | 450 | 200 | 300 | – | – | – | 100 | 100 | 300 | 1200 | – | – |
| Sn | 5 | 20 | 100 | 5 | 60 | – | 5 | 10 | 60 | 70 | – | 60 | – |
| Mo | 3 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 10 | 2 | 1 | 3 | 3 | 150 | 150 |
| W | – | – | 60 | – | – | – | – | – | 60 | – | – | – | – |
| Ag | 0.4 | 0.3 | 4 | 0.6 | 0.4 | 0.5 | 0.2 | 0.1 | 2 | 2 | 0.6 | 0.3 | 0.8 |
| Au | – | – | 10 | – | – | – | – | – | 10 | <10 | – | – | – |

| Элемент | Проба Р-56 | | | | | | Проба Р-102 | | | | | | | |
|---------|------------|------|------|------|--------|--------|-------------|--------|------|------|------|-------|-------|-----|
| | Порода | ХБА | | | ДСББА | ДСББС | НО | Порода | ХБА | | | ДСББА | ДСББС | НО |
| | | ПЭ | СП | СБ | | | | | ПЭ | СП | СБ | | | |
| Fe, % | 0.94* | ~0.9 | ~0.3 | ~4 | >5 | >5 | >5 | 1.3* | ≥6 | ~0.3 | ~0.3 | >6 | >6 | 0.6 |
| Mn | 500 | 4000 | 800 | 4000 | >10000 | >10000 | 300 | 300 | 4000 | 1000 | 3000 | 600 | 10000 | – |
| Ti | 80 | 600 | 100 | 600 | 10 | 300 | 300 | 1000 | 500 | 300 | 500 | 60 | 500 | 300 |
| Zr | 60 | 60 | 40 | 60 | 80 | 30 | 80 | 80 | 50 | 40 | 30 | – | 20 | 60 |
| V | 600 | 20 | 20 | 50 | 100 | 5 | 5 | 150 | – | 10 | 10 | 100 | – | 5 |
| Ni | 20 | 150 | 40 | 200 | 700 | 3000 | 50 | 30 | 100 | 30 | 60 | 200 | 450 | 40 |
| Co | 6 | 3 | – | 3 | 450 | 10 | 10 | 3 | 4 | – | – | 6 | – | – |
| Cu | 40 | 300 | 100 | 300 | 8000 | 400 | 60 | 40 | 200 | 100 | 200 | 10000 | 500 | 5 |
| Pb | 5 | 30 | 80 | 200 | 50 | 5 | 5 | 10 | 30 | 40 | 200 | – | – | – |
| Zn | – | 100 | 50 | 800 | 1000 | – | – | – | 300 | 2000 | 500 | 1000 | – | – |
| Sn | – | 40 | 80 | 50 | – | 40 | 10 | 5 | 60 | 60 | 40 | 5 | 30 | – |
| Mo | 2 | 1 | 2 | 3 | – | 2 | 2 | 5 | 3 | 2 | 2 | – | – | – |
| W | – | – | 100 | 60 | – | – | – | – | 60 | – | 60 | – | – | – |
| Ag | – | 0.2 | 2 | 1 | 10 | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.4 | 5 | 5 | 5 | 0.1 | – |
| Au | – | <10 | – | 10 | – | – | – | – | – | 40 | 10 | – | – | – |

Таблица 6. Окончание

| Элемент | Проба Р-120 | | | | | | | Проба Р-145 | | | | | | |
|---------|-------------|-------|------|------|-------|-------|-----|-------------|------|------|------|-------|-------|-----|
| | Порода | ХБА | | | ДСББА | ДСББС | НО | Порода | ХБА | | | ДСББА | ДСББС | НО |
| | | ПЭ | СП | СБ | | | | | ПЭ | СП | СБ | | | |
| Fe, % | 5.52* | ~10 | ~0.5 | ~0.5 | >10 | >10 | ~1 | 1.85* | ~1.5 | ~0.8 | ~0.4 | ~2 | ~2 | ~2 |
| Mn | 4600 | 10000 | 2000 | 500 | 10000 | 10000 | – | 500 | 2000 | 500 | 800 | 10000 | 10000 | 700 |
| Ti | 2940 | 600 | 300 | 500 | 30000 | 300 | 80 | 60 | 600 | 400 | 500 | 30000 | 300 | 450 |
| Zr | 200 | 30 | 40 | 40 | 40 | 10 | 10 | 100 | 60 | 40 | 40 | 30 | 30 | 300 |
| V | 400 | 15 | 10 | – | 30 | – | – | 80 | 20 | 30 | 10 | 400 | 20 | 20 |
| Ni | 200 | 5 | 50 | 40 | 400 | 200 | 5 | 100 | 60 | 100 | 80 | 600 | 1000 | 200 |
| Co | – | 5 | – | – | 75 | – | – | – | 2 | 3 | – | 500 | 30 | 300 |
| Cu | 80 | 200 | 100 | 100 | 30000 | 500 | 5 | 60 | 100 | 200 | 100 | 30000 | 500 | 100 |
| Pb | 20 | 20 | 30 | 50 | – | – | – | 60 | 20 | 60 | 100 | 200 | 40 | 40 |
| Zn | 100 | 300 | 200 | 400 | – | – | – | 100 | 100 | 300 | 700 | 1000 | 100 | 100 |
| Sn | – | 5 | 3 | 30 | 15 | 10 | – | 5 | 50 | 50 | 30 | 40 | 40 | – |
| Mo | 4 | 1 | – | – | – | – | – | 40 | 3 | 3 | 2 | 20 | 150 | 150 |
| W | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 60 | – | – | – |
| Ag | 0.6 | 3 | 1–3 | 3 | 2 | 0.3 | 0.2 | 0.4 | 0.2 | 4 | 5 | 0.2 | 0.3 | 10 |
| Au | – | – | – | – | – | – | – | – | <10 | 10 | – | – | – | – |

Примечание. Фракции хлороформенных битумоидов (ХБА): ПЭ – петролейно-эфирная, СП – спиртовая, СБ – спиртобензольная (1 : 1); ДСББА – дополнительно извлекаемые спиртобензольные (1 : 2) свободные битумоиды; ДСББС – дополнительно извлекаемые спиртобензольные (1 : 2) связанные битумоиды; НО – нерастворимый остаток РОВ; прочерк – содержание элемента менее нижнего предела обнаружения. Данные приближенно-количественного спектрального анализа (аналитики Т.В. Сверкунова, В.И. Сеченская, ДВГИ ДВО РАН); * – данные химического анализа.

Таблица 7. Содержание кремнезема, органического углерода и изотопный состав углерода в ниже-среднетриасовых углеродистых силицитах Сихотэ-Алиня

| № пробы | Местоположение разреза | Порода | SiO ₂ , % | C _{орг} , % | δ ¹³ C _{PDB} , ‰ |
|---------|--|--------|----------------------|----------------------|--------------------------------------|
| И-15 | Устье р. Дальней | Ф | 90.15 | 2.96 | -30.2 |
| И-16 | » | Ф | 85.48 | 6.04 | -30.0 |
| И-17 | » | ГФ | 88.12 | 3.95 | -27.6 |
| Го-17 | Верховья р. Горной | ГФ | 72.94 | 1.32 | -30.1 |
| Н-153 | Правый берег р. Уссури вблизи устья р. Огородной | ГФ | 78.18 | 2.21 | -27.7 |
| Н-155 | » | Ф | 88.25 | 1.59 | -27.9 |
| Н-169 | » | Ф | 87.45 | 1.99 | -27.7 |
| Р-102 | р. Рудная (г. Дальнегорск) | ГФ | 87.10 | 1.42 | -27.3 |
| Р-120 | » | ГФ | 68.60 | 5.85 | -27.3 |
| С-156 | Среднее течение р. Корейской | ГФ | 74.46 | 8.54 | -29.0 |
| С-159 | » | ГФ | 78.01 | 5.58 | -27.9 |

Примечание. Ф – фтанит, ГФ – глинистый фтанит.

ных толщ, зараженных сероводородом [Холодов, 2002].

Другая палеогеографическая обстановка характеризует высокопродуктивные зоны океанических апвеллингов, где аноксические условия создаются водами зоны кислородного минимума охватывающими внешний шельф, континентальный склон или склоны топографических возвышенностей [Arthur, Schlanger, 1979; Schopf, 1984; Simoneit, 1983, 1986]. При примерном равенстве площадей аноксических бассейнов (около 0.5×10^6 км²) и зон апвеллингов (около 0.14% площади Мирового океана) в илах зон апвеллингов накапливается в 20 раз больше ОВ, чем в илах аноксических бассейнов [Baturin, 1983].

Установлено, что в некоторые геологические эпохи, например, на рубеже сеномана и турона, аноксические условия охватывали значительные площади океанов, что породило представления о всемирных аноксических событиях [Brumsack, 1986; Graciansky et al., 1986]. Длительная, около 10 млн лет, “супераноксия” океана, повлекшая вымирание большой группы морских организмов (50–57% семейств и 70% родов беспозвоночных), предполагается на рубеже перми и триаса [Isozaki, 1994, 1997; Hallam, 1994]. С этим глобальным океаническим аноксическим событием Н.Ю. Брагин [2000] связывает образование характеризующих здесь углеродистых отложений фтанитовой пачки.

Реконструкция палеогеографических условий формирования фтанитовой пачки позволила бы сузить прогноз распределения в ней органического вещества и ее продуктивности в отношении редких и благородных металлов. В небольших полуизолированных морских бассейнах и в озерах

распределение ОВ центрипетальное с возрастанием к депоцентрам бассейнов мощности углеродистых слоев и содержания органического вещества [Huc, 1988]. Концентрации C_{орг} и металлов в сапропеле аноксических бассейнов способствуют более низкие скорости седиментации по сравнению с таковыми в областях апвеллингов [Mangini, Dominik, 1979; Brumsack, 1986]. При прочих равных условия аноксические бассейны могут играть большее значение как накопители ряда химических элементов, чем апвеллинговые зоны. Крупные бассейны с сероводородным заражением больших объемов воды (типа Черного моря) способны удерживать в растворенной форме огромные массы металлов, равноценные их запасам в крупнейших рудных месторождениях [Страхов, 1976; Холодов, 2002]. В зараженных сероводородом водах концентрируются Si, Fe, Mn, P, Ni, Co, N и другие элементы, содержания которых могут значительно (от нескольких до десятков тысяч раз) превышать их кларки в аэрируемой морской воде [Холодов, 2002].

В триасовой кремневой формации фтанитовая пачка распространена не повсеместно, а приурочена в основном к кремневой и пограничным с ней участкам карбонатно-кремневой фации (см. рис. 2). Это скорее соответствует апвеллинговой модели формирования углеродистой пачки. Возраст пачки существенно моложе, чем в разрезах Японии. Он определяется как верхнеолленекско-среднеанизийский, но чаще среднеанизийский, в отличие от японских разрезов, где преобладают нижнетриасовые углеродистые сланцы, а время аноксического события прослеживается от лонгтанского века поздней перми до анизийского века среднего триаса [Isozaki, 1994]. Однако большая часть карбонатно-кремневой фации, отлагавшей-

ся в батипелагической обстановке окраинного моря, по-видимому, скрыта под толщей юрско-раннемеловых отложений [Волохин и др., 2003]. Данных о строении глубоководных фаций триасовой формации явно недостаточно. Поэтому мы не исключаем и возможность образования фтанитовой пачки в аноксическом бассейне. Триасовый сихотэ-алинский бассейн состоял из нескольких клиновидных трогов, расширяющихся в северо-восточном направлении [Лихт, 1993]. Ширина бассейна вряд ли превышала более, чем в 1.5–2 раза современную ширину складчатой области, и в его южной части (от Арсеньевского разлома до Прибрежной зоны) могла составлять максимум 300–360 км [Волохин и др., 2003]. Наличие барьера в виде поднятия Прибрежной зоны, фиксируемого цепью позднепалеозойских и триасовых рифовых известняковых массивов, склоняет к принятию модели полуизолированного аноксического бассейна. Существует некоторое палеогеографическое сходство с палеозойскими морями, в которых аккумулировались ванадиеносные сланцы. Например, кембрийские бассейны Каратау и Улугтау представляли сравнительно узкие, но значительные по протяженности проливы, отделявшиеся от открытого моря зонами архипелагов или подводными барьерами [Холодов, 1972]. По модели отложения в сравнительно узких трогах, отгороженных барьерами от открытого моря, можно предполагать повсеместное распространение фтанитовой пачки под юрско-нижнемеловыми толщами Восточно-Сихотэ-Алинской зоны (см. рис. 1), а также увеличение ее мощности и содержания в ней органического вещества.

Образование фтанитовой пачки приурочено к начальной фазе глобального повышения уровня моря (мегацикл “Upper Absaroka A”, по [Nag et al., 1987]) и началу трансгрессии. Приуроченность битуминозных фаций к началам трансгрессивных циклов ранее отмечалась в меловых, юрских и триасовых отложениях некоторых эпиконтинентальных морей [Хэлэм, 1983; Найдин и др., 1986; Hallam, 1994]. После затопления водохранилищ обычно наблюдается исключительно сильный расцвет планктона, связанный с выходом биогенных элементов из почвы в воду, на что обращали внимание А.П. Лисицын с соавторами [1980], допуская подобное явление в глобальном масштабе во время меловой трансгрессии моря.

Средние содержания Ni, Co, Zn, Ba, Sr и Mo в триасовых углеродистых кремнях близки к такому [Brumsack, 1986] в голоценовых сапропелевых илах Калифорнийского залива. Содержания Sr существенно ниже, а V, Cu и Ag выше, чем в сапропелевых илах этого залива в несколько раз. В черных сланцах Марокко (рубеж сеномана–турона) содержание Sr такое же, как в углеродистых силицитах северного Сихотэ-Алиня (г. Хабаровск), а V – как во фтанитах южного Сихотэ-

Алиня (разрез р. Корейской). В сапропелевых илах аноксических бассейнов (голоцен Черного моря, сеноман–турон бассейна мыса Верде в Атлантическом океане, [Brumsack, 1986]) содержание Zn обычно выше и достигает 0,1%, а Ag – близко к содержанию, наблюдаемому в углеродистых силицитах Сихотэ-Алиня. В докембрийских и палеозойских черных сланцах различных регионов концентрации Zn, V, U, Mo, Cu и Ag часто на порядок превышают таковые в углеродистых силицитах триаса Сихотэ-Алиня [Холодов, 1973; Металлогения..., 1978; McKelvey et al., 1986; Юдович, Кетрис, 1994; Мартихаева, 2000].

На современном эрозионном срезе представлены, по-видимому, краевые выходы фтанитовой пачки, в которых породы характеризуются сравнительно невысокими концентрациями углерода и металлов (Mn, U, Pb, Zn, Ni и Mo). Можно предположить, что более глубоководные отложения пачки, скрытые под верхнетриасовыми, и юрско-раннемеловыми отложениями в Восточно-Сихотэ-Алинской флишевой зоне, могли в большей мере служить генератором углеводородов и резервом металлов (Sn, Pb, Zn, Ag и Au) эндогенных руд, сформировавшихся в поздний, мел-палеогеновый, тектоно-магматический этап развития региона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение углеродистых силицитов триаса Сихотэ-Алиня частично восполняет недостаток геологических и минералого-геохимических данных по раннемезозойским черносланцевым толщам Дальнего Востока, не подвергшимся региональному метаморфизму. Получены первые данные о составе и природе ОВ углеродистых силицитов “фтанитовой пачки”, золотоносности и платиноносности этих пород и содержании металлов во фракциях РОВ.

В углеродистых силицитах триаса Сихотэ-Алиня количество ОВ и концентрации рудных элементов значительно варьируют, но в целом невелики и могли возникнуть на стадиях седиментогенеза и диагенеза. Они сопоставимы с их содержанием в сапропелевых осадках современных зон апвеллингов (например, Калифорнийского залива). Аномально высокие содержания химических элементов встречаются в породах как подвергшихся локальному термальному метаморфизму и перекристаллизации: р. Бол. Улитка (Zn, Ni и Co), руч. Широкая Падь (Sn, Pb и В), так и в силицитах, не претерпевших существенного термального воздействия, как, например, в разрезе р. Корейской (V, Co, Ni, Cu, Zn, Ag и Au). В породах фтанитовой пачки разрезов р. Горной, г. Хабаровска, а также р. Хор установлена бариевая аномалия. В остальных разрезах этого горизонта содержание в породах Ba близко к кларку в углеро-

дистых силицитах и к его концентрациям в сапропелевых осадках зон современных апвеллингов (илах Калифорнийского залива).

Вне зон термального воздействия гранитоидов органическое вещество углеродистых силицитов содержит гуминовые вещества и характеризуется средним содержанием хлороформенных битумоидов. Оно содержит хиноны и отличается (в сравнении с буроугольным стандартом гуминовой кислоты) повышенным содержанием углеводов, эфирных соединений и органических сульфидов. Изотопный состав углерода тождественен таковому битумов и палеозойских нефтей многих районов мира. Состав ОВ углеродистых силицитов в большинстве разрезов фтанитовой пачки отвечает составу первично морского сапропелевого вещества, измененного на стадии не выше среднего мезокатагенеза. В органических фракциях основная часть металлов (Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Zn, Ag и Au) концентрируется в кислых битумоидах (преимущественно в асфальтенах и асфальтогеновых кислотах), а частично обогащает гуминовую фракцию (V, Sn, Cr и Mo). Аномально высокие содержания Ag и Au в некоторых низкоуглеродистых породах фтанитовой пачки, вероятно, обязаны перераспределению металлов либо их дополнительному привносу при катагенезе.

По данным пробирно-атомно-абсорбционного анализа, содержание Au в углеродистых силицитах фтанитовой пачки повышено по сравнению с кларком золота в черных сланцах. В разрезе р. Огородной уровень содержания Au и Pt достигает аномальных значений, что требует дополнительного исследования золотоносности и платиноносности пачки в этом районе. Также требует изучения возможность накопления этих металлов в горизонтах низкоуглеродистых силицитов, смежных со фтанитовой пачкой.

Авторы благодарят сотрудников Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН Л.И. Азарову, Т.К. Бабову, И.В. Боровик, А.С. Букатина, В.Н. Залевскую, Т.А. Иванову, В.И. Киселева, Л.А. Козлову, Е.А. Ноздрачева, В.В. Саттарову и В.И. Сеченскую (РФА, ИСП-АЭС, ИСП-МС и пробирно-атомно-абсорбционный анализ), Т.И. Веливецкую и В.М. Авченко (изотопный анализ), С.П. Славкину (определения $C_{орг}$ и S). Мы признательны О.А. Киселевой, выделившей фракции битумоидов, В.Ф. Заниной (ДВГИ), определившей содержания в них металлов, А.В. Курике и В.П. Глазунову (ТИБОХ ДВО РАН), получившим УФ- и ИК-спектры водно-щелочных экстрактов ОВ, О.В. Чудаеву и Акихито Куно (Akihito Kuno) за контрольные определения (ИСП-МС) 30 химических элементов в 15 пробах углеродистых пород в лаборатории Токийского университета. Авторы благодарны С.А. Щеке и Л.П. Плюсни-

ной за методические рекомендации и критические замечания к рукописи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 04-05-65269) и РФФИ-ДВО РАН (проект 06-05-96106).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анкинович С.Г., Анкинович Е.А.* Условия накопления и формирования рудоносных сланцев нижнего палеозоя в южном Казахстане // Геохимия осадочных пород и руд. М.: Наука, 1968. С. 356–375.
- Ариффулов Ч.Х.* “Черносланцевые” месторождения золота в различных геологических обстановках // Руды и металлы. 2005. № 2. С. 9–19.
- Баскина В.А., Томсон И.Н., Аракелянц М.М.* Раннемеловые щелочные базиты и углеродистые метасоматиты Приморья // ДАН. 2004. Т. 398. № 5. С. 652–655.
- Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во ИЛ, 1963. 590 с.
- Брагин Н.Ю.* Радиоларии и нижнемезозойские толщи Востока СССР. М.: Наука, 1991. 125 с.
- Брагин Н.Ю.* Проявления пермо-триасового кризиса биосферы в глубоководных отложениях Палеопаифики // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2000. Т. 8. № 3. С. 93–99.
- Бурый Г.И.* Конодонты и стратиграфия триаса Сихотэ-Алиня. Владивосток: ДВО АН СССР, 1989. 136 с.
- Буряк В.А.* Формирование золотого оруденения в углеродистых толщах // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1987. № 12. С. 94–105.
- Буряк В.А.* Проблема генезиса черносланцевых толщ и развитого в них золотого оруденения // Тихоокеанская геология. 2000. Т. 19. № 1. С. 118–129.
- Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я. и др.* О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород // Геохимия. 1994. № 6. С. 814–824.
- Вассоевич Н.Б.* Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1973. С. 11–59.
- Волохин Ю.Г.* Глинистые минералы геосинклинальных кремнистых пород палеозоя и мезозоя юга Дальнего Востока // Геохимия и петрохимия осадочных комплексов Дальнего Востока. Владивосток: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1980. С. 76–99.
- Волохин Ю.Г.* Кремневые породы Сихотэ-Алиня и проблема происхождения геосинклинальных кремневых толщ. Владивосток: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1985. 208 с.
- Волохин Ю.Г.* Геохимические критерии при корреляции кремневых толщ и палеогеографических реконструкциях // Литология и полез. ископаемые. 1988. № 3. С. 64–81.
- Волохин Ю.Г., Бурый Г.И., Филиппов А.Н., Михайлик Е.В.* Карбонатно-кремневая фация в геосинклинальном триасе Сихотэ-Алиня // Геосинклинальные осадочно-вулканогенные формации советского Дальнего Востока. Владивосток: ДВО АН СССР, 1987. С. 70–91.

- Волохин Ю.Г., Бурий Г.И., Руденко В.С., Филиппов А.Н. Триасовая кремневая формация Южного Сихотэ-Алиня // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1990. № 4. С. 45–57.
- Волохин Ю.Г., Михайлик Е.В., Бурий Г.И. Триасовая кремневая формация в бассейне р. Анюй (Сихотэ-Алинь) // Тихоокеанская геология. 2000. Т. 19. № 3. С. 18–29.
- Волохин Ю.Г., Михайлик Е.В., Бурий Г.И. Триасовая кремневая формация Сихотэ-Алиня. Владивосток: Дальнаука, 2003. 252 с.
- Вуд Б.Л., Попов Н.П. Гигантское месторождение Сухой Лог // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. С. 315–341.
- Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.
- Галимов Э.М., Кодина Л.А. Исследование органического вещества и газов в осадочных толщах Мирового океана. М.: Наука, 1982. 228 с.
- Гурская Л.И., Макарьев Л.Б., Савицкий А.В. и др. Перспективы промышленной платиноносности черносланцевых толщ (в аспекте создания новой минерально-сырьевой базы платиновых минералов России) // Платина России. Т. III. Кн. 2. Проблемы развития МСБ платиновых металлов в XXI веке. М.: ЗАО “Геоинформмарк”, 1999. С. 216–226.
- Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л., Немеров В.К. и др. Формы нахождения металлов платиновой группы и их генезис в золоторудном месторождении Сухой Лог (Россия) // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38. № 6. С. 467–484.
- Ермолаев Н.Ф., Созинов Н.А. Стратиформное рудообразование в черных сланцах. М.: Наука, 1986. 173 с.
- Ермолаев Н.П., Созинов Н.А., Чиненов В.А. и др. Металлоносные черные сланцы – новый перспективный источник платиновых металлов // Платина России. Т. III. Кн. 2. Проблемы развития МСБ платиновых металлов в XXI веке. М.: ЗАО “Геоинформмарк”, 1999. С. 212–215.
- Зиньков А.В., Иванов В.В., Хомич В.Г. и др. Золотоносные эпигенетически измененные углеродсодержащие породы Центрального Приморья // Проблемы геологии, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых Дальнего Востока. Вып. III. Сер. 4. Владивосток: Изд-во ДВТГУ, 1993. С. 24–27.
- Иванов В.В., Шелехов А.Е., Молчанова Г.Б. и др. Особенности золотого оруденения в углеродистых толщах Центрального Сихотэ-Алиня и Южного Верхоянья // Межд. конф. “Современные проблемы геологии, поисков и оценки месторождений полезных ископаемых”. М.: ПАИМС, 1997. С. 38–39.
- Казаченко В.Т., Сапин В.И. Минералогия и генезис железомарганцевого оруденения Прибрежной зоны Приморья. Владивосток: ДВО АН СССР, 1990. 246 с.
- Казаченко В.Т., Чубаров В.М., Соляник В.А. и др. Бериллийсодержащие марганцевые породы Центрального Сихотэ-Алиня // ДАН. 2005. Т. 400. № 6. С. 785–788.
- Китаев И.В., Лихт Ф.Р. Определение карбонатности и органического углерода в породах газометрическим методом // Вопросы литологии и геохимии вулканогенно-осадочных образований юга Дальнего Востока. Владивосток, 1971. С. 238–244.
- Ковалев С.Г., Мичурин С.В. Геохимическая специализация углеродсодержащих толщ западного склона Южного Урала // Литология и полез. ископаемые. 2005. № 3. С. 281–291.
- Коробейников А.Ф., Митрофанов Г.Л., Колпакова Н.А. и др. Платиноносность золоторудных месторождений и перспективы выявления промышленных типов золото-платиновых объектов в Сибири // Платина России. Т. III. Кн. 2. М.: ЗАО “Геоинформмарк”, 1999. С. 260–274.
- Коробейников А.Ф. Условия образования и размещения комплексных золото-платино-редкометалльных месторождений // Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов. М.: ООО “СВЯЗЬ-ПРИНТ”, 2002. С. 39–42.
- Корчагина Ю.И., Четверикова О.П. Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород. М.: Недра, 1976. 229 с.
- Курский А.Н., Митькин В.Н. Аналитическая химия металлов платиновой группы. Глава 4. Разложение проб. Пробирная плавка / Под редакцией Золотова Ю.А., Варшал Г.М., Иванова В.М. М.: Изд-во УИК, 2003. С. 111–139.
- Лаверов Н.П., Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л. и др. Платина и другие самородные металлы в рудах месторождения Сухой Лог // ДАН. 1997. Т. 355. № 5. С. 664–668.
- Лаверов Н.П., Прокофьев В.Ю., Дистлер В.В. и др. Новые данные об условиях рудоотложения и составе рудообразующих флюидов золото-платинового месторождения Сухой Лог // ДАН. 2000. Т. 371. № 1. С. 88–92.
- Лисицын А.П., Богданов Ю.А., Левитан М.А. и др. История мезо-кайнозойской седиментации в Мировом океане // Геологическая история океана (геология океана). М.: Наука, 1980. С. 407–427.
- Лихт Ф.Р. Осадконакопление в современных и древних приконтинентальных бассейнах Азии // Тихоокеанская геология. 1993. № 4. С. 20–33.
- Мартихаева Д.Х. Исследование углеродистого вещества в метаморфических и гидротермальных породах (Сибирская платформа и Прибайкалье) / Автореф. дисс. ... канд-та геол.-мин. наук. Иркутск: Ин-т геохимии им. А.П. Виноградова, 2000. 25 с.
- Медведева С.А., Кириллова Г.Л., Рязанова Т.А. и др. О некоторых результатах битуминологического анализа пород позднемезозойского осадочного комплекса Приамурья // Геодинамика, магматизм и минерагения континентальных окраин севера Пацифики (XII годичное собрание Северо-Восточного отделения ВМО, Магадан, 3–6 июня 2003 г.). Т. 2. Магадан, 2003. С. 71–72.
- Металлогения Казахстана. Рудные формации. Месторождения руд хрома, титана, ванадия, силикатного никеля и кобальта, бокситов / Под ред. Абдулина А.А., Каюпова А.К., Ли В.Г. и др. Алма-Ата: Наука КазССР, 1978. 228 с.
- Михайлов М.А., Волохин Ю.Г. Геохимические особенности углеродистых кремнистых пород Дальнего Востока // Геохимия и петрохимия осадочных комплексов Дальнего Востока. Владивосток: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1980. С. 3–16.

- Найдин Д.П., Похилайнен В.П., Кац Ю.И., Красилов В.А. Меловой период. Палеогеография и палеоокеанология. М.: Наука, 1986. 262 с.
- Некрасов И.Я., Лихойдов Г.Г., Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В. Особенности геологии, геохимия и генезис Улахан-Сисского, Куларского и Хараулахского золоторудных узлов Верхоянской складчатой области // Тихоокеанская геология. 2001. Т. 20. № 3. С. 79–86.
- Немеров В.К., Спиридонов А.М., Развозжаева Э.А. и др. Основные факторы онтогенеза месторождений благородных металлов сухоложского типа // Отечественная геология. 2005. № 3. С. 17–24.
- Органическая геохимия / Под ред. Эглинтон Дж., Мэрфи М.Т. Дж. Л.: Недра, 1974. 487 с.
- Пентина Т.Ю. Гуминовые кислоты осадочных пород / Автореф. дисс. ... канд-та геол.-мин. наук. М.: ВНИГНИ, 1973. 28 с.
- Петров В.Г. Золото в опорных разрезах верхнего докембрия западной окраины Сибирской платформы. Новосибирск: Наука, 1976. 213 с.
- Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В. Экспериментальное изучение концентрирования платины битумоидами при 200–400°C, 1 кбар // Геохимия. 1999. № 5. С. 506–515.
- Поплавко Е.М., Иванов В.В., Логинова Л.Г. и др. О концентрации рения в нефтях, нефтяных битумах и горючих сланцах // Геохимия. 1974. № 9. С. 1339–1402.
- Поплавко Е.М., Иванов В.В., Орехов В.С. и др. Особенности металлоносности горючих сланцев и некоторые предположения об их генезисе // Геохимия. 1978. № 9. С. 1411–1418.
- Прикладная инфракрасная спектроскопия / Под ред. Кендалла Д. М.: Мир, 1970. С. 172–189.
- Развозжаева Э.А., Спиридонов В.Д., Цыханский И.Е. и др. Платина в углеродистом веществе руд месторождения Сухой Лог // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. № 3. С. 286–296.
- Романкевич Е.А. Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977. 256 с.
- Сидоров А.А., Томсон И.Н. Условия образования сульфидизированных черносланцевых толщ и их металлогеническое значение // Тихоокеанская геология. 2000. Т. 19. № 1. С. 37–49.
- Сидоров А.А., Волков А.В. Источники рудного вещества и условия формирования золоторудных месторождений северо-востока России // ДАН. 2001. Т. 376. № 5. С. 658–661.
- Страхов Н.М. Проблемы геохимии океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 299 с.
- Ткачев Ю.А., Юдович Я.Э. Статистическая обработка геохимических данных: методы и проблемы. Л.: Наука, 1975. 233 с.
- Томсон И.Н., Полякова О.П., Полохов В.П. и др. Условия образования эндогенных “черных сланцев” в Приморье // Геология рудных месторождений. 1993. Т. 35. № 4. С. 344–351.
- Томсон И.Н., Чернышев И.В., Гольдцман Ю.В. и др. Первые изотопные данные о возрасте металлоносных углеродистых метасоматитов Приморья // ДАН. 2001. Т. 376. № 5. С. 668–670.
- Томсон И.Н., Полякова О.П., Алексеев В.Ю. О концентрации рения в углерод-ильменитовых метасоматитах Приморья // Геология рудных месторождений. 2003. Т. 45. № 3. С. 250–252.
- Томпсон И.Н., Полякова О.П., Алексеев В.Ю. и др. О двух типах углеродистых металлоносных пород // Геология рудных месторождений. 2006. Т. 48. № 1. С. 86–88.
- Холодов В.Н. Фациально-палеогеографические условия образования руд ванадия и фосфора в Каратау // Литология и полез. ископаемые. 1972. № 6. С. 80–94.
- Холодов В.Н. Осадочный рудогенез и металлогения ванадия. М.: Наука, 1973. 275 с.
- Холодов В.Н. О роли сероводородных бассейнов в осадочном рудообразовании // Литология и полез. ископаемые. 2002. № 5. С. 451–473.
- Хэлэм Э. Интерпретация фаций и стратиграфическая последовательность. М.: Мир, 1983. 327 с.
- Чернышов Н.М. Золото-платинометальное оруденение в докембрийских черносланцевых толщах и метасоматитах Воронежского кристаллического массива – основа создания Центрально-Российской минерально-сырьевой базы благородных металлов XXI века // Платина России. Т. III. Кн. 2. М.: ЗАО “Геоинформ-марк”, 1999. С. 226–241.
- Ширинский В.Г., Романкевич Е.А., Беляева А.Н. Изотопный состав углерода липидов донных осадков как показатель степени преобразования органического вещества // Органическое вещество в современных и ископаемых осадках. М.: Изд-во МГУ, 1974. С. 40–41.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. 272 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: Наука, 1994. 304 с.
- Arthur M.A., Schlanger S.O. Middle Cretaceous “oceanic anoxic events” as causal factors in development of reef-reservoired giant oil fields // Am. Assoc. Petr. Geol. Bull. 1979. V. 63. P. 870–885.
- Baturin G.N. Some unique sedimentological and geochemical features of deposits in coastal upwelling regions // Coastal Upwelling – Its Sediment Records, Part B / Eds Thiede J., Suess E. NATO Conference Series IV. N. Y., London: Plenum Press, 1983. P. 11–27.
- Brumsack H.-J. Trace metal accumulation in black shales from the Cenomanian/Turonian boundary event // Lecture Notes in Earth Sciences. V. 8. Global Bio-Events / Ed. Walliser O. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1986. P. 337–343.
- Calvert S.E., Fontugne M.R. Stable carbon isotopic evidence for the marine origin of the organic matter in the Holocene Black Sea sapropel // Chemical Geology. 1987. № 66. P. 315–322.
- Coveney R.M., Leventhal J.S., Glascock M.D. et al. Origins of metals and organic matter in the Mecca Quarry shale member and stratigraphically equivalent beds across the Midwest // Economic Geology. 1987. V. 82. P. 915–933.
- Coveney R.M., Pařava J. Origins of Au-Pt-Pd-bearing Ni-Mo-As-(Zn) deposits hosted by Chinese black shales // Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge (Proc. 8th Biennial SGA Meeting. Beijing, China, 18–21 August 2005). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. P. 101–102.
- Dean W.E., Arthur M.A., Claypool G.E. Depletion of ¹³C in Cretaceous marine organic matter: source, diagenetic, or environmental signal? // Mar. Geol. 1986. № 70. P. 119–157.

- Degens E.T., Stoffers P.* Stratified waters as a key to the past // *Nature*. 1976. № 263. P. 22–27.
- Deines P.* The isotopic composition of reduced organic carbon // *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry / Eds Fritz P., Fontes J.Ch.* V.1. The Terrestrial Environment. Amsterdam: Elsevier, 1980. P. 329–406.
- Calvert S.E., Fontugne M.R.* Stable carbon isotopic evidence for the marine origin of the organic matter in the Holocene Black sea sapropel // *Chemical Geology*. 1987. V. 66. P. 315–322.
- Gorzhevskiy D.I.* On role of organic matter in ore formation // *Intern. Geol. Revue*. 1987. V. 29. № 2. P. 207–217.
- Graciansky P.C., Deroo G., Herbin J.P. et al.* Ocean-wide stagnation episodes in the Late Cretaceous // *Geolog. Rundsch.* 1986. Bd. 75/1. P. 17–41.
- Hallam A.* The earliest Triassic as an anoxic event, and its relationship to the end-Palaeozoic mass extinction // *Pangea: Global Environments and Resources. Canadian Society of Petroleum Geologists*. 1994. Memoir 17. P. 794–804.
- Haq B.Y., Hardebol J., Vail P.R.* Chronology of fluctuation sea levels since the Triassic // *Science*. 1987. V. 235. P. 1156–1167.
- Holland H.D.* Metals in black shales-A reassessment // *Economic Geology*. 1979. V. 74. P. 1676–1680.
- Huc A.Y.* Aspects of depositional processes of organic matter in sedimentary basins // *Organic Geochemistry*. 1988. V. 13. № 1–3. P. 263–272.
- Fontugne M.R., Duplessy J.C.* Carbon isotopic ratio of marine plankton related to water masses // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1978. V. 41. P. 365–371.
- Ibarra J.V., Juan R.* Structural changes in humic acids during the coalification process // *Fuel*. 1985. V. 64. P. 650–656.
- Isozaki Y.* Superanoxia across the Permo-Triassic boundary: record in accreted deep-sea pelagic chert in Japan // *Pangea: Global Environments and Resources. Canadian Sci. of Petroleum Geologists*. 1994. Memoir 17. P. 805–812.
- Isozaki Y.* Permo-Triassic boundary: superanoxia and stratified superocean: records from lost deep sea // *Science*. 1997. V. 276. P. 235–238.
- Jiang S.-Y., Chen Y.-Q., Ling H.-F. et al.* Platinum group elements as useful genetic tracers for the origin of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au sulfide ores in Lower Cambrian black shales, Yangtze Platform, South China // *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge (Proc. 8th Biennial SGA Meeting. Beijing, China, 18–21 August 2005)*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. P. 765–767.
- Kerndorff H., Schnitzer M.* Sorption of metals on humic acid // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1980. V. 44. № 11. P. 1701–1708.
- Kesler S.E., Kettler R.M., Meyers P.A. et al.* Relation between organic material and precious metal mineralization in the Moore ore body, Pueblo Viejo, Dominican Republic // *Organic and ore deposits. Denver Explor. Geol. Soc.* 1986. P. 86–92.
- Lewan M.D., Maynard J.B.* Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1982. V. 46. № 12. P. 2547–2560.
- Mangini A., Dominik J.* Late Quaternary sapropel on the Mediterranean ridge: U-budget and evidence for low sedimentation rates // *Sedim. Geol.* 1979. № 23. P. 113–125.
- McKelvey V.E., Strobell J.D., Slaughter A.L.* The vanadiferous zone of the Phosphoria Formation in western Wyoming and southeastern Idaho // *U.S. Geol. Survey Professional Paper*. 1986. № 1465. P. 1–27.
- Mitkin V.N., Galizsky A.A., Korda T.M.* Some Observations on the Determination of Gold and Platinum-Group Elements in Black Shales // *Geostandards Newsletter*. 2000. V. 24. № 2. P. 227–240.
- Orberger B., Wagner C., Vymazalova A. et al.* Rare metal and mobility in mineralized black shales from the Zunyi region, South China // *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge (Proc. 8th Biennial SGA Meeting. Beijing, China, 18–21 August 2005)*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. P. 167–170.
- Pelet R.* Sédimentation et evolution géologique de la matière organique // *Bull. Soc. Geol. France*. 1985. T. I. № 7. P. 1075–1086.
- Pratt L.M., Claypool G.E., King J.D.* Geochemical imprint of depositional conditions on organic matter in laminated-bioturbated interbeds from fine-grained marine sequences // *Marin. Geol.* 1986. № 70. P. 67–84.
- Sheldon R.P.* Geochemistry of uranium in phosphorites and black shales of the Phosphoria formation // *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1959. № 1084-D.
- Simoneit B.R.T.* Organic geochemistry of laminated sediments from the gulf of California // *Coastal Upwelling – Its Sediment Records, Part A: Responses of the Sedimentary Regime to Present Coastal Upwelling / Eds Suess E., Thiede J.* NATO Conference Series IV. N. Y., London: Plenum Press, 1983. P. 527–543.
- Simoneit B.R.T.* Organic geochemistry of black shales from the Deep Sea Drilling Project, a summary of occurrences from the Pleistocene to the Jurassic // *SCOPE/UNEP Sonderband, Heft 60. Hamburg: Mitt. Geol.-Palaont. Inst. Univ. Hamburg*, 1986. P. 275–309.
- Schlanger S.O., Jenkyns H.S.* Cretaceous oceanic anoxic events: Causes and consequences // *Geol. en Mijnbouw*. 1976. V. 55. P. 179–184.
- Schopf T.J.M.* Paleozoic black shales in relation to continental margin upwelling // *Costal upwelling: its sediment record. Part B: Sedimentary Records of Ancient Coastal Upwelling/Ed. Suess E.* Washington: U.S. Gov. Printing Office, 1984. P. 579–596.
- Volokhin Yu. G., Khanchuk A.I., Ivanov V.V. et al.* Geochemistry and gold content of the Triassic carbonaceous cherts of the Sikhote-Alin, Russia/Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge (Proc. 8th Biennial SGA Meeting. Beijing, China, 18–21 August 2005). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. P. 187–190.
- Zhang G., Li J., Xiong Q. et al.* Platinum-group elements in Cambrian black shale in southern China: Differential enrichment of platinum and palladium // *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge (Proc. 8th Biennial SGA Meeting. Beijing, China, 18–21 August 2005)*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. P. 219–222.