

УДК 552.112:552.12:549 (571.63)

ФЛЮИДНАЯ ПРИРОДА УГЛЕРОДИЗАЦИИ И ОБЪЕМНОЙ АРГИЛЛИЗАЦИИ НА ГУСЕВСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ ФАРФОРОВЫХ КАМНЕЙ (ЮЖНОЕ ПРИМОРЬЕ)

© 2012 г. С. О. Максимов, П. П. Сафронов, И. Ю. Чекрыжов, Т. В. Кузьмина

Представлено академиком Ф.А. Летниковым 28.12.2011 г.

Поступило 14.12.2011 г.

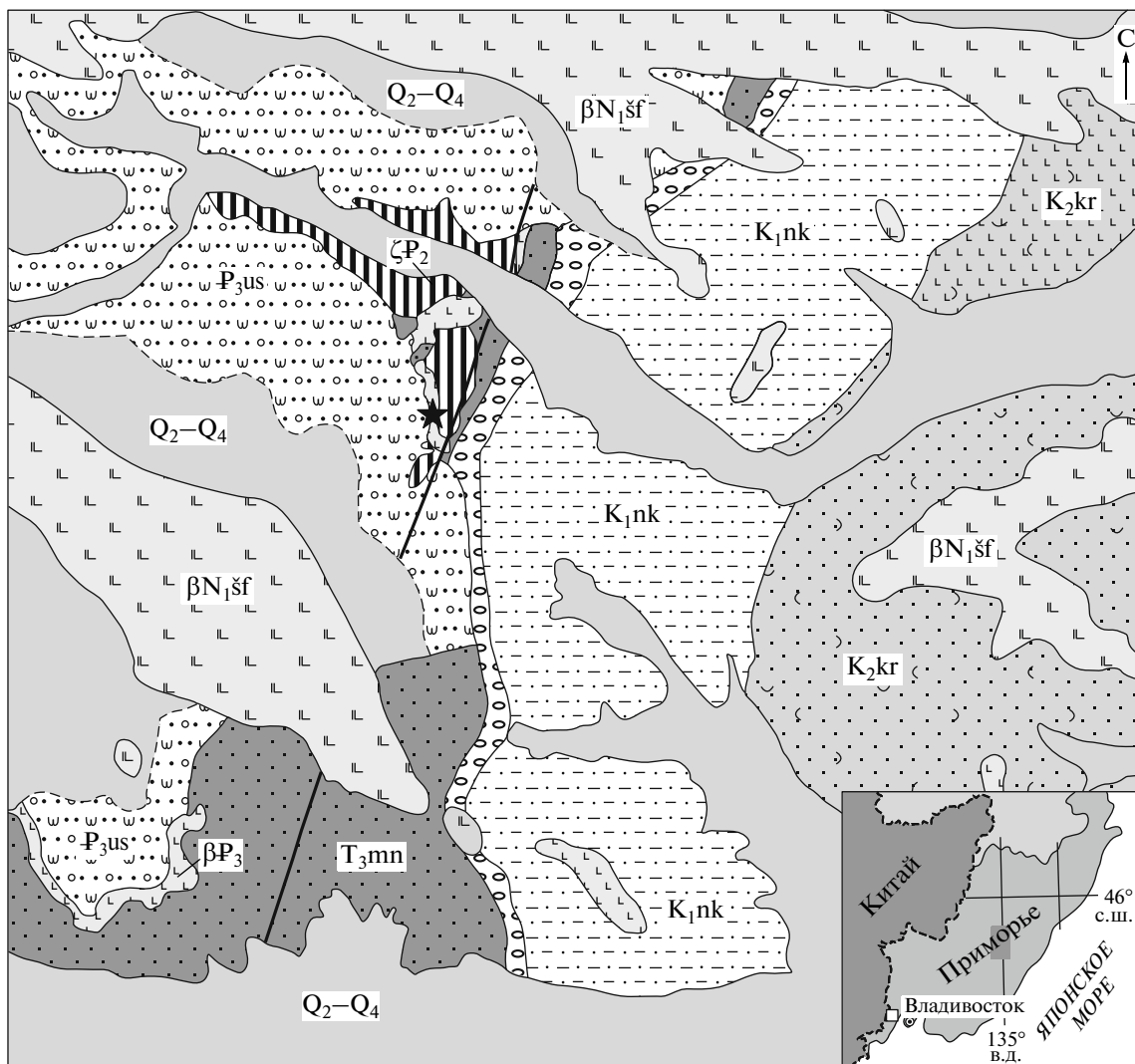
Повышенный интерес к природным углеродистым системам определяется их металлогенической ролью как концентраторам редкометалльного и Au–PGE-оруденения [3, 6, 8]. В составе углеродистого вещества, прошедшего стадию термолиза или образовавшегося в результате флюидной углеродизации пород, обнаруживаются микрофазы рудных элементов различного валентного, в том числе самородного состояния, так и в целом минеральные парагенезисы, “запрещенные” для обычных гидротермальных систем [2, 4, 6]. Кроме того важное значение имеет исследование механизма замещения силикатного вещества углеродом и связанного с ним характера структурных и химических преобразований.

Изучено проявление флюидной углеродизации субвулканического штока дацитов и вмещающих терригенных отложений, обусловившее на регрессивной стадии процесса с ростом окислительного состояния объемную кислотную аргиллизацию и образование уникального Гусевского месторождения фарфоровых камней.

Гусевское месторождение расположено в Барабашской подзоне Лаоелин–Продековской складчатой структуры на юге Приморья и приурочено к крутопадающему, вытянутому в северо-западном направлении штоку субвулканических дацитов [11] эоценового, по последним данным, возраста (рис. 1). Субинтрузия (2.3×1.0 км) располагается в ядре антиклинальной складки, образованной терригенными слабоугленосными отложениями триаса и нижнего мела, а также верхнемеловыми осадочно-вулканогенными отложениями. Породы ее южного фланга интенсивно переработаны кислотными метасоматическими процессами в кварц-каолинит-гидрослюдистые аргиллизиты. В геологическом строении этой территории отсутствуют проявления более молодого магматизма (за исключением излияний кайнозойских ба-

зальтов и эксплозий риолитовых пеплов), с которыми можно было бы связать столь интенсивные метасоматические процессы. При изучении этого объекта нами обнаружено проявление эруптивного брекчирования пород, близсинхронное флюидной углеродизации и контролирующее крупную разломной зоной субмеридионального простирания (рис. 1). Важно подчеркнуть, что брекчированию и флюидному науглероживанию подвергались уже закаленные субвулканические породы с отчетливой порфировой структурой (рис. 2б), а также вмещающие триасовые песчаники. Существенную роль в составе углеродистого вещества играл мобилизованный углистый компонент из мало мощных (0.3–0.5 м) прослоев углей в составе вмещающих отложений. Однако его растворение и перевод в подвижное флюидизированное состояние, как главный акт флюидизации, не был результатом теплового воздействия субвулканической интрузии, а произошел значительно позже, по-видимому, на границе олигоцена–миоцена в результате прорыва восстановленных газовых (углеводородных?) потоков. Это событие согласуется с региональным характером восстановительной дегазации, охватившей в позднем кайнозое значительную часть территории Западного, Юго-Западного Приморья и проявившейся в пределах большинства угленосных впадин и крупных депрессий в режиме своеобразного, исключительно газового, восстановленного (усть-суйфунского) вулканизма, первые сведения о котором приведены Е.Ф. Малеевым (1957г.). Комплементарность проявлений мощных газовых эксплозий с формированием угленосных депрессий согласуется с моделью флюидной деструкции коры под воздействием восстановительных газовых потоков [7].

В процессе углеродизации субвулканических и терригенных пород проявилось аномально высокое флюидное давление, обусловившее подвижность УВ (углеродистого, частично углистого вещества), проникновение его по тончайшим, иногда микронной размерности каналам даже в предельно плотные кремнистые гальки и минера-



Масштаб 1 : 50000

0 500 1000 м

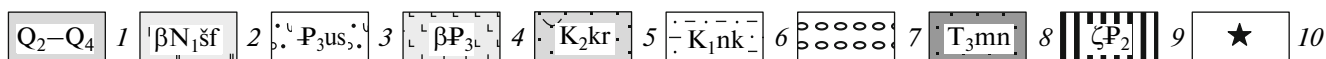


Рис. 1. Геологическая карта Гусевского месторождения фарфоровых камней. По материалам А.А. Асипова (1960 г.) с дополнениями авторов. 1 – четвертичные аллювиально-пролювиальные образования; 2 – среднемиоценовые плато-базальты; 3 – позднеолигоценовые пирокластические, песчано-галечные отложения усть-суйфунской свиты; 4 – олигоценовые субшелочные базальты; 5 – верхний мел, коркинская свита: туфопесчаники, алевролиты; 6, 7 – нижний мел, никанская серия: 6 – туфогенные песчаники, алевролиты, углистые сланцы, 7 – горизонт базальных конгломератов; 8 – верхний триас, монгугайская свита: песчаники, аргиллиты, углистые породы; 9 – эоценовые субвулканические дациты; 10 – предполагаемый эксплозивный центр.

лы-вкрапленники дацитов с последующим отложением агрегатов аморфного углерода. Флюидная природа углеродизации подчеркивается присутствием на плоскостях течения углеродистого вещества вспененных областей, отчетливо приуроченных к микроучасткам декомпрессии с глобулярными выделениями битумов (10–200 мкм) (рис. 2в). В зоне восточного контакта субинтрузии песчано-гравелитистые породы триаса рассе-

чены крутопадающими инъекционными жилами битуминозных возгонов мощностью от 1–2 мм до 10 см. Наблюдается комплементарная пространственная ассоциация выделений битумного вещества, выполняющего центральные части жил, и обрамляющего его сидерит-гематитового чехла. Составы апобитуминозных сидеритов по данным изучения на аналитическом электронном сканирующем микроскопе (АСЭМ Zeiss EVO 50XVP,

оснащенном и 40XVP энергодисперсионной рентгеновской системой INCA Energy 350), характеризуются недоокисленными формами углерода и содержат микровключения оксидов, возможно, карбонилы Ba, Zn, Eu. Образование ферриуглеродистых метасоматитов сопровождалось отложением сульфидов железа, цинка, серебра, свинца, Pb–Sb-сульфосолей, твердых растворов латуни ($\text{Cu}_{62-67}\text{Zn}_{40-33}$), медистого ($\text{Au}_{84.34}\text{Cu}_{15.66}$) и

высокопробного (Au_{100}) золота, а также фосфатов REE (рис. 2г). Наряду с объемно-поровой углеродизацией и жильным инъецированием пород битуминозным веществом развиты и беспорядочная сеть тонких сетчатых прожилков, и сравнительно мощные (до 0.2 м) эруптивные тела силикатно-углеродистых туффизитов (рис. 2а). В углеродистой матрице последних присутствуют микрочастицы углистого вещества, также переведенного во флюидизированное состояние.

Методами инфракрасной спектроскопии (ИКС) охарактеризован состав УВ из жильных возгонов и из объемно-углеродизированных субвулканических и терригенных пород. Для первых характерно высокое содержание конденсированных ароматических структур ($3038.3, 1598.8 \text{ см}^{-1}$) с различными типами замещения ($876.5, 812.2, 747.7 \text{ см}^{-1}$) и лифатических группировок ($2922.3, 2852 \text{ см}^{-1}$). Фиксируются также группы C=O, C–O и C–S, S=O ($1741.7, 1658.3, 1241.1, 1164, 1045.2, 698 \text{ см}^{-1}$). Состав УВ из углеродистого силикатного вещества дацитов определяют ароматические и различные кислородные группировки, отмечаются также бром-углеродистые связи, что подтверждается и непосредственными находками бромирита (AgBr). Наблюдаются последовательная объемная пропитка и отложение на поверхности минералов рыхлого сажеподобного УВ, образующего на поздней стадии полные псевдоморфозы по силикатной матрице (рис. 3а). Одновременно с фиксацией на силикатах УВ они обволакиваются новообразованиями кремнистого геля, а в пустотках среди углеродистого силикатного вещества обнаружены пластинчатые выделения самородного кремния и его недоокисленных форм (рис. 3б). Происходит отложение и разнообразных солевых, рудных микрофаз, в том числе самородных: Ag, Ni, Fe, Ti, Zn, W, твердых растворов: $\text{Ni}_{91.66}\text{Fe}_{8.34}$, $\text{Fe}_{99}\text{Mn}_1$, $\text{W}_{75.8}\text{Co}_{24.2}$, фосфатов REE и тория, фторида железа, сульфидов и сульфосолей. В углеродистом силикатном матриксе

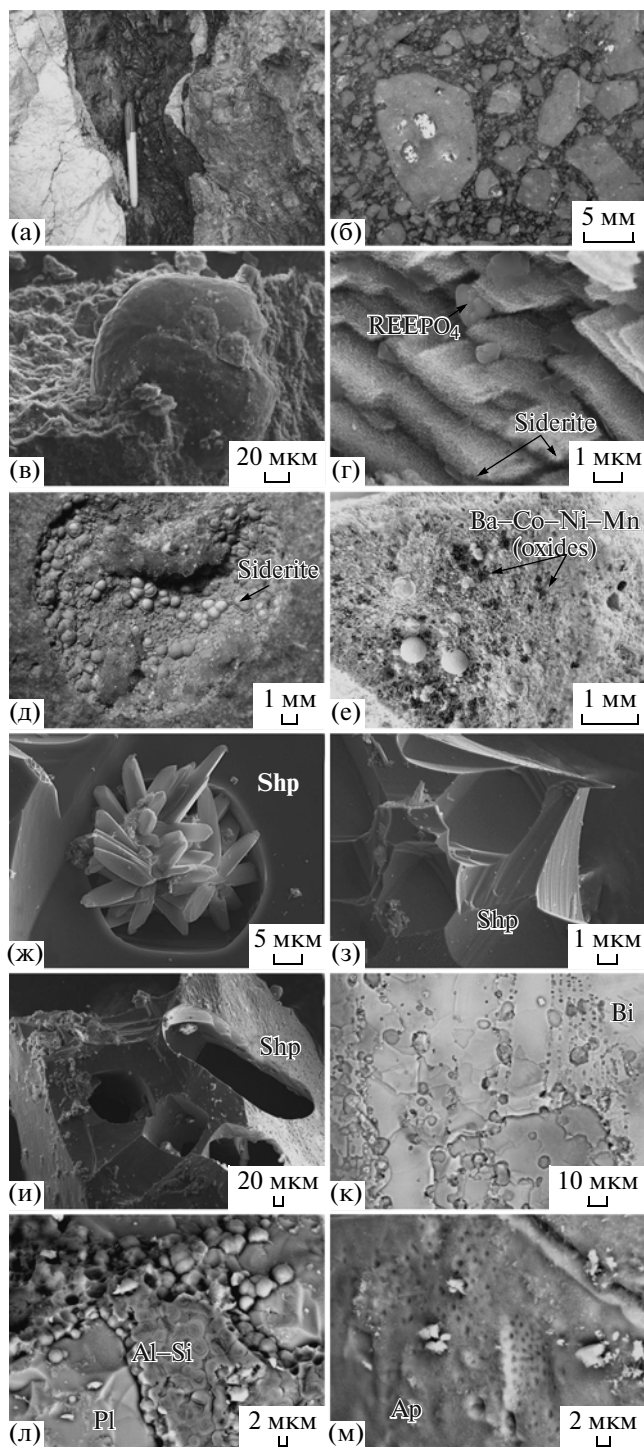


Рис. 2. Макро и микроструктурные проявления флюидной углеродизации и продукты преобразования вещества. а – инъекционный углеродистый туффизит; б – эруптивно брекчированный и углеродистый дацит; в – глобула битуминозного вещества в углеродистом флюидизате; г – новообразования сидеритового нановолокна на углеродистом веществе; д – жеода газового выщелачивания в базальте, выполненная агрегатами Ва-цеолита и сфероидами сидерита; е – отложение конденсатных Ni–Fe–Ba–Mn-микрокристаллов в полостях выщелачивания; ж–м – структуры дырочной газовой(?) коррозии минералов-мегакристов: ж–и – шпинели (ж – “роза” арагонита в октаэдрической каверне в шпинели – отражение органокислотного состава, разрушающего вмещающее силикатное вещество флюида), к – биотита, л – плагиоклаза, м – апатита. Съемка на АЭСМ: Zeiss EVO 50XVP (г, ж–м) во вторичных электронах.

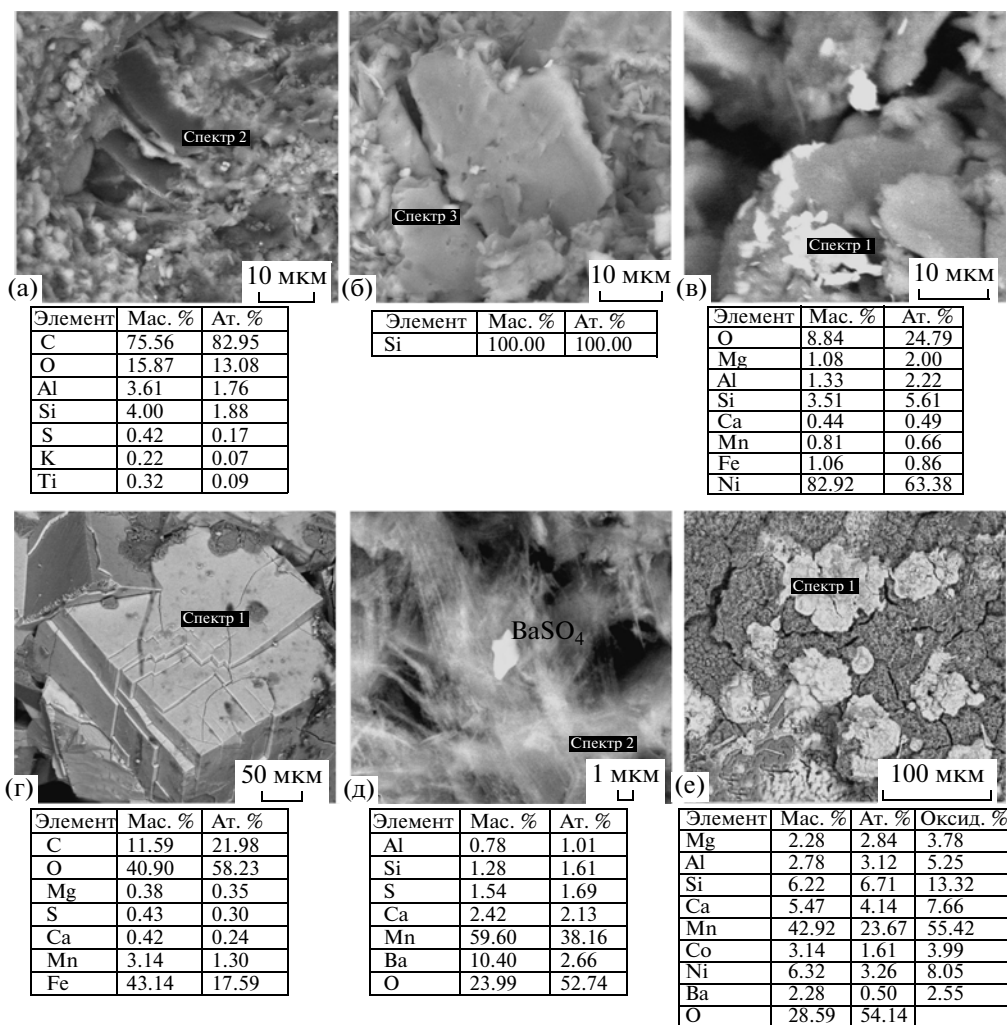


Рис. 3. Состав продуктов углеродизации и кислотной аргиллизации силикатного вещества. а – состав углеродистой силикатной матрицы; б, в – самородные: кремний (б) и железосодержащий никель (в); г – структуры роста и состав конденсатного кристалла сидерита из полости газового выщелачивания в базальте; д – состав рудных (Mn–Ba) нановолокон, слагающих сфероиды в деструктивных полостях базальта; е – морфология и состав выделений рудных конденсатных корок на губчатом монтмориллонитовом апобазальтовом матриксе. Съемка на АЭСМ: Zeiss EVO 50XVP в отраженных электронах. Суммы нормализованы к 100%.

постоянно фиксируются сера, барий, титан (рис. 3а). Последнее подтверждает подвижность титана при углеродистом метасоматозе [10]. В составе самородных фаз преобладает железосодержащий никель (рис. 3в). Рудные микрофазы образуют пластинчатые, серповидные частицы, локализуясь в углеродистом матриксе без видимой связи с какой-либо несущей гидротермальной средой, что, по видимому, отражает газотранспортный характер процесса [4]. Отложение углерода сопряжено с началом окисления, образованием виртуальной воды и CO₂, синтезом органических кислот, по-видимому, усиленных сульфогруппами, экстрагируемыми из углеродистого вещества вмещающих отложений. Это обусловило интенсивную кислотную декатионизацию и масштабную трансформацию силикатной основы субвулкани-

ческих пород в гидрослюдистые, кварц-каолиновые аргиллизиты в результате серии реакционных превращений: катион-протонного обмена, в целом трансформации Al⁴⁺ → Al⁶⁺, развития фелло-силикатов (каолинита, гидрослюд, монтмориллонита), выхода из кристаллических решеток примесных катионов и активной формы SiO₂. Создаются условия для синтеза подвижных форм элементов в результате комплексообразования с органическими соединениями (карбонилами, арилами) [2, 3, 8]. На поздней стадии с ростом окислительного состояния процессы углеродизации закономерно сменялись карбонатизацией. Миграция углеродистых флюидов через силикатные среды осуществлялась по тончайшим капиллярным каналам в условиях опрессовки, обеспечивающей их высокую химическую агрессивность [5, 14]. Органокислотные

флюиды в условиях повышенных температур обладают эффективной растворяющей способностью в отношении щелочноземельных катионов, что обуславливает полное экстрагирование последних с концентрированием Si и Al [9].

Характер метасоматических преобразований отражает продвижение газовой колонны вверх по восстанию и кислотную переработку перекрывающих субвулканический шток отложений базальтовой тефры олигоценового возраста. Последние фиксируют близость жерлового канала – возможного проводника газового потока, который распространился затем и по всей долгоживущей разрывной структуре. Кислотное преобразование дацитов и базальтовых тефроидов при диффузии высокосжатых углеродистых флюидов носит принципиально различный характер. Если первые трансформируются преимущественно в кварц-каолинит-гидрослюдистые аргиллизиты, обогащаются аморфным УВ и содержат целый спектр самородных элементов, то пористые, насыщенные кислородом отложения базальтовой тефры, активно буферизуя и окисляя углеродистый флюидный поток, преобразуются в монтмориллонит (сидерит, кальцит)-цеолитовые (Ba, Ca) аргиллизиты.

Изотопный состав углерода различных форм УВ, фиксируемого в аргиллизитах (определен на масс-спектрометре Ми-1201-В в ДВГИ ДВО РАН), характеризуется последовательным облегчением: $\delta^{13}\text{C} = -22.2\%$ в науглероженных песчанниках, $\delta^{13}\text{C} = -23.5\%$ в жильных битуминозных возгонах и $\delta^{13}\text{C} = -23.9\%$ во флюидно углеродистых дацитах, что в целом отражает некоторый сдвиг в область утяжеления по сравнению с составом углерода типичного углистого вещества $\delta^{13}\text{C} = -25...-26\%$ [12]. Контрастно тяжелым составом углерода отличаются сидериты – $\delta^{13}\text{C} = +4.0\%$ и кальциты $\delta^{13}\text{C} = -1.9\%$ из конденсатных сфероидов в базальтовой тефре при несомненно единой природе источника углерода.

Апобазальтовые тефроидные аргиллизиты характеризуются аномальным развитием пустотного дырочного пространства (до 20–30% объема породы) в виде новообразований жеод размером до 10 см, дырочных каналов, возникающих в результате газового выщелачивания, сублимации вещества и имеющих нередко отчетливую ориентировку в пространстве. Полости выщелачивания выполняются конденсатными сфероидными сидерита, кристаллическими агрегатами К–Ba-цеолита (гармотома), арагонита, барита, а также рудными микрокорками (рис. 3г, е). В тефроидных аргиллизитах отмечается высокая концентрация бария (до 2 мас. %) – индикаторного, “сквозного” элемента, концентрирующегося и в составе вещества углеродизированных дацитов. Флюидной коррозии подвергаются и относительно

устойчивые минералы-мегакристы из базальтовой тефры. Установлен уникальный характер развития дырочных структур разрушения шпинелей, слюд, полевых шпатов (рис. 2ж–м). Следует отметить отсутствие диффузионных границ реакционного процесса, промежуточных продуктов преобразования вещества, что может отражать его физическую природу при участии высокосжатого надкритического, водно-органокислотного флюида. В шпинелях остаются не затронутыми химическими изменениями фрагменты минерала даже при создании структуры типа “дуршлаг” при сохранении резисторных октаэдрических форм каналов коррозии (рис. 2ж–и). В процессе развития дырочного разрушения полевых шпатов, слюд (рис. 2к, л) происходит декатионизация силикатной основы. Наибольшую устойчивость к коррозии проявляет апатит – несиликатное соединение, хотя и в нем фиксируются следы упорядоченного микродырочного травления (рис. 2м).

Отчетливо проявлены процессы объемного сублимирования силикатного и рудного веществ под воздействием диффундирующих газов с отложением на поверхности минералов, стенках полостей выщелачивания и микротрещинах полифазных (карбонат-алюмосиликатных) микроагрегатных скоплений и рудных (Zn–Pb–Cu–Ni–Fe–Ba–Co–Mn) оксидных микрокорок (рис. 2е, 3е), иногда сливающихся в массивные агрегаты, фиксируя завершение процесса конденсации. В трещинных полостях обнаружены агрегаты рудных сублиматов, сложенные сфероидными рыхлой, пенообразной структуры (рудный “нановойлок”) – спутано-волокнистым (диаметр рудных нитей около 100 нм) агрегатом Mn–Ba-состава (рис. 3д). Поверхностные микрокорки слагаются подобным, но более конденсированным агрегатом рудных нановолокон. Они отличаются высокими (до 7 мас. %), но выдержанными лишь для определенного типа корок, концентрациями Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Ba (рис. 3е). Их морфологические особенности отражают газотранспортный механизм переноса и конденсации, а спектр рудных элементов этих образований (возникающих в результате сорбции продуктов органокислотного разложения базальтового вещества) полностью идентичен рудным коркам (КМК) океанических областей [1], отличаясь лишь более высокими концентрациями элементов и скоростями накопления. Генезису высокообогащенных, бариевых КМК, образующихся в результате континентальных эндогенных процессов с участием УВ флюидов, будет посвящено отдельное сообщение. Здесь же отметим, вероятно, общий характер процесса преобразования силикатного вещества под воздействием углеводородных флюидных потоков, что подтверждается, например, данными [13].

Таким образом, в результате инверсии окислительного состояния углеродистых флюидов произошёл масштабный синтез органоокислотных соединений, диффузия которых в сплошных пористых средах в условиях высокой опрессовки, без перехода в состояние истинных растворов, обусловила преобразование силикатного вещества пород (при существенной роли сублимации) в различные типы аргиллизитов. Состав последних определялся различной буферующей емкостью субстратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ДВО РАН (проект 10–1–П16–02) и Президиума РАН (проект № 16 фундаментальных исследований по программе “Природные катастрофы. Изменение окружающей среды”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батурин Г.И. Руды океана. М.: Наука, 1993. 303 с.
2. Буслаева Е.Ю., Новгородова М.И. Элементоорганические соединения в проблеме миграции рудного вещества. М.: Недра, 1989. 151 с.
3. Гурская Л.И. Платинометальное оруденение черносланцевого типа и критерии его прогнозирования. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2000. 208 с.
4. Дистлер В.В., Юдовская М.А. В кн.: Геодинамика, магматизм и минерализация континентальных окраин севера Тихоокеанского региона. Магадан, 2003. Т. 3. С. 33–35.
5. Жузе Т.П. Сжатые газы как растворители. М.: Наука, 1974. 110 с.
6. Иванкин П.Ф., Назарова Н.И. Глубинная флюидизация земной коры и ее роль в петрогенезисе, соле- и нефтеобразовании. М.: ЦНИГРИ, 2001. 206 с.
7. Летников Ф.А. // ДАН. 2005. Т. 401. № 2. С. 205–208.
8. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Сафронов П.П. // ДАН. 2009. Т. 425. № 1. С. 94–97.
9. Сиротенко Л.В. Дегазация Земли. Геофлюиды, нефть, газ, парагенезисы в системе горючих полезных ископаемых. Тез. Междунар. конф. М.: ГЕОС, 2006. С. 232–235.
10. Томсон И.Н., Полякова О.П., Полохов В.П., Нивин В.А. // Геология руд. месторождений. 1993. Т. 35. № 4. С. 344–351.
11. Финько В.И., Магидович В.И. // Геология руд. месторождений. 1962. № 3. С. 115–124.
12. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Минеральные индикаторы литогенеза. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 556 с.
13. Charlou J.L., Bougault H., Appriou P. et al. // Geochim. et cosmochim. acta. 1991. V. 55. P. 3209–3222.
14. Liebscher A. // Geofluids. 2010. V. 10. P. 3–19.