551.7
П 78

ПРОБЛЕМЫ ОСАДОЧНОЙ ГЕОЛОГИИ ДОКЕМБРИЯ

7 Книга 2

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЛИТОСФЕРЫ

МЕЖДУНАРОДНАЯ ПРОГРАММА
ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРЕЛЯЦИИ
ПРОЕКТ 91
«МЕТАЛЛОГЕНИЯ ДОКЕМБРИЯ»

ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR
INSTITUTE OF THE LITHOSPHERE

INTERNATIONAL GEOLOGICAL
CORRELATION PROGRAMME
THE PROJECT 91
«METALLOGENY OF THE PRECAMBRIAN»

PROBLEMS OF SEDIMENTARY GEOLOGY OF THE PRECAMBRIAN

Volume 7 book 2

CARBONACEOUS FORMATIONS AND THEIR ORE-BEARING FEATURES

Editor-in-chief
academician A. V. Sidorenko

PUBLISHING HOUSE «NAUKA»
MOSCOW 1981

ПРОБЛЕМЫ ОСАДОЧНОЙ ГЕОЛОГИИ ДОКЕМБРИЯ

Выпуск 7 книга 2

УГЛЕРОДИСТЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ И ИХ РУДОНОСНОСТЬ

Главный редактор
академик А. В. Сидоренко

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1981

551.7+551.71/72+552.5+552.14

УДК 552.5+552.143 : 551.73(063)

Сборник отражает современный уровень знаний в области изучения метаморфизованного углеродистого вещества в докембрии и нижнем палеозое и является первым опытом всестороннего систематизированного изложения важнейших вопросов накопления и преобразования органического вещества и его влияния на процессы рудообразования.

В книге 2 освещаются вопросы литологии, геохимии и условия формирования углеродистых отложений. Ряд статей посвящен методам изучения метаморфизованного органического вещества, а также данным лабораторного моделирования процессов накопления углеродистого вещества. Приводятся конкретные данные о связи различных полезных ископаемых с углеродистыми отложениями.

Редакционная коллегия:

академик А. В. СИДОРЕНКО (главный редактор),
Ю. А. БОРЩЕВСКИЙ, В. И. КАЗАНСКИЙ, В. М. МОРАЛЕВ,
О. М. РОЗЕН, Св. А. СИДОРЕНКО,
Н. А. СОЗИНОВ (ответственный за выпуск), В. А. ТЕНЯКОВ

This volume gives an outline of the to-date level of knowledge on the study of metamorphosed carbon matter in the Precambrian and Lower Paleozoic, and is the first attempt to systematic treatment in detail of the major problems that have an important bearing on the accumulation and transformation of organic matter and its influence on metallogenetic processes.

Volume 2 is dedicated to the problems of lithology, geochemistry and environmental conditions of Carbonaceous Formations. Some articles have as their subject the methods of study of metamorphosed organic matter, considering data in the laboratory modelling of carbon matter accumulation processes as well. Factual data in the relationships between various mineral resources and carbonaceous Formations are given.

Editorial Board:

Academician A. V. SIDORENKO (editor-in-chief),
Y. A. BORSCHEVSKY, V. I. KAZANSKY, V. M. MORALEV,
O. M. ROZEN, Sv. A. SIDORENKO,
N. A. SOZINOV (responsible editor), V. A. TENYAKOV

23215 V IV

БІБЛІОТЕКА
Інститут геохімії і фізики
мінералів АН УРСР

П 20801—322
055(02)—81 287—81, кн. 2.1904010000.

© Издательство «Наука», 1981 г.

ЛИТОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

УДК 550.42

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ТИПИЗАЦИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ ФОРМАЦИЙ

О. В. ГОРБАЧЕВ, Н. А. СОЗИНОВ

Характерная особенность углеродсодержащих осадочных пород фанерозоя и докембрия — темная (за счет рассеянного органического вещества) окраска и алеврито-пелитовая размерность терригенной составляющей. Это нашло отражение и в названиях, применяемых для обозначения углеродсодержащих пород: «черные сланцы», «черносланцевая формация» и т. д.

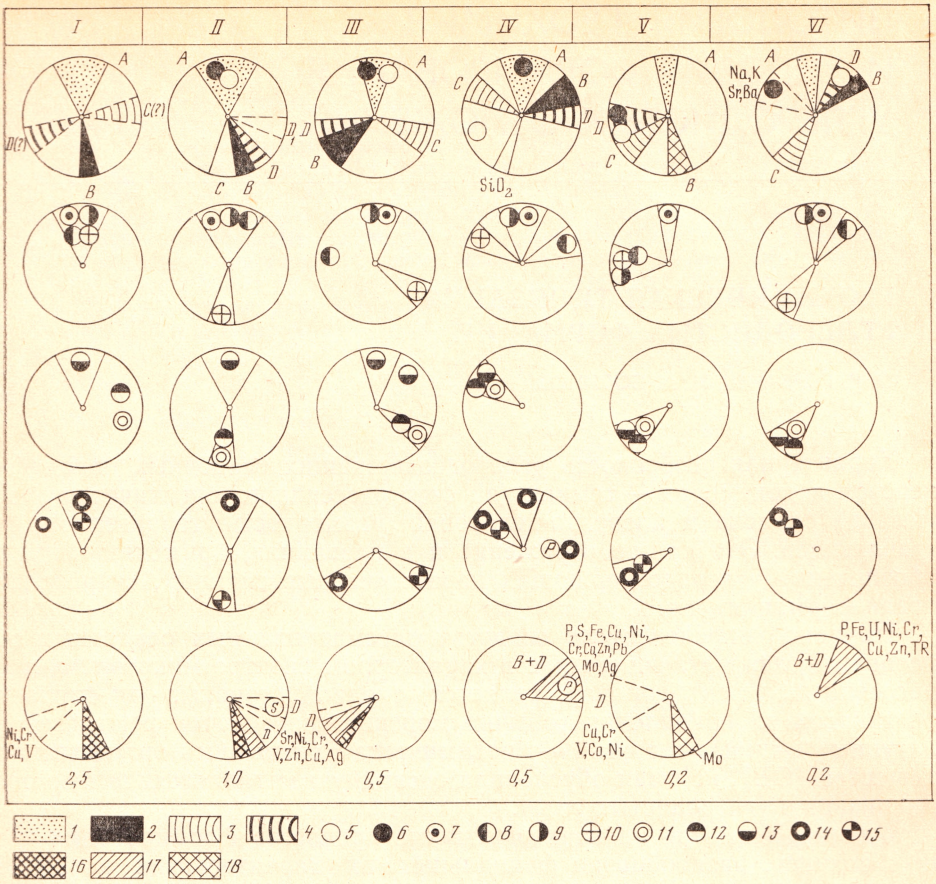
Причиной определенного сходства рассматриваемых осадочных образований, запечатлевшегося и в характерном спектре микроэлементов, рассеянных в этих породах, является, с одной стороны, однотипность обстановок их накопления (обычно морские, шельфовые, реже озерно-лагунные фации), с другой — биохимическая активность органического вещества (ОВ), которая обусловила очевидную металлогеническую специализацию углеродистых толщ.

Однако, несмотря на конвергентность процессов формирования черных сланцев, разнообразие фациальных их характеристик позволяет выделить целый ряд формационных типов: терригенно-углеродистый, кремнисто-углеродистый, карбонатно-углеродистый и вулканогенно-кремнисто (карбонатно)-углеродистый [5].

Естественно, что каждый из перечисленных формационных типов отличается специфическим геохимическим спектром, в котором отразились различия в условиях формирования углеродистых пород. В данной работе сделана попытка оценить указанные различия и типизировать углеродистые формации по геохимическим данным. Помимо этого, рассмотрены корреляционные соотношения между различными группами химических элементов в породах, слагающих важнейшие типы формационных комплексов, в зависимости от состава рассеянного органического вещества — гумусового, с одной стороны, и сапропелевого — с другой.

В работе анализируются углеродистые формации (главным образом по литературным данным) в возрастном диапазоне от докембрия до эоцена. С этой целью были использованы обзоры по геологии месторождений черных сланцев США [8—11], где приведены данные исследований более 800 образцов черных сланцев из 20 углеродистых формаций. Для сравнения рассмотрены материалы по другим регионам: угленосные отложения Западной Украины [2], доманикоидные формации Урала и т. д. Породы, входящие в состав этих формаций, не метаморфизованы либо слабо метаморфизованы.

Учитывая, что корреляционные соотношения между химическими элементами в углеродсодержащих породах и их группами сохраняют устойчивость даже на высоких ступенях метаморфизма [1, 4, 7 и др.], полученные данные в какой-то мере могут быть использованы при изучении докембрийских метаморфизованных углеродистых отложений в целях воссоздания обстановок образования и определения их формационной принадлежности.



Группировка химических элементов в углеродистых формациях

Вертикальные ряды: *I—VI* — формационные типы: *I—III* — терригенно-углеродистый (подтипы: *1* — собственно терригенный, *II* — кремнисто-терригенный, *III* — кремнисто-карбонатно-терригенный), *IV* — кремнисто-углеродистый (подтип кремнистый), *V—VI* — карбонатно-углеродистый (подтипы: *V* — карбонатный, *VI* — эвапоритовый)

1—4 — корреляционные группы: *1* — терригенная (*A*), *2* — органогенно-хемогенная (*B*), *3* — карбонатная (*C*), *4* — аутигенная (*D*); *5—15* — геохимические индикаторы (горизонтальные ряды сверху вниз): *5* — бор, *6* — калий, *7* — алюминий, *8* — титан, *9* — железо, *10* — марганец, *11* — CO_2, *12* — кальций, *13* — магний, *14* — барий, *15* — стронций; *16—18* — типы органического вещества: *16* — углистое (лигнин), *17* — сапропелевое, *18* — жидкие битумы. Цифры в нижнем ряду — коэффициент кластофильности (*K*kf)

Группирование широкой гаммы элементов (более 20) в соответствии с характером корреляции связи между ними проводилось по корреляционным матрицам с помощью векторных диаграмм [6] с применением методов кластер-анализа (построение дендрограмм по методике Девиса [3]).

Группировка элементов и расположение основных групп на круговых диаграммах, предложенные ранее [11], нами несколько модифицированы и обобщены в соответствии с задачами данной работы.

Выделяются три основные группы коррелированных элементов (рисунок).

A — группа элементов терригенного происхождения — обычно Ti, Al и изоморфные с ними Ga, Zr, Sc, а также кремнезем, за исключением случаев, когда он имеет аутигенный характер. Калий и натрий обычно входят в эту группу, но их присутствие будет оговорено особо.

B — органогенно-хемогенная группа, в которую входят органический углерод и с ним связанные элементы — обычно Mo, Cu, Zn, Pb, V и др. В зависимости от различных факторов набор элементов в этой группе и соотношение с другими группами существенно меняются.

C — карбонатная группа, обычно включающая Ca и CO_2 (отнесение к этой группе магния, марганца и стронция будет оговорено особо).

Кроме того, выделяется подгруппа *D* — аутигенная, включающая главным образом халькофилы. Обычно эти элементы тесно ассоциируют с ОВ (группа *B*), но при повышенных содержаниях S или P они обособляются в отдельную группу.

Повышенные содержания кремнезема, меди, бария, а в эвапоритах — щелочей, стронция и бора также приводят к их обособлению (фиксация в виде самостоятельных минералов).

Перечисленные группы в виде секторов наносятся на круговые векторные диаграммы. Центр группы *A* фиксируется у вертикального радиуса (0°), и остальные группы достраиваются по величине значимых коэффициентов корреляции ($r = \cos \alpha$).

Величина косинуса угла между векторами, ограничивающими группировки элементов, является мерой внутригрупповой корреляционной связи и характеризует соотношения между главными группами, что имеет определенный геохимический смысл.

Анализ литологических особенностей пород, слагающих углеродистые толщи, и учет геохимических данных позволили нам выделить шесть формационных типов, из которых три отвечают уже упомянутым выше [5], два являются переходными (кремнисто-терригенный и карбонатно-кремнисто-терригенный типы) и один представлен эвапоритами, формировавшимися в специфических условиях осадконакопления.

Для каждого из шести типов построена диаграмма распределения основных корреляционных групп элементов.

На основе этих диаграмм (см. рисунок) последовательно (по горизонтальным рядам сверху вниз) рассмотрено сравнительно с главными группами поведение ряда элементов — индикаторов условий формирования исходных осадков. Так, степень фракционирования в группе алюминий (титан) — железо — марганец (триада по Н. М. Страхову, второй сверху ряд) служит показателем уровня химической дифференциации пород, слагающих формацию.

Наличие связи калия и бора с группой терригенных элементов *A* также является палеофациальным индикатором, а наличие повышенных концентраций того и другого в глинистой части пород может свидетельствовать о солевом составе вод палеобассейна.

Определяющим в поведении кальция и магния (третий ряд) является: 1) появление их в превалирующей карбонатной форме (уход из группы *A* и корреляции с CO_2) и 2) появление доломитовой фазы в карбонатном осадке (взаимная корреляция Ca и Mg с CO_2). Оба факта имеют важный геохимический смысл.

Поведение бария и стронция (четвертый ряд) определяется, с одной стороны, различием в их свойствах (бóльшая биофильность и талассофильность стронция, связь его с фосфором и морскими организмами), с другой — фациальными условиями формирования осадков — наличием положительной корреляции как в практически бескарбонатных породах, так и в существенно карбонатных породах и эвапоритах.

Кроме перечисленных геохимических индикаторов, был рассчитан коэффициент кластофильности — K_{kf} (см. рисунок, нижний ряд), представляющий отношение числа элементов, коррелированных в группе *A* (терригенной), к общему числу элементов в остальных группах, что позволяет хотя бы приблизительно количественно оценить соотношение элементов по группам в различных типах углеродистых формаций. Ниже приводится краткая характеристика последних.

Углеродисто-терригенная формация. Первая диаграмма отвечает собственно терригенному типу. В качестве примера могут служить черные алевролиты и аргиллиты позднепалеозойского возраста (штаты Кентукки, Индиана и др., США), тесно ассоциированные с угленосными толщами. Их формирование было связано с условиями прибрежного мелководья (континентальный шельф).

Геохимический облик этой формации определяют элементы, выделяемые в качестве группы *А*. Коэффициент кластофильности здесь больше 2,5. Одновременное присутствие в этой группе таких элементов, как титан, алюминий, железо, магний, стронций, барий, т. е. элементов с совершенно различной миграционной способностью, свидетельствует о крайне слабой степени химической дифференцированности осадка. Карбонатная группа не выражена. Основные компоненты рассеянного ОВ имеют гумусовую природу.

Отсутствие корреляции никеля, хрома, ванадия и меди с какой-либо из основных групп, по-видимому, связано с эпигенетическим характером минерализации.

Второй тип — кремнисто-терригенные формации — представлен, как правило, чередованием песчаников, алевролитов, кремнистых аргиллитов и углистых пород, иногда в ассоциации с мергелями. В качестве примера взяты формация Чероки и ее аналоги (США). Возраст большинства углеродистых горизонтов — поздний карбон.

К этому же типу принадлежат сланцы Нонсач позднедокембрийского возраста. Условия формирования — мелководные шельфовые (в период развития трансгрессии) либо эпиконтинентально-морские.

Выделяются все три корреляционные группы, но элементы группы *А* играют основную роль ($K_{\text{к}}>1$). Группы *В* и *С* сближены и антибатны группе *А*.

Степень дифференцированности элементов в осадках определяется соотношением элементов триады: алюминий и железо фиксируются в терригенной группе, марганец — в карбонатной. Здесь же присутствуют кальций и стронций. Магний, барий, а также калий совместно с бором входят в группу *А*.

Органическое вещество имеет смешанную природу: углистые остатки наземной растительности ассоциируют с морской фауной. Появляется группа микроэлементов (свинец, цинк, медь, никель, ванадий, молибден), связанных с ОВ, сапропелевой природы [2].

Все это подтверждает переходный характер формационных комплексов описываемого типа и свидетельствует о существенно большей роли морских условий осадкообразования по сравнению с собственно терригенным типом.

В третью группу выделены кремнисто-карбонатно-терригенные формации, по составу и происхождению близкие к кремнисто-терригенным, но с большим удельным весом карбонатных пород в разрезе. К этому ряду могут быть отнесены углеродистые отложения формации Тэкет, аналогичные по возрасту и условиям формирования (эпиконтинентальное море) описанным выше терригенным комплексам. Однако в данном случае углеродистые сланцы ассоциируют главным образом с карбонатными породами. Это богатая органикой формация с обильной морской фауной.

На диаграмме все три основные группы разделены. Промежуточное положение кремнисто-карбонатно-терригенной формации выражено в целом ряде геохимических признаков. Так, калий и бор здесь, как и в случае кремнисто-терригенных формаций, входят в группу терригенных элементов (группа *А*). Триада распадается. Железо тяготеет к микроэлементам группы ОВ и находится преимущественно в сульфидной форме. Марганец вместе с кальцием и CO_2 выделяется в карбонатную группу. Связь магния с терригенной группой указывает на отсутствие доломитовой фазы. Стронций и барий резко разделены. Барий ассоциирует с микроэлементами биофильной группы, стронций — с карбонатной группой и, вероятно, связан с арагонитом. Спектр микроэлементов, тяготеющих к ОВ, свидетельствует о сапропелевом его составе.

В качестве четвертого типа выделяются кремнисто-углеродистые формации. Для них характерна следующая ассоциация: черные углеродистые кварциты, мергели и известняки. Возрастной диапазон описываемых образований — от девона до мела. К этой группе принадлежат

формации Фосфория, Хэуэй, Чаттануга и целый ряд других. По условиям формирования это отложения шельфа эпиконтинентальных бассейнов либо окраинных зон миогеосинклиналей, с преобладанием биохимических осадков над терригенными. Последнее проявляется в сужении сектора *A* на диаграммах, K_{kf} падает до 0,5. Одновременно отмечается сближение секторов групп *A, B* и *C* и их антибатность к кремнезему. Индикаторные группы свидетельствуют об интенсивной биохимической дифференциации. Все элементы триады — в разных группах. Бор разделяется с калием, барий — со стронцием. Последний в повышенных концентрациях ассоциирует с фосфатами, ОВ и большинством микроэлементов.

Карбонатно-углеродистая формация по фациальному типу слагающих пород разделяется на два подтипа — собственно карбонатный и карбонатно-эвапоритовый.

Собственно карбонатный подтип характеризуется тесным переслаиванием углеродистых сланцев и карбонатных пород. К этому типу относятся широко известные формации медистых сланцев Мансфельд, Оутокумпу и др. Здесь он рассматривается на примере формации Грин-Ривер (США). Формирование высокоуглеродистых сланцев, содержащих кероген и жидкие битумоиды, кальцит, доломит, пирит, происходило в озерных условиях с повышенной концентрацией кальция и натрия.

На диаграмме резко сокращен сектор, занимаемый терригенной группой. Величина коэффициента кластофильности снижается до 0,2. Предельная химическая дифференциация фиксируется по отделению элементов триады от терригенной группы и по разделению титана и алюминия. Калий и бор не принадлежат к элементам терригенной группы и фиксируются вместе с железом, марганцем и микроэлементами в аутигенной группе. Отсутствие корреляции ОВ с этой группой связано, по-видимому, с аллохтонной природой этого вещества, представленного когда-то подвижными нефтяными и газообразными флюидами.

В целом перечисленные геохимические особенности свидетельствуют о предельной химической дифференциации компонентов этого типа формаций.

Карбонатно-эвапоритовый подтип рассматривается на примере комплекса Парадокс формации Хэрмоус (США), сложенного циклическим чередованием известняков, доломитов, ангидрита и галита. Аридные условия и аномальный солевой режим бассейна отразились в обособлении специфической группы элементов — калий, натрий, барий, стронций, концентрации которых резко повышены. Одновременно это выразилось в более слабой, чем в предыдущем типе, дифференцированности групп: титан коррелируется с алюминием, а группа ОВ и группа микроэлементов сближены с терригенной группой *A*. С этой же группой связан и бор, потерявший связь с калием. Высокие концентрации этих двух элементов отражают повышенную соленость вод бассейна.

Таким образом, проведенное исследование, основанное на изучении характера корреляционных связей между элементами, с применением перечисленных геохимических индикаторов показывает наличие ряда формационных типов углеродистых отложений, различающихся по составу и спектру микроэлементов (от терригенного к карбонатным), по мере того как падает роль терригенной составляющей и увеличивается значение хемогенно-биогенных факторов в процессах седиментации.

В самой общей форме это отражается в величине K_{kf}, который падает в ряду терригенные — карбонатные формации от 2,5 до 0,2. Каждый из шести приведенных типов распределения, отвечающих конкретным формационным типам углеродистых отложений, обладает определенным соотношением перечисленных корреляционных групп и индикаторных пар, отражающих особенности обстановок, в которых проходила их аккумуляция.

Показано (см. рисунок, второй ряд снизу), что в зависимости от формационной принадлежности отложений меняется тип ОВ. В терри-

генных формациях может присутствовать углистое вещество с преобладанием лигниновой составляющей, в кремнисто-карбонатных — преобладают сапропелевые компоненты. В зависимости от этого заметно меняется связь с ОВ различных микроэлементов. Так, в отложениях континентально-трансгрессивных серий, где преобладает ОВ лигнинового типа, эта связь либо отсутствует, либо нарушена в процессе метаморфизма углистого вещества.

В случае ОВ смешанного состава (переходные формации II, III, см. рисунок) эта связь становится заметной, а число микроэлементов возрастает до 7—8.

Максимальное количество микроэлементов, ассоциирующих с ОВ (более 12), и их наибольшие концентрации (выше средних для углеродистых формаций в 5—10 раз) отмечаются в отложениях кремнисто-углеродистой формации (тип Фосфория), где преобладает сапропелевый тип ОВ. В данном случае к биофильным элементам, по-видимому, принадлежит и стронций.

Таким образом, описанные типы распределения микроэлементов могут до известной степени служить моделями при сравнительном изучении углеродистых толщ, формационная принадлежность которых по тем или иным причинам недостаточно ясна. Это касается регионов со слабой обнаженностью либо покрытых породами осадочного чехла.

С учетом устойчивости корреляционных отношений между элементами и их группировками в условиях метаморфизма, что показано в целой серии работ, эта методика может быть использована при изучении докембрийских метаморфизованных формаций. Однако этому, безусловно, должны предшествовать геохимичские исследования по выяснению влияния факторов метаморфизма на поведение ОВ и связанных с ним химических элементов.

ABSTRACT

GEOCHEMICAL TYPIFICATION OF CARBONACEOUS FORMATIONS

O. V. GORBACHEV, N. A. SOZINOV

A method to the interpretation of abundant geochemical data is proposed. By the use of the vector-diagram of correlation coefficients, specific group-indicators (triad elements, K—B, Sr—Ba) and the clastophyllic coefficient, a series of models of the distribution of the major conjunctive groups of chemical elements was developed. The models correspond to specific types of carbonaceous rock formations. The method proposed can be used to typify carbonaceous formations when the rock character is not clearly defined and may be used for the study of metamorphosed carbon-bearing rock deposits in the Precambrian.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бурков Ю. К.* Геохимические ассоциации как индикатор формирования осадочных толщ.— Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. Л.: ВСЕГЕИ, 1975. 20 с.
2. *Вульчин Е. И.* Парагенетические ассоциации элементов в каустобиолитах запада Украины.— В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. Киев: Наук. думка, 1978, с. 27—32.
3. *Девис Дж.* Статистика и анализ геологических данных. М.: Мир, 1977. 572 с.
4. Докембрий и проблемы формирования земной коры/А. В. Сидоренко, В. А. Теняков, Св. А. Сидоренко, Н. А. Созинов и др. М.: Наука, 1978. 312 с.
5. *Созинов Н. А., Сидоренко Св. А.* О формационных типах углеродистых сланцев докембрия и фанерозоя.— ДАН СССР, 1976, т. 227, № 3, с. 684—687.
6. *Harman H. H.* The modern factor analysis. Chicago: Univ. Press, 1960. 469 p.
7. *Leake B. E.* The chemical distinction between orto- and paraamphibolites.— J. Petrol., 1964, vol. 5, N 2, p. 238—254.

8. *Vine J. D.* Element distribution of some shelf and engeosinclinal black shales.— Geol. Surv. Bull., 1966, N 1214-E. 31 p.
9. *Vine J. D. Tourtelot E. B.* Geochemical investigation of some black shales and associated rocks.— Geol. Surv. Bull., 1969, N 1314-A. 43 p.
10. *Vine J. D., Tourtelot E. B.* Geochemistry of black shale deposits: A summary report.— Econ. Geol., 1970, vol. 65, N 3, p. 253—272.
11. *Vine J. D., Tourtelot E. B., Keith J. R.* Element distribution in some trough and platform types of black shales and associated rocks.— Geol. Surv. Bull., 1969, N 1214-H. 38 p.

УДК 552.5(571.5)+551.732+550.4

УГЛЕРОДИСТЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ВЕРХНЕГО ДОКЕМБРИЯ ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА, ИХ ЛИТОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ

Е. П. АКУЛЬШИНА, Ю. П. КАЗАНСКИЙ, В. Г. ПЕТРОВ, Г. М. ПИСАРЕВА, С. В. САРАЕВ

В разрезе верхнего докембрия Енисейского кряжа выделяются следующие стратиграфические подразделения (снизу вверх) [2]: сухопитская серия — кординская, горбилокская, удерейская, погорюйская, сосновская свиты; тунгусикская серия — потоскуйская, шунтарская, киргитейская свиты; ослянская серия — нижнеангарская, дашкинская свиты.

Вышеперечисленные свиты отличают своеобразный парагенез пород и особенности чередования в разрезе. Это в равной степени относится и к верхнедокембрийским углесодержащим породам, которые формируют мощные (1000 м и более) толщи либо встречаются в виде отдельных пачек и пластов в терригенных и карбонатных отложениях. Разрезы, сложенные углеродистыми, преимущественно глинисто-сланцевыми породами, включают отложения кординской, удерейской, потоскуйской, шунтарской и киргитейской свит.

Детальное изучение разрезов указанных свит в разных районах Енисейского кряжа свидетельствует о сложном, быстро изменяющемся строении, что является отражением различного тектонического режима и фациальных условий осадконакопления. Ниже приводятся сведения, характеризующие особенности строения углеродистых свит, а также условия их формирования.

Строение разрезов. Наиболее древняя, кординская свита сложена переслаивающимися полимиктовыми и олигомиктовыми песчаниками, гравелитами, конгломератами, глинистыми и алеврито-глинистыми сланцами. В составе галек базальных конгломератов кординской свиты отмечаются карбонатные породы подстилающей пенченгинской свиты и граниты.

Базальные грубообломочные горизонты выше по разрезу сменяются песчаниками и сланцами. Обломочный материал (60—90%) песчаников представлен кварцем (50—80%) и полевыми шпатами (20—50%), характеризуется хорошей окатанностью. Цемент песчаников — кварц-хлоритового состава с примесью карбонатов.

Среди сланцев преобладают черные и темно-серые, первоначально алеврито-глинистые разности, преобразованные в кварц-биотитовые сланцы. Содержат обычно обильную (до 10%) тонкочешуйчатую вкрапленность графита. Характерной особенностью сланцев кординской свиты является высокое содержание в них (до 27—33%) глинозема. Слюдисто-глинистое вещество пород состоит из гидрослюды, хлорита, присутствуют также смешанослойные минералы. Содержание $C_{орг}$ в среднем по свите 0,02%.

Удерейская свита сложена темно-серыми, зеленовато-серыми, черными филлитами, глинистыми, алевритово-глинистыми сланцами. В отдельных разрезах свиты встречены редкие маломощные прослои песчаников. На востоке Енисейского кряжа (р. Горбилок) среди вышеописанных пород наблюдаются линзы известковистых филлитов и алевритистых сланцев, редко глинистых известняков. Наиболее обогащена углеродистым веществом нижняя часть свиты, здесь же отмечаются повышенные содержания (до 3—5%) вкрапленных сульфидов (пирит, пирротин, арсенопирит, халькопирит, редко галенит). Слойчатость горизонтальная, обусловленная чередованием светлых слойков, обогащенных алевритовым материалом, и темных, обогащенных глинисто-углеродистым веществом. Мощность слойков от 0,1 до 5 см. Нередко породы неясно-слоистые и неслоистые.

Среди филлитов и сланцев преобладают серицитовые, хлорит-серицитовые разности с примесью обломочных неокатанных зерен кварца, в меньшей степени — полевых шпатов алевритовой размерности. Углеродистое вещество обычно преобразовано до тонкочешуйчатого графита. Содержание его колеблется от сотых долей процента до нескольких процентов. Карбонаты в породе распределены неравномерно, содержание их не превышает 10%. Они представлены кальцитом, редко сидеритом и образуют отдельные ромбоэдрические зерна или обособленные агрегаты. Глинистое вещество удерейской свиты состоит из гидрослюды и хлорита. Хлориты имеют магнезиально-железистый состав. Однако содержание натрия и железа в глинистом веществе повышено относительно ожидаемого для данного минерального состава.

Строение потоскуйской свиты в целом для всей территории Енисейского кряжа изменчиво. Наиболее детально с геохимических позиций изучены восточные разрезы свиты в районе р. Горбилок. Нижняя часть свиты (мощность 1000 м) сложена здесь довольно однообразными темно-серыми и черными глинистыми и алевритово-глинистыми сланцами. Выше залегает толща мощностью около 400 м, сложенная переслаивающимися темно-серыми и черными углеродисто-хлоритоидными сланцами, глинистыми, алевритово-глинистыми сланцами, кварцитовидными песчаниками с горизонтом серых брекчиевидных известняков в средней части пачки. Разрез свиты заканчивается пачкой серых, темно-серых кристаллических известняков со строматолитами в основании. Общая мощность пачки 250—300 м. Наиболее обогащена углеродистым веществом нижняя часть свиты, особенно отдельные прослои углеродисто-хлоритоидных сланцев второй пачки. Содержание $C_{орг}$ в среднем по свите достигает 0,2%.

Состав глинистого вещества в пределах потоскуйской свиты меняется снизу вверх. В нижней части оно представлено гидрослюдой, хлоритом и каолинитом, в верхней карбонатной части — только гидрослюдой. В хлоритоидных сланцах хлоритоид не только присутствует в глинистом веществе, но и образует более крупные агрегаты и пластинки.

Шунтарская свита сложена черными, темно-серыми углеродистыми, глинистыми, карбонатно-глинистыми, алевритово-глинистыми, хлоритоидными сланцами с прослоями известняков и доломитов (иногда строматолитовых). Сравнительно редки прослои песчаников. Наиболее высокое содержание $C_{орг}$ достигает 4—8%. Характерны тонкая вкрапленность пирита, пиритовые конкреции, тонкие (первые сантиметры, редко десятки сантиметров) прослои тонкозернистого пирита.

Глинистые сланцы горизонтальнослоистые (для отдельных разрезов характерны косая слойчатость, волноприбойные знаки), сложены хлоритом, серицитом, гидрослюдой, хлоритоидом. Выделения углеродистого графитистого вещества в виде «полос» и более изометричных по форме сгустков распределены в породе неравномерно. Общее содержание его, по петрографическим данным, может достигать 20—30%. Крайне неравномерно в сланцах распределен и обломочный кварц.

В составе карбонатных и карбонатно-глинистых пород шунтарской

свиты установлены доломит, кальцит и более редкий сидерит, причем снизу вверх по разрезу соотношение карбонатов изменяется в пользу доломита.

Мощность и состав свиты изменчивы — от 600—1000 м на востоке Енисейского кряжа, где наблюдается максимальное содержание прослоев карбонатов в разрезе, до 2000 м на западе, где широко распространены прослои туфогенных песчаников и туфобрекчий.

Глинистое вещество шунтарской свиты состоит из гидрослюды, хлорита, каолинита, монтмориллонита и пирофиллита. Магнезиально-железистый хлорит в большом количестве содержится в бассейне рек Тис и Вороговка. Каолинит, гётит и пирофиллит присутствуют в бассейне рек Ангара и Дашка.

Строение разрезов киргитейской свиты изменчиво. На востоке Енисейского кряжа, в районе р. Горбилок, она сложена в нижней части переслаивающимися темно-серыми, серыми, черными глинистыми, косослойчатыми, с трещинами усыхания алевритистыми, песчанистыми сланцами, известково-глинистыми, углеродистыми, хлоритоидными сланцами с прослоями кварцитовидных песчаников и строматолитовых известняков (общая мощность 550 м); в средней части — темно-серыми и черными доломитами, известняками с прослоями черных и темно-серых карбонатно-глинистых сланцев (общая мощность 320 м). Заканчивается разрез темно-серыми и черными глинистыми сланцами с прослоями хлоритоидных сланцев и кварцитов (320 м). Общая мощность свиты около 1200 м. Наиболее обогащены углеродистым, графитистым веществом хлоритоидные и глинистые сланцы (по петрографическим данным, до 10—15%).

Западнее (р. Большой Пит, совхоз Широкий) мощность свиты, по оценкам отдельных авторов, увеличивается до 3000 м. Нижняя часть разреза сложена горизонтальнослоистыми черными углеродистыми алеврито-глинистыми известняками и доломитами с прослоями углеродистых алеврито-глинистых сланцев с вкрапленностью и конкрециями пирита. На контакте с шунтарскими сланцами в алевритистых, песчанистых известняках наблюдается косая слойчатость. К этим отложениям приурочены рудопроявления марганца. Средняя часть разреза сложена серыми известняками с незначительной примесью глинистого и углеродистого вещества. Разрез венчается переслаивающимися темно-серыми, редко черными горизонтальнослоистыми глинистыми известняками, доломитами, песчанистыми доломитами с прослоями алевритистых, глинистых сланцев и песчаников. Повсеместно отмечаются вкрапленный пирит, а иногда сфалерит и галенит. Характерны косая слойчатость, подводнооползневые текстуры, поверхности локального размыва.

Максимальные содержания углеродистого вещества характерны для нижних частей свиты (до 10—15%), несколько меньше его в верхней части и минимальные количества в средней. Отложения существенно карбонатного состава перекрываются черными углеродистыми, глинистыми, алевритистыми, хлоритоидными сланцами с прослоями песчаников.

В западной части Енисейского кряжа в составе киргитейской свиты появляются туфогенные песчаники, туфобрекчии основного и кислого состава с глинисто-карбонатным цементом. В составе глинистого вещества пород киргитейской свиты содержатся гидрослюда, хлорит, каолинит, монтмориллонит. Повсеместно в пределах свиты встречается пирофиллит.

Условия осадконакопления. Изучение вещественного состава верхнедокембрийских отложений Енисейского кряжа, а также применение методов реконструкции палеогеографических условий седиментации по геохимическим показателям [1] позволили предложить следующую схему развития бассейна осадконакопления. В кординское время в районе р. Большой Пит господствовали прибрежно-морские обстановки, соле-

Таблица 1. Фациальные обстановки и время их существования в различных зонах Енисейского кряжа

Время	Зона и обстановка осадконакопления		
	Приенисейская	Горбилокская	Каменская
Киргитейское			
конец	Морская	—	Морская
середина	Прибрежная	Прибрежная	Прибрежно-морская
начало	Морская, прибрежно-морская	Морская, прибрежно-морская	
Шунтарское			
вторая половина	Морская	Морская	Прибрежно-морская
первая половина	Прибрежно-морская	Прибрежная, прибрежно-морская	Прибрежная, прибрежно-морская
Потоскуйское			
конец	—	—	Морская
середина	Прибрежная, прибрежно-морская	Прибрежная, прибрежно-морская	Прибрежная, прибрежно-морская
Удерейское			
вторая половина	—	Прибрежная, прибрежно-морская	—
первая половина	—	То же	—
Кординское	—	Прибрежная, прибрежно-морская	—

Таблица 2. Зависимость поступления глинистого материала от различных климатических обстановок

Аридный климат области денудации		Гумидный климат области денудации	
Время	Зона осадконакопления	Время	Зона осадконакопления
Удерейское	Горбилокская	—	—
Потоскуйское	Приенисейская (Вороговка)	Потоскуйское	Приенисейская (нижнее течение Большого Пита)
Начало потоскуйского	Каменская	—	Горбилокская Каменская
Середина шунтарского	Горбилокская	Шунтарское	Горбилокская Каменская
Начало киргитейского	Приенисейская	Киргитейское	Приенисейская Горбилокская

ность вод бассейна колебалась от низкой (опресненные) до нормальной (табл. 1).

В бассейне р. Горбилок с началом удерейского времени была связана регрессия моря, достигшая максимума к середине этой эпохи. Осадки продолжали накапливаться в прибрежно-морской обстановке. Во второй половине удерейского времени отмечается неширокая трансгрессия, а обстановки оставались прибрежными и прибрежно-морскими. В удерейское время глинистый материал поступал из областей аридного климата, химическое выветривание было слабым (табл. 2).

В потоскуйское время в районе р. Горбилок условия осадконакопления оставались прибрежно-морскими, увеличилась соленость вод бассейна, не достигнув, однако, нормальной. Глинистый материал стал приноситься из области гумидного климата, где интенсивность химического выветривания в начале потоскуйского времени увеличилась. В Каменскую зону (реки Ангара, Каменка, Дашка) глинистый материал сначала поступал из области с гумидным климатом, затем — из области с аридным климатом; интенсивность химического выветривания была высокой.

В потоскуйское время области денудации, снабжавшие тонкодисперсным материалом северо-запад Енисейского кряжа (р. Вороговка), характеризовались семиаридным, аридным климатом. Поступление глинистой взвеси в юго-восточные районы было связано с эрозией областей преимущественно гумидного климата, претерпевших временную аридизацию. В западные и юго-западные районы глинистый материал приносился из областей только гумидного климата.

Бо́льшая часть шунтарского времени в Горбилокской зоне пришлась на трансгрессию моря. Лишь в самом конце шунтарского времени началась регрессия. Вследствие этого в первой половине шунтарского времени осадки накапливались в прибрежно-морской обстановке, в начале второй половины — морской и прибрежно-морской. В районе р. Тис за это время происходит смена прибрежно-морских условий морскими. В Каменской зоне в бассейне рек Ангара — Дашка существовали прибрежно-морские условия.

В течение большей части шунтарского времени в Горбилокскую зону (бассейн р. Горбилок, верховье р. Большой Пит) продолжала поступать глинистая взвесь, выносившаяся из области гумидного климата, в середине шунтарского времени появились признаки аридизации. Интенсивность химического выветривания была низкой и средней в начале и конце шунтарского времени, высокой и очень высокой — в середине. В каменскую зону осадконакопления глинистое вещество поступало с суши с гумидным климатом. Химическое выветривание усилилось в середине шунтарского времени.

В Приенисейской зоне (реки Рудиковка, Сухой Пит, Рассоха, Меркуриха, Маряниха, Татарка) в начале киргитейского времени существовали морские и прибрежно-морские обстановки. В Горбилокской зоне начало киргитейского времени характеризуется морскими и прибрежно-морскими обстановками, сохранившимися еще с шунтарского времени. В дальнейшем в киргитейское время началась регрессия моря, благодаря чему распространение получили прибрежные обстановки. Сменившая ее трансгрессия достигла максимума к концу киргитейского времени. Аналогичные изменения происходили в каменской зоне.

Формирование мощных карбонатных толщ киргитейской свиты в районе рек Большой Пит и Ангара происходило за счет тонкодисперсного материала, поступавшего из области с переменным климатом. Некоторая аридизация последнего отмечается в период аккумуляции нижних горизонтов. В течение киргитейского времени в области эрозии, откуда выносился материал в Горбилокскую зону, господствовал гумидный климат. Интенсивность химического выветривания была высокой в начале и конце этого периода, низкой — в середине киргитейского времени. Область денудации, откуда выносился глинистый материал в Каменскую зону осадконакопления, в начале киргитейского времени входила в зону аридного климата. В дальнейшем здесь установился гумидный режим.

Исходя из изложенного можно сделать следующие выводы.

1. Среди углеродсодержащих верхнепротерозойских отложений Енисейского кряжа по набору пород и геоструктурному положению выделяются, согласно схеме Н. А. Созинова и Св. А. Сидоренко [3], терригенно-глинисто-углеродистая, карбонатно-углеродистая и вулканогенно-карбонатно-углеродистая формации. К первой из них могут быть отнесены отложения кординской, удерейской, потоскуйской и шунтарской свит, ко второй — отложения киргитейской свиты. В западных разрезах Енисейского кряжа при значительных количествах вулканогенных пород и сравнительно близком обогащении углеродом появляются образования, которые могут быть отнесены к вулканогенно-углеродистому типу.

2. Накопление мощных толщ углеродистых осадков происходило в прибрежных, прибрежно-морских, значительно реже в открытых морских обстановках. В областях денудации, откуда поступала глинистая

взвесь в различные части бассейна, в районе Енисейского кряжа в интервале от удерейского до киргитейского времени господствовали попеременно гумидные и аридные условия. Их чередование мало отразилось на составе осадков, накапливавшихся в бассейне, и на распределении органического вещества.

3. Формационный состав отложений определялся тектоническим режимом, типом седиментации в бассейне и вулканизмом.

ABSTRACT

CARBONACEOUS DEPOSITS IN THE UPPER PRECAMBRIAN OF THE YENISEI RIDGE; THEIR LITHO-GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND MODE OF FORMATION

E. P. AKULSHINA, U. P. KAZANSKY, V. G. PETROV, G. M. PISAREVA, S. V. SARAYEV

This Presentation is a study of the petrographical and geochemical characteristics of the carbonaceous and carbon-containing deposits in the Upper Precambrian rock-section of the Yenisei Ridge. The evidence suggests a dominant coastal shallow water mode of deposition. The following formational rock types are defined: terrigenic argillo-carbonaceous, calcarious-carbonaceous, volcanogenic calcarious-carbonaceous and volcanogenic-carbonaceous.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глинистые минералы как показатели условий литогенеза/Е. П. Акульшина, В. И. Будников, Ю. В. Давыдов и др. Новосибирск: Наука, 1976. 189 с.
2. *Петров В. Г.* Золото в опорных разрезах верхнего докембрия западной окраины Сибирской платформы. Новосибирск: Наука, 1976. 212 с.
3. *Созинов Н. А., Сидоренко Св. А.* О формационных типах углеродистых сланцев докембрия и фанерозоя.— ДАН СССР, 1976, т. 227, № 3, с. 684—687.

УДК 661.7 : 551.242.7 : 553

ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В УСЛОВИЯХ НЕКОМПЕНСИРОВАННОГО ПРОГИБАНИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ

Я. Г. АУХАТОВ

В геологической истории геосинклинальных и платформенных областей периодически складываются условия, с которыми связано некомпенсированное осадконакопление. Развитие седиментационных бассейнов на этом этапе обусловлено спокойным тектоническим режимом и преимущественным преобладанием биохемогенной седиментации, которая выражается в накоплении обогащенных органическим веществом (ОВ) углеродисто-кремнистой, доманиковой и глинистой формаций. Современными областями некомпенсированного осадконакопления являются все океаны, а также некоторые окраинные (Охотское, Японское), внутриматериковые (Черное, южная часть Каспийского) и рифтовые (Красное) моря.

Согласно Н. М. Страхову [10], накопление осадков, богатых ОВ, в океанах и окраинных морях происходит в их краевых частях, а во внутриматериковых морях — в центральной части. В Черном море накопление ОВ сапропелевого типа и, как следствие этого, сероводородное заражение были вызваны проникновением в древнечерноморское время средиземноморских холодных вод, обогащенных азотом, фосфо-

ром и кремнеземом [10]. Сероводородное заражение придонного слоя характерно для западных шельфовых зон Африки и Южной Америки, что связано с интенсивным подъемом глубинных вод, обогащенных биогенными элементами [3].

Итак, в рассмотренных случаях цепь явлений одинакова: поступление в зону фотосинтеза большого количества биогенных элементов, обогащение осадков ОВ и сероводородное заражение придонных вод и осадков [10].

При этом следует отметить, что среди современных областей некомпенсированного прогибания выделяются такие, которые имеют связь с океаном, либо изолированные, имеющие затрудненную связь с ним. При этом в составе этих областей выделяются зоны окислительной, восстановительной и резко восстановительной геохимических обстановок, а также зоны сероводородного заражения.

Последнее сопровождается появлением в водах резерва одних элементов (P, Mn и др.) и удалением других (V, Mo и др.), концентрирующихся в осадках в виде металлоорганических комплексов и сульфидов, как это наблюдается в Черном море [10].

Близкие условия, по-видимому, существовали и в древних седиментационных бассейнах с некомпенсированным осадконакоплением. Об этом свидетельствуют данные геохимического исследования осадочных пород, образовавшихся на этапе некомпенсированного опускания, а также ассоциации полезных ископаемых, связанные с ними.

В зависимости от тектонического режима и типа бассейна в них сформировались породы, в разной степени обогащенные ОВ: фтаниты (эвгеосинклинали), углеродисто-кремнистые образования (краевые части срединных массивов, платформ), битуминозные и доманиковые отложения (авлакогены, перикратонные и интракратонные области, передовые прогибы, межгорные впадины), шунгиты (докембрийские рифтовые системы). При проникновении океанских вод в платформенные области некомпенсированного прогибания происходило накопление углеродистых глин (Прибалтийский и Волжский бассейны).

Фтаниты (O_2—S_2) Сакмарской зоны Южного Урала относятся к эвгеосинклинальным образованиям, которые в современном тектоническом плане находятся в составе аллохтонов, надвинутых с востока. Фтаниты тесно связаны со спилитами, яшмами, образование которых происходило в глубоководных условиях без существенного поступления терригенного материала.

Близкие по составу отложения углеродисто-кремнистой формации ($Э_1$) тесно связаны в латеральном направлении с формационными комплексами океанической стадии развития земной коры. Внизу обычно находятся породы спилит-диабазовой (толеит-базальтовой) или спилит-кератофировой, существенно вулканогенной формации. Они сменяются (обычно с перерывом) либо образованиями кремнисто-карбонатной, а затем яшмовой формаций, либо породами самой яшмовой формации. Эти формации образуют не только вертикальные, но и латеральные ряды [6].

В Центральном Казахстане, по данным В. Г. Королева [5], А. А. Недовизина [7], Э. А. Еганова [4], наблюдается переход яшмовой формации в углеродисто-кремнистую. В тектоническом плане районы распространения углеродисто-кремнистых формаций отвечают краевым частям срединных массивов (Центральный Казахстан, Средний Тянь-Шань), возникших в результате раскола древних платформ. Перекрывающие кембрийские отложения являются уже платформенными образованиями. Таким образом, срединные массивы в кембрии развивались как «маленькие платформы», что отвечает представлениям А. Л. Яншина [11].

Другим немаловажным фактором в понимании генезиса пород углеродисто-кремнистой формации является их омоложение в соответствии с омоложением образований спилито-кератофировой формации в

Средние содержания элементов (в г/т) в различных фациях турнейских отложений Оренбургской области

Элемент	Фации		
	шельфовые	рифовые	депрессионные
V	5,3	3,2 (3,3)	114
Cr	7,2	5,3 (5,5)	14,2
Co	—	—	2,2 (3,6)
Ni	7,9	6,9 (7,1)	58,3
Cu	5,6	4,5	23,8
Ga	—	—	2,9 (3,3)
Mo	0,54 (1,72)	1,3 (2,2)	27,3 (27,7)

Примечание. В скобках приведено среднее арифметическое значение, рассчитанное только по тем пробам, в которых определен данный элемент.

направлении от Центрального Казахстана к Южному Тянь-Шаню. Маломощная углеродисто-кремнистая формация по латерали замещается карбонатной, в составе которой выделяется рифовая субформация [2].

На начальной стадии развития геосинклиналей в условиях интенсивного сноса терригенного материала образовывались толщи, относимые к аспидной формации и находящиеся нередко в тесной взаимосвязи с породами спилито-кератофировой формации. Характерной особенностью пород аспидной формации является постоянное присутствие в них рассеянного ОВ, что позволяет относить ее к сланцевой или черносланцевой формации.

Развитие островных дуг по периферии геосинклинальных поясов приводило к ограждению областей некомпенсированного прогибания на платформах от океана и к накоплению доманиковых отложений (нижний кембрий Восточно-Сибирской платформы, верхний девон — нижний карбон Восточно-Европейской платформы).

С наступлением орогенного этапа развития геосинклиналей связь платформенных областей с океаном затруднялась еще сильнее. Накопление доманиковых отложений на этом этапе было связано с передовыми прогибами (Предуральский прогиб).

Передовые прогибы не типичны для байкалид и каледонид. В шовных зонах часто развивались краевые вулканические пояса, в непосредственной близости от которых происходило накопление кремнисто-сланцевых толщ (Карагандинский синклинорий, Центральный Казахстан). Приуроченность краевых вулканических поясов к зонам растяжения сближает их с активизированными структурами растяжения (авлакогены, рифты). Для авлакогенов типично развитие доманиковых отложений на этапе максимальных растяжений (вендский доманик).

Метаморфизм сланцевых толщ привел к появлению шунгитов в докембрийских рифтовых системах (Балтийский щит).

Как уже было отмечено, накопление богатых ОВ толщ было связано с поступлением в области некомпенсированного прогибания значительного количества биогенных элементов. Обогащение последними океанических или морских вод происходило в эпохи магматической активизации, что, согласно данным А. Б. Ронова [9], соотносится с эпохами максимального накопления $C_{орг}$. Океанические и морские воды обогащались не только биогенными, но и другими элементами (V, Mo, Fe, M и др.).

Изменение миграционной способности химических элементов в зонах повышенного накопления ОВ приводит к аккумуляции в осадках ряда элементов (таблица). По этой причине происходило накопление во фтанитах рассеянного фосфора (Сакмарская зона Южного Урала),

В породах углеродисто-кремнистых толщ концентрировались ванадий, молибден и другие элементы (Большой Каратау, Казахстан). Формирование фосфоритов осуществлялось в рифовой и зарифовой фациях, где преобладали окислительные условия при достаточном содержании кальция (Малый Каратау). Для доманиковых отложений не характерны большие концентрации ванадия, молибдена, так как они образовались в бассейнах закрытого типа (Восточно-Уральская область, Восточно-Сибирская платформа). При проникновении океанских вод на платформы в краевых зонах области распространения сланцевых толщ образовывались желваковые и ракушняковые фосфоритовые залежи (Восточно-Европейская платформа).

С кремнисто-сланцевой толщей (D_3—C_1) девонского краевого вулканического пояса (Центральный Казахстан), накапливавшейся в условиях некомпенсированного прогибания, связаны залежи сульфидных руд [1]. Согласно О. А. Осетрову [8], формирование сульфидных полиметаллических месторождений в черносланцевых толщах происходило на нескольких этапах: одновременно с вмещающими отложениями (Филизчай, Раммельсберг, Брокен-Хилл и др.) и после их формирования (палеозойские месторождения Иртышского и Аппалачского поясов и др.).

Таким образом, тектонический режим и тип бассейна в зонах некомпенсированного прогибания предопределяли состав формировавшихся отложений, обогащенных ОВ, и спектр полезных ископаемых.

ABSTRACT

SPECIFIC FEATURES IN ORGANIC MATTER ACCUMULATION IN UNCOMPENSATORY DEPRESSION AREAS, AND MINERAL RESOURSES

J. G. AUKHATOV

The paper deals with the accumulation of organic matter in areas of uncompensated subsidence. These areas are distinguished according to their tectonic setting (geosyncline, platform, orogenic, activized regime), and subdivided into types (open, closed). A conclusion is drawn that the geotectonic regime and type of uncompensatory depression areas are most decisive factors responsible for features of organic matter accumulation and allied mineral resources.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аухатов Я. Г.* Условия образования сульфидных месторождений вулканогенно-карбонатно-кремнистой формации некомпенсированных областей опускания Центрального Казахстана.— В кн.: Условия образования полезных ископаемых в вулканогенных и вулканогенно-осадочных формациях и вопросы технологической переработки руд. Тбилиси, 1979, с. 17—25.
2. *Бродская Н. Г., Холодов В. Н.* О возможности рифогенного происхождения доломитов фосфоритоносной толщи Малого Каратау.— ДАН СССР, 1965, т. 165, № 6, с. 1365—1368.
3. *Гершанович Д. Е., Горшкова Т. И., Конюхов А. И.* Органическое вещество современных осадков подводных окраин материков.— В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М.: Наука, 1974, с. 63—80.
4. *Еганов Э. А.* Геосинклинальные фосфориты Сибири и Дальнего Востока. М.: Наука, 1968. 228 с.
5. *Королев В. Г.* Позднекембрийские и нижнепалеозойские формации Тянь-Шаня и связанные с ними осадочные полезные ископаемые.— В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых. Т. 3. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 88—116.
6. *Ляпичев Г. Ф.* Типы структурно-формационных комплексов и мегакомплексов.— В кн.: Типы структурно-формационных комлексов и тектоническое районирование палеозоид. Алма-Ата: Наука, 1977, с. 15—31.
7. *Недовизин А. А.* Ванадиеносные отложения Чу-Илийских гор.— Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1963, № 6, с. 88—92

8. *Осетров О. А.* Сульфидные месторождения цветных металлов в сланцевых толщах. М.: Недра, 1978. 207 с.
9. *Ронов А. Б.* Принципы сохранения жизни в ходе геологической эволюции Земли.— Природа, 1978, № 4, с. 30—41.
10. *Страхов Н. М.* Проблемы геохимии современного океанического литогенеза. М.: Наука, 1976. 299 с.
11. *Яншин А. Л.* Проблема срединных массивов.— Бюл. МОИП. Отд. геол., 1965, т. 40, вып. 5, с. 8—39.

УДК 550.42

НЕКОТОРЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОХИМИИ СУЛЬФИДОВ В ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ ТОЛЩАХ САЯНО-БАЙКАЛЬСКОЙ ГОРНОЙ ОБЛАСТИ

Г. С. РИПП, М. Ш. КАВИЛАДЗЕ, Ю. Н. КАПЕРСКАЯ

Черносланцевые толщи Саяно-Байкальской горной области входят в состав докембрийских и нижнекембрийских геосинклинальных комплексов. Эти толщи сложены углистыми сланцами, алевролитами, алевропесчаниками, углесодержащими карбонатными породами, претерпевшими метаморфические преобразования и превращенными в филлитовидные, слюдистые, кварц-слюдистые сланцы и мраморы. Более высокий метаморфизм обусловил новообразования кордиерита, граната, силлиманита, дистена, биотита, мусковита, графита и ряда других минералов. Перечисленные породы слагают прослои и горизонты мощностью до десятков и сотен метров (редко больше) в разрезах осадочных и вулканогенно-осадочных толщ. Значительная часть углеродистых отложений сопровождается пиритом, образующим рассеянную вкрапленность, маломощные линзы и послойные выделения, которые прослежены по простиранию на километры, а в ряде районов даже на десятки километров. В процессе регионального и контактового метаморфизма пирит перекристаллизован и частично, а иногда полностью преобразован в пирротин. Такая сульфидная минерализация выявлена в верхнепротерозойских отложениях Восточного Саяна, Северного и Южного Прибайкалья и Витимского плоскогорья. Менее широко она развита в нижнепалеозойских геосинклинальных комплексах Джидинского и Ерванинского рудных районов, на Витимском плоскогорье, а также в отложениях нижнего протерозоя. Сланцевые и песчано-сланцевые углеродистые толщи иногда вмещают залежи серноколчеданных, колчеданных свинцово-цинковых руд и золоторудную кварц-сульфидную минерализацию. Некоторые исследователи [1] полагают, что последняя является следствием метаморфизма пород, изначально характеризовавшихся повышенными концентрациями золота. Существует также мнение, что сульфидоносные породы в ряде случаев послужили источником золотоносных россыпей [6].

Основная задача проведенного исследования — оценить возможность генетической связи серноколчеданного, колчеданного свинцово-цинкового и золоторудного оруденения с первично-осадочной пиритовой минерализацией углеродистых пород. Главным объектом исследования были: пирит из тонкозернистых послойных выделений; пирит, слагающий рассеянную вкрапленность (в том числе более поздние метакристаллы); пирит из участков, перекристаллизованных при метаморфизме агрегатов, которые ассоциируют с кварцем и карбонатами; пирит из секущих прожилков. С помощью количественных методов (в основном спектрального и химического, частично атомно-абсорбционного) определялись содержания кобальта, никеля, теллура, таллия, серебра, мышьяка, золота, висмута. Аналогичным образом были исследованы пириты из золоторудных, серноколчеданных свинцово-цинковых руд.

Таблица 1. Содержание элементов-примесей (в г/т) в пиритах углеродистых сланцевых толщ Саяно-Байкальской горной области

Район	Свита	Эпоха	Co	Ni	As	Ag	Au	Bi	Co/Ni
Северное Прибайкалье	Нендонинская, авкитская, ондокская, тыйская, нюрундуканская, улунтуйская	Протерозойская	390*/17	420/17	103/3	1,1/3	0,11/2	3,3/3	0,62
Витимское плоскогорье	Якшинская, ороченская	»	130/4	580/4	100/1	0,1/1	н/о/1	—/—	0,23
Южное Прибайкалье (Приморский хребет)	Бурлинская	»	340/7	620/7	65/6	0,8/4	—/—	2,9/7	0,56
Восточный Саян	Ильчирская	»	356/12	264/12	212/8	6,6/9	—/—	5/9	1,3
Юго-Западное Забайкалье	Кяхтинская, хохюртовская, джидинская	»	160/1	190/1	—/—	—/—	—/—	—/—	0,84
		Раннекембрийская	170/8	181/8	—/—	—/—	0,07/2	—/—	0,93

* Здесь и далее: в числителе — среднее содержание (арифметическое), в знаменателе — число проб.

Во всех разновидностях пирита был определен изотопный состав серы. Анализы проводились на масс-спектрометре МИ-1305 по методике В. И. Устинова и В. А. Гриненко [5]. Величины δS^{34} в тексте и таблицах рассчитывались относительно метеоритного троилита с отношением S^{32}/S^{34}, равным 22,22. Специальное изучение органического вещества углеродистых пород не проводилось. По данным немногочисленных анализов, содержание органического углерода ($C_{орг}$) варьирует от десятых долей процента до нескольких процентов. На площади Холоднинского колчеданного свинцово-цинкового месторождения, где проводились более детальные исследования, по данным сотрудников ВСЕГЕИ, Бурятского геологического управления и Геологического института Бурятского филиала СО АН СССР (А. Я. Жидков, А. Г. Крапивин, И. Л. Васильев), рудные залежи приурочены к пачке пород, обогащенных углеродистым веществом. Вместе с тем прямой зависимости интенсивности оруденения от содержаний $C_{орг}$ здесь не отмечается и толща с горизонтами безрудных углеродистых сланцев прослеживается далеко за пределами месторождения.

Характерной особенностью первично-осадочных пиритов из углеродистых пород является низкая концентрация элементов-примесей (табл. 1). Присутствуют главным образом кобальт и никель. Содержание их варьирует в пределах 30—700 г/т. При этом отношение Co/Ni меняется от 0,01 до 2, не превышая в основной части проб 1, что считается характерным для сульфидов осадочно-сингенетичного происхождения [7]. Содержание мышьяка колеблется в пределах 30—250 г/т, серебра — 0,1—10, висмута — 1—7 г/т, содержание золота не более 0,1 г/т. Таллий и теллур содержатся в количествах до 1 г/т. Уровень концентрации элементов остается столь же низким в пиритах, подвергшихся метаморфической перекристаллизации. Лишь в наиболее метаморфизованных разностях увеличивается доля кобальта и уменьшается — никеля, в результате чего отношение Co/Ni нередко достигает значений, больших 1 (табл. 2). В этих случаях пирротин, образующийся по пириту, резко обогащается никелем (до десятых долей процента) и обедняется кобальтом.

Изотопный состав серы пиритов и пирротинов варьирует в основном от —7 до +6‰ (табл. 3). Бо́льшая часть серы по изотопному составу

Таблица 2. Содержание кобальта и никеля (в г/т) в метаморфизованных пиритах углеродистых пород

Район	Количество проб	Co	Ni	Co/Ni
Тыйское месторождение железа	2	660	440	1,5
Участок Гасан-Дякит	4	960	57	16,8
р. Горбылок	2	200	20	10,0
р. Чипчикон	2	460	63	7,3
Верховье р. Баргузин	4	4600	550	8,3
Верховье р. Иркут	2	640	310	2,1

легче или примерно соответствует δS^{34} в метеоритах, иногда же она тяжелее (более чем на 7—10‰). При этом обычно устанавливается эпигенетический тип минерализации. Приведенные изотопные характеристики, а также имеющиеся сведения об условиях осадконакопления показывают, что сера сульфидов первоначально выделилась в осадки в процессе сульфатредукции в морских бассейнах с застойным гидродинамическим режимом придонных вод. Вариации изотопного состава серы по латерали и в разрезе характеризуют изменчивость условий седиментации и скоростей редукции сульфатов. При совместном нахождении углеродистых отложений с излившимися или пирокластическми породами можно предполагать существование вулканического источника серы, поскольку значения δS^{34} в этих случаях близки к значениям этого параметра, установленным [2] для областей современного и древнего вулканизма.

Метаморфическое преобразование сульфидов в целом мало повлияло на величину изотопного отношения серы и выразилось главным образом в некотором усреднении ее состава. Последнее справедливо как для перекристаллизации разностей, так и для образовавшихся за их счет пирротинов. Пирит и пирротин кристаллических графитсодержащих известняков в сравнении со сланцевыми и песчано-сланцевыми углеродистыми породами обогащены тяжелым изотопом. Во всех пробах величина δS^{34} имеет положительные значения, составляющие в среднем около 6‰. В настоящее время нельзя объяснить, почему пиритная сера в образцах углеродистых алевропесчаников хохюртовской свиты нижнего кембрия из Джидинского рудного района отличается тяжелым изотопным составом, значения которых составляют +16,9 и +18,2‰.

Иные геохимические характеристики имеют пириты колчеданных свинцово-цинковых руд, залегающих среди углеродистых сланцев. Как видно из табл. 4, пириты продуктивных ассоциаций Холоднинского колчеданного свинцово-цинкового месторождения содержат на один-два порядка больше мышьяка и серебра, чем пириты из углеродистых сланцев, а величина кобальт-никелевого отношения в них больше 1. Заметно отличается и изотопный состав серы [5]. По результатам анализа почти 100 образцов пирита и пирротина установлено, что сера сульфидов из углеродистых пород обогащена легким изотопом, либо состав ее варьирует в динамике значений, мало отличающихся от метеоритного уровня. Эти же минералы из кварц-пиритовых и колчеданно-полиметаллических руд во всех случаях обогащены S^{34}. Величина δS^{34} варьирует от +6 до +30‰ при средних значениях, лежащих в интервале $+14 \div +17$‰.

Подобное различие в изотопном составе сульфидов углеродистых сланцев и продуктивных ассоциаций отмечалось и для других колчеданных месторождений [3]. В связи с этим вполне логичным представляется вывод Ф. В. Чухрова [7] о разновозрастности полиметалличе-

Таблица 3. Изотопный состав серы пиритов и пирротинов углеродистых пород Саяно-Байкальской горной области

Район	Место отбора проб	Характеристика образца	Минерал	δS^{34}, ‰
Северное Прибайкалье	р. Чая	Кварц-серицит-карбонатный сланец с прослоями тонкозернистого пирита	Пирит	—2,7
		То же	»	—4,1
	р. Няндоня	Линза пирита в сланце	»	—6,9
		Послойные кварц-пиритовые выделения в сланце	»	—11,5
		Сланец с метакристаллами пирита	»	+1,02
		Прослой метакристаллов пирита в сланце	»	+18,3
	р. Амнудакит	Метакристаллы пирита в сланце	»	—7,95
	р. Чипчикон	Сланец с вкрапленностью метакристаллов пирита	»	+7,35
	р. Моло	Сланец с вкрапленностью пирита	»	+2,6
		То же	»	+3,0
	р. Овгол	Сланец с прослоем тонкозернистого пирита	»	—7,65
	Тыйское месторождение железа	Сланец с вкрапленностью пирита, пирротина	Пирит+ +пирротин	+5,47
	Гасан-Дякит	Слоистая пиритовая руда	Пирит	+2,95
		То же	»	+3,25
		Пирит-пирротиновый прожилок в пирротиновой руде	»	—11,5
		То же	Пирротин	—12,6
	р. Баргузин	Графитсодержащий мраморизованный известняк с пиритом, пирротином	Пирит	+6,25
		То же	»	—6,6
		»	Пирротин	+6,7
Южное Прибайкалье	Приморский район	Серицит-кварцевый сланец с вкрапленностью метакристаллов пирита	Пирит	+1,52
		То же	»	+5,9
		Мраморизованный известняк с графитом, пиритом	»	+4,3
		То же	»	+6,2
	Участок Джидот	Серицит-кварцевый сланец с вкрапленностью, линзами пирита	»	—1,95
		То же	»	—2,0
		»	»	+2,27
		»	»	—2,44
	Участок Малый Ойногор	Пирротиновая залежь среди углеродистых сланцев	Пирротин	—6,6
		То же	»	—2,8
	Левобережье Джиды	Алевропесчаник с вкрапленностью пирита	Пирит	+18,2

Таблица 3 (окончание)

Район	Место отбора проб	Характеристика образца	Минерал	δS^{34}, ‰
Южное Прибайкалье	Междуречье Селенги и Чикоя	Кварц-серицитовый сланец с пиритом	Пирит	+1,7
		То же	»	+1,74
		»	»	+6,9
Витимское плоскогорье	р. Ауник	Алевросланец с вкрапленностью и послойными выделениями пирита	»	—2,55
		То же	»	+0,8
		То же, в алевропесчанике	»	—4,4
		То же	»	+1,83
	р. Киро	Сланец с пиритом	»	—5,3
Восточный Саян	Верховье р. Иркут	Сланец с вкрапленностью и послойными выделениями пирита	»	—3,4
		То же	»	—1,8
		»	»	+1,2
Енисейский кряж *	Горевское месторождение	Углистые сланцы	»	—0,2
		То же	»	+0,1
	Линейное месторождение	Углистые сланцы и мергели (8 проб)	»	—15,6÷÷+1,8
	Месторождение Герфед	Углистые сланцы (5 проб)	»	—11,0÷÷+1,5

* По Енисейскому кряжу данные Н. А. Озеровой с соавторами [2].

Примечание. Изотопный состав серы сульфидов в углеродистых породах и рудах Холоднинского месторождения (более 150 анализов) приведен в более ранних работах авторов статьи [3, 4], а также в работах других исследователей.

ской и серноколчеданной минерализации на месторождениях, залегающих в рассматриваемых формациях.

Пириты золотосодержащих кварцевых жил, залегающих среди углеродистых сланцевых пород, также весьма сильно отличаются по содержанию элементов-примесей и изотопному составу серы. Они характеризуются значительно более высокими концентрациями серебра, мышьяка и висмута (табл. 5). Сравнение значений δS^{34} пиритов, приведенное в табл. 6, обнаруживает различия этого параметра как по границам колебаний частных значений, так и по средним величинам. Подобное различие отмечено для месторождений Енисейского кряжа [3] и других районов.

Таким образом, проведенное изучение пиритов первично-осадочного происхождения из углеродистых пород и пиритов продуктивных ассоциаций колчеданных свинцово-цинковых залежей и золотосодержащих кварцевых жил свидетельствует о значительном различии их геохимических характеристик. В то же время геохимические особенности первично-осадочной сульфидной минерализации углеродистых пород, распространенных как на площади месторождений различного состава, так и далеко за пределами рудных полей, весьма близки. Процессы метаморфического преобразования этих осадков протекают также однотипно и не приводят к разделению элементов посредством миграции неизвестным нам путем. Вышесказанное, а также эпигенетичный характер колчеданно-полиметаллической и золото-кварцевой минерализации по отношению к вмещающим сульфидоносным углеродистым породам позволяют видеть в них генетически разнородные и разновременные обра-

Таблица 4. Содержание элементов-примесей (в г/т) в пиритах из руд и углеродистых сланцев Холоднинского месторождения

Тип рудной минерализации	Co	Ni	As	Ag	Co/Ni
Пиритовые слоистые руды и вкрапленность в углеродистых сланцах	120/6	174/6	8,0/2	0,9/2	0,69
Кварц-пиритовые, колчеданно-полиметаллические руды	89/11	52/11	775/4	8,3/4	1,74

Таблица 5. Содержание элементов-примесей (в г/л) в пиритах золото-кварцевых жил

Район	Co	Ni	As	Ag	Bi	Co/Ni
Северное Прибайкалье	1023/3	233/3			10/1	4,4
Восточный Саян	171/33	36/32	423/29	47/38	9/14	4,7

Примечание. В таблице использованы также данные Г. А. Феофилактова.

Таблица 6. Изотопный состав серы пиритов и пирротинов вмещающих черносланцевых толщ и золотосодержащих кварцевых жил

Район	Характеристика образца	δS^{34}, ‰
Северное Прибайкалье	Пирит в углистых сланцах (8) *	−11,5 ÷ +3,0** / −3,4
	Пирит в кварцевых жилах, прожилках (2)	+5,3 ÷ +7,1
Восточный Саян	Пирит в сланцах (3)	−3,4 ÷ +1,2 / −1,3
	Пирит в рудных жилах (12)	+0,71 ÷ +5,5 / +2,1
	Пирит в углистых сланцах (5)	−11,0 ÷ +1,5
Енисейский *** кряж	Пирротин в рудных жилах (4)	+6,1 ÷ +13,8 / +9,7

* Количество анализов.
** В числителе — вариации значений δS^{34}, в знаменателе — среднее арифметическое.
*** По Енисейскому кряжу данные Н. А. Озеровой с соавторами [2].

зования. Пространственная их совмещенность, отмеченная в ряде случаев, обусловлена, вероятно, разными причинами. Одной из таких причин может быть литологический контроль, при котором углеродистое вещество и пирит могли являться своего рода геохимическими или электрохимическими барьерами. Эти обстоятельства обязывают более осторожно относиться к положительной оценке продуктивности углеродистых сланцевых пород, поля распространения которых охватывают многие сотни квадратных километров.

ABSTRACT

SOME FEATURES OF SULPHIDE GEOCHEMISTRY
OF THE BLACK SCHISTOUS DEPOSITS
IN THE SAYANO-BAIKALSKY MOUNTAIN STRUCTURE

G. S. RIPP, M. SH. KAVILADZE, U. N. KAPERSKAYA

The study is concerned with the geochemistry characteristics of pyrites in the carbonaceous rocks of the Precambrian and Lower Cambrian, that compose the geosynclinal complexes of the folding borderland in the South Siberian Platform.

Data is presented on the content and distribution of mineralimpurities and the isotopic composition of sulphur. A comparison is made of the geochemical characteristics of pyrites in the carbonaceous rocks and the allied pyritiferous lead-zinc deposits and gold-ore minerals; on this basis their genetic relationship is considered.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гриненко В. А., Гриненко Л. Н.* Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974. 273 с.
2. *Озерова Н. А., Виноградов В. И., Оболенский А. А.* и др. Об источниках серы ртутных и сурьмяных месторождений южной части Сибирской платформы и ее обрамления.— В кн.: Проблемы эндогенного рудообразования и металлогении. Новосибирск: Наука, 1976, с. 12—27.
3. *Рипп Г. С.* К оценке условий формирования колчеданных свинцово-цинковых месторождений Бурятии.— В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Т. 2. Новосибирск: Наука, 1979, с. 109—118.
4. *Рипп Г. С., Гурулев С. А., Кавиладзе М. Ш.* и др. Изотопный состав серы стратиформных месторождений Бурятии.— В кн.: Вопросы генезиса стратиформных свинцово-цинковых месторождений Сибири. Новосибирск: Наука, 1977, с. 209—218.
5. *Устинов В. И., Гриненко В. А.* Прецизионный масс-спектрометрический метод определения изотопного состава серы. М.: Наука, 1965. 96 с.
6. *Цамбел Б., Ярковский И.* Геохимия никеля и кобальта в пирротинах различных генетических типов.— В кн.: Геология и геохимия рудных месторождений. М.: Мир, 1971, с. 237—248.
7. *Чухров Ф. В.* О внемагматической природе вещества некоторых руд.— В кн.: Источники рудного вещества эндогенных месторождений. М.: Наука, 1976, с. 85—99.

УДК 550.422 : 553.411(235.216)

СОДЕРЖАНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ДРЕВНИХ УГЛЕРОДИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЕВЕРНОГО ТЯНЬ-ШАНЯ

В. Н. ДОЛЖЕНКО

Большинство исследователей в нашей стране и за рубежом рассматривают углеродистые отложения не в качестве благоприятной среды для рудоотложения, а главным образом как источник рудообразующего вещества [11, 1, 5, 12, 13, 6, 3, 8, 7 и др.]. Целью данной работы является попытка оценить возможную золотоносность основных разновидностей древних углеродистых и углесодержащих пород, которые сравнительно широко развиты в Северном Тянь-Шане, но до последнего времени почти не изучались. Наличие золота, мышьяка и сурьмы устанавливалось нейтронно-активационным методом в лаборатории ЦНИГРИ и химико-спектральным анализом, произведенным в Институте геологии АН КиргССР. Были использованы также данные полуколичественного анализа на серебро, медь, висмут, молибден, свинец и цинк. Исследовались не только сами породы, но и сульфиды, в них содержащиеся. Всего было проанализировано около 200 образцов пород

трех различных по составу и возрасту формаций: кембрийской вулканогенно-осадочной (капкатасская серия), верхнерифейской терригенно-карбонатной (ашуайрыкская свита) и метаморфического комплекса, входящего в состав ортотауской свиты среднего рифея.

В составе кембрийской формации углеродистые отложения играют подчиненную роль, хотя и занимают определенное положение в разрезе. В районе хр. Байдула они представлены углеродистыми, глинисто-углеродистыми и углеродисто-кремнистыми сланцами, слагающими прослои мощностью от нескольких сантиметров до 0,5 м среди туфогенных образований. Последние вверх по разрезу переходят в эффузивы и их пирокласты с горизонтами известняков, яшм и туфогенно-кремнистых пород. С углеродистыми осадками обычно ассоциируют глинистые и кремнистые сланцы и туфосланцы.

Описываемая формация кембрия, метаморфизованная до зеленосланцевой фации, в целом характеризуется несколько повышенной золотоносностью по сравнению с другими древними отложениями района. Золото в основном концентрируется в туффитах, туфопесчаниках, глинистых сланцах, а также в углеродистых осадках [5]. Исследования показывают, что золото не находится в прямой зависимости от содержания углеродистого вещества и сульфидов, хотя в кремнистых разновидностях его содержания наименьшие, а в глинистых филлитовидных сланцах наибольшие. Из других рудных элементов в углеродистых породах выявлены повышенные содержания молибдена (до 0,01%), а в туфогенных образованиях — меди, висмута и свинца (в несколько раз выше кларка).

Положение углеродистых пород в разрезе описываемой кембрийской толщи и повышенная золотоносность пирита в вулканитах жерловой фации, вероятнее всего, свидетельствуют о связи углеродистого вещества и золота с подводной вулканической деятельностью, что особенно характерно для геосинклинального этапа развития Северного Тянь-Шаня. Такое предположение подтверждают данные изотопного состава серы сульфидов вулканогенных пород ($\delta S^{34} = -0{,}2 - +0{,}7\%$), указывающие на его мантийное происхождение.

Наибольшее участие углеродистые отложения принимают в сложении терригенно-карбонатной формации позднего рифея, возможно венда (ашуайрикская свита). В строении ее участвуют известняки, кремнистые известняки, доломиты, алевролиты, сланцы, песчаники, иногда конгломераты. Содержание золота определялось в основном в углеродистых, глинисто-углеродистых сланцах, алевролитах, алевропесчаниках, черных доломитах и углеродисто-кремнистых образованиях, как правило заключающих то или иное количество сульфидов (обычно 0,10—15%).

Весьма неравномерным распределением золота характеризуются углеродистые терригенные породы. Причем наибольшей концентрацией металла отличаются обогащенные сульфидами разновидности, хотя прямой зависимости между содержанием пирита и золота не устанавливается. Более заметна связь содержания золота с углеродистым веществом и пиритом в доломитах, которые большей частью являются тонкослоистыми и в отличие от известняков испытывают серпентинизацию вблизи интрузий гранитоидов. Характерно, что серпентиниты резко обеднены благородными и цветными металлами по сравнению с исходными породами.

Сульфиды, представленные обычно пиритом, редко пирротином и марказитом, находятся в карбонатных породах и алевропесчаниках, реже в алевролитах в виде тонкой вкрапленности, а в углеродистых и глинисто-углеродистых сланцах — в виде линзовидных включений, агрегатов, гнезд. Особенно широко распространены сульфиды на участках пластической деформации пород. Содержание золота в пирите на порядок выше, чем в пирротине. Эти и другие данные указывают на хемогенную природу золота в углеродистом веществе и частично в пирите [11, 1].

Последнее, возможно, и обусловило неравномерность его распределения в породах в целом, хотя известную роль играет различная степень метаморфизма тех или иных пород. Судя по составу и геолого-тектоническому положению описываемой рифейской толщи, которая формировалась в субплатформенных условиях, источником золота, несомненно, была морская вода. Аккумуляция золота происходила в морском водоеме аридной зоны в обстановке сероводородного заражения осадков. Об этом свидетельствует повышенное содержание меди в грубозернистых породах и обогащенность некоторых доломитовых горизонтов сфалеритом, а иногда галенитом. Последнее обстоятельство позволяет надеяться на приуроченность к карбонатным отложениям описываемой формации полиметаллического оруденения стратиформного типа. В сульфидах углеродистых пород установлено также высокое содержание мышьяка (до 370 г/т), хотя мышьяк и серебро не характерны для данного района.

Весьма специфической золотоносностью обладают породы метаморфического комплекса среднего рифея, входящего в состав ортотауской свиты. Вследствие высокой степени метаморфизма, от зеленосланцевой до амфиболитовой фации, структуры и текстуры исходных пород сохранились плохо. Реликты слабоуглеродистых пород встречаются в горизонтах мраморов, метаморфизованных кремнисто-карбонатных, терригенно-карбонатных отложений.

В строении названного комплекса участвуют гнейсы, амфиболиты, слюдистые, кварцево-слюдистые, углеродисто-слюдисто-карбонатные и эпидот-амфиболитовые сланцы, мраморы от кальцитового до доломитового ряда, реже полевошпатовые породы. Все эти образования отличаются различной геохимической специализацией.

Углеродистые породы в составе метаморфического комплекса представлены углеродисто-кремнистыми и углеродисто-карбонатно-кремнистыми породами, слагающими прослои в мраморах и мраморизованных доломитах. Внешне они обычно выделяются буроватой окраской, вызванной окислением находящихся в них сульфидов железа, которые представлены пиритом и пирротином. Содержание углеродистого вещества не превышает 1%. Анализы показали, что в углеродсодержащих породах золото распределено неравномерно и присутствует в небольшом количестве (6,4—43 мг/т), что в среднем почти на порядок выше, чем во вмещающих карбонатных породах. Обеднены золотом интенсивно метаморфизованные породы, в особенности гнейсы, слюдистые сланцы и мраморы. Этим, вероятно, и объясняется общая пониженная золотоносность всей метаморфической толщи по сравнению с описанными выше более молодыми формациями. Наряду с золотом породы ортотауской свиты содержат медь, мышьяк, молибден и почти не содержат серебра и сурьмы.

Полученные данные по золотоносности древних углеродистых отложений Северного Тянь-Шаня близки или совпадают с результатами исследований соседних районов Тянь-Шаня и за его пределами. В частности, весьма близки концентрации золота в породах и сульфидах описанной выше ашуайрыкской свиты и бесапанской свиты Центральных Кызылкумов [12, 9], в одновозрастных породах Енисейского кряжа [8], а также в среднекарбоновых отложениях углеродисто-терригенно-вулканогенной формации Северного Казахстана [3]. Более высоким содержанием золота характеризуются породы и особенно сульфиды карбонатно-терригенной и кремнисто-карбонатной формаций визейского возраста, развитых в Срединном Тянь-Шане [6]. По данным Л. М. Глейзера [4], силурийские углеродистые породы в том же регионе, наоборот, обеднены этим металлом по сравнению с древними и молодыми отложениями.

Что касается золотоносности углеродистых сланцев вулканогенной капкатасской серии, то они почти не отличаются от таковой пород вулканогенно-осадочной формации Забайкалья [1]. Особенности распре-

деления золота и сопутствующих ему элементов в углеродистых отложениях Северного Тянь-Шаня подтверждают мнение о первично-осадочной их природе; аккумуляция, однако, происходила в различных условиях. Окончательное распределение металлов произошло под воздействием процессов преобразования осадков и особенно при региональном, контактовом и гидротермальном метаморфизме. Вероятно, по этой причине особенно неравномерным и в целом пониженным содержанием золота и серебра обладают высокометаморфизованные отложения среднего рифея (ортотауская свита). Такая закономерность была отмечена в одновозрастных образованиях Кольского полуострова [2] и особенно в Забайкалье и Енисейском кряже, где метаморфизм сопровождается образованием золотого оруденения [8, 1].

ABSTRACT

PRECIOUS METAL CONTENT IN ANCIENT CARBONACEOUS FORMATIONS OF NORTH TIEN-SHAN

V. N. DOLZHENKO

Neutron-activation techniques and, to a certain extent, spectrochemical methods were applied to the study of the distribution of gold and associated elements (Ag, Cu, Pb, Zn, Mo, As, Sb) in carbonaceous rocks of three formations, different in age and composition: the Cambrian sedimentary-volcanogenic, Upper Riphean carbonate-terrigenic, and Middle Riphean metamorphosed complex. The gold content in the rocks of the first two formations is, as a whole, by the order more than the abundancy ratio, and is even higher (up to 2,3 g/th) in the allied iron sulphides. These results are in fair agreement with the results derived by scientists in other areas of the country. The precious mineral content is extremely irregular and integrally low in the carbonaceous rocks of the metamorphosed complex, especially in the micaceous types, gneisses and marbles. These facts suggest redistribution and, probably, the loss of indigenous elements in the process of metamorphism.

The above formations differ in the content of other ore elements (As, Sb, Zn, Pb, Cu, Bi), which is ascribed mainly to the differences in the lithogenic types and source of supply of metalliferous substance.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Буряк В. А.* Роль вулканогенно-осадочного и гидротермального рудообразования в формировании золотого оруденения в черносланцевых («углистых») толщах.— ДАН СССР, 1976, т. 226, № 4, с. 908—910.
2. *Гавриленко Б. В.* Золото в терригенных породах нижне- и среднепротерозойских метаморфических комплексов Кольского полуострова.— В кн.: Терригенные породы раннего докембрия. Апатиты: Кольск. ин-т геол. наук, 1977, с. 116—117.
3. *Гарьковец В. Г.* Сингенетически-эпигенетические месторождения золота кызылкумского типа.— В кн.: Современное состояние учения о месторождениях полезных ископаемых. Ташкент: АН УзССР, 1971, с. 61—63.
4. *Глейзер Л. М.* К распределению золота в отложениях нижнего палеозоя Пскемского хребта (Тянь-Шань).— Зап. Узбек. отд. Всесоюз. минерал. о-ва, 1970, вып. 22, с. 206—207.
5. *Долженко В. Н.* Золотоносность кембрийских вулканогенных образований хр. Байбулы (Центральный Тянь-Шань).— В кн.: Металлогения Тянь-Шаня. Фрунзе: Илим, 1968, с. 81—82.
6. *Долженко В. Н.* Распределение золота в кремнисто-карбонатных отложениях хр. Западный Акшийряк (Центральный Тянь-Шань).— Изв. АН КиргССР, 1973, № 2, с. 33—35.
7. *Ножкин А. Д.* Радиоактивные элементы и золото в процессе формирования рифейских осадочно-метаморфических комплексов северо-востока Енисейского кряжа.— В кн.: Руды формаций и геохимия рудообразующих процессов. Новосибирск: Наука, 1976, с. 198—210.

8. *Петров В. Г.* Золотоносность докембрийских осадочных формаций Енисейского кряжа.— В кн.: Литолого-геохимические исследования палеозойских и докембрийских отложений Сибири. Новосибирск: Наука, 1975, с. 189—204.
9. *Проценко В. Ф., Василевский Б. Б., Хаустов А. Б.* К вопросу о седиментагенной золотоносности отложений бесапанской свиты в Центральных Кызылкумах.— Зап. Узбек. отд. Всесоюз. минерал. о-ва, 1978, вып. 31, с. 108—110.
10. *Сорокин В. Н.* О хемогенной и гидротермальной золотоносности на месторождении Бакырчик (Восточный Казахстан).— Тр. ЦНИГРИ, 1971, вып. 96, ч. 1, с. 148—154.
11. *Чайковский В. К.* Золото в осадочных метаморфических породах и проблемы его изучения.— В кн.: Геохимия, петрография и минералогия осадочных образований. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 110—118.
12. *Чеботарев Г. М.* О распределении золота в песчано-сланцевых породах Мурунтау.— Докл. АН УзбССР, 1969, № 6, с. 56—59.
13. *Шергин Б. В.* Золото в осадочных породах Ленского золотоносного района. Иркутск: Наука, 1973, с. 75—77 (Ежегодник Ин-та геохимии СО АН СССР).

УДК 550.42; 553,9

БАРИЙ И СТРОНЦИЙ В ПОРОДАХ УГЛЕРОДИСТЫХ ФОРМАЦИЙ

О. В. ГОРБАЧЕВ

В обширной литературе по геохимии бария и стронция в осадочном цикле [2, 17, 21 и др.] можно встретить лишь единичные работы, в которых эти два элемента рассматриваются совместно [4, 5, 7]. Практически отсутствуют обобщения, касающиеся поведения этих элементов в процессе формирования углеродистых отложений. В то же время сходство в свойствах этих двух элементов, не исключающее, однако, некоторой индивидуальности поведения, позволяет использовать их соотношение в качестве геохимического индикатора при реконструкции обстановок формирования древних углеродсодержащих отложений.

Целью данной работы является анализ накопившихся к настоящему времени данных по содержанию бария и стронция в осадочных углеродсодержащих породах и выявление самых общих закономерностей в их распределении в зависимости от состава пород и условий формирования. Рассматривается также связь этих двух элементов с органическим веществом (ОВ), влияние биохимических факторов на их концентрацию.

Кларк бария ($6{,}5 \cdot 10^{-2}$) вдвое выше кларка стронция, но его геохимическая активность ниже, что определяется растворимостью сульфатов и карбонатов, а также способностью коллоидов адсорбировать катион Ba^{2+}. В отношении миграционной способности он находится в одной группе с калием, а не со стронцием и кальцием. Важно также отметить, что морская вода не всегда является геохимическим барьером для осаждения $BaSO_4$. Будучи относительно богатой SO_4^{2-} (около 2,7 г/л [5]), она не насыщена $BaSO_4$. И только в условиях очень высокой концентрации SO_4^{2-} (аридные обстановки и др.) или при повышенных концентрациях бария в водах возникает сульфатный барьер, на котором осаждается барит. Обладая высокой энергией поглощения, барий интенсивно адсорбируется гидроокислами марганца, глинистыми илами, ОВ. Барием обогащены пелагические илы. Так, в известковых илах его содержание достигает 0,136%, в кремнистых — 0,1, в глинистых — 0,2, в марганцевых конкрециях — 0,17—0,18%.

В осадочных породах барит, как правило, не ассоциирует с целестином и другими минералами эвапоритов. Он образуется в илах морей с нормальной соленостью. Для него характерен парагенезис с пиритом, ОВ, марганцем, иногда с кальцитом [5].

Определяющим в поведении Sr является его геохимическая близость с Ca. Характерен изоморфизм Sr и Ca в арагонитовых скелетах и раковинах (до 2%), т. е. в образованиях, связанных с жизнедеятельностью

1 —бескарбонатные ($CaCO_3$<1%) глинистые сланцы;
2 — железистые метапелиты;
3 — слабокарбонатные ($CaCO_3$==1—5%) глинистые сланцы;
4 — известковистые алевролиты;
5 — мергелистые ($CaCO_3$=5—10%) сланцы;
6 — известково-силикатные породы;
7 — мергели и известняки ($CaCO_3$>10%);
8 — известняки;
9 — линии разграничения полей фациальных и формационных типов осадков
1, 3, 5, 7 — по данным Вайн и др. [26],
2, 4, 6, 8 —по данным Б. В. Петрова с соавторами [6]
I—V — геоструктурное положение формаций [26] и фациальный тип осадков:
I — бескарбонатные осадки трансгрессивного морского шельфа,
II — эвгеосинклинальные отложения (склон абиссали),
III, IV — отложения эпиконтинентального шельфа,
V — континентальные отложения (точка 6 — окраинных зон геосинклинали — лагун?, точка 8 — осолоненного внутриконтинентального бассейна, точка 17 — озерные соленосные отложения, точка 19 — шельфовые отложения эпиконтинентального бассейна).
Номера точек см. в таблице

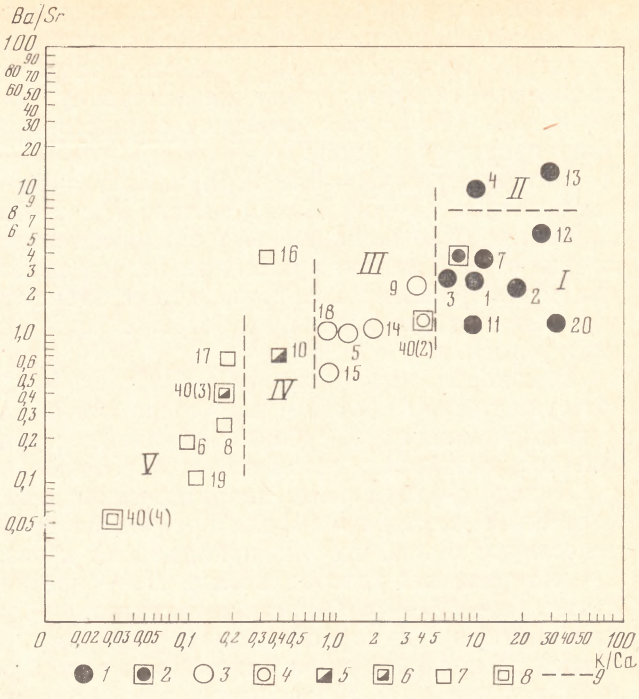


Рис. 1. Соотношения между Ba/Sr и K/Ca в углеродистых отложениях фанерозоя и докембрия

организмов, а также в фосфоритах (до 0,3%). В гумидных формациях за счет перераспределения Sr, находящегося в составе форменных элементов отмерших организмов в иловых водах, могут возникнуть целестиновые конкреции. Здесь Sr так же как и Ba ассоциирует с Fe, P, Mn, он захватывается организмами из морской воды нормальной солености.

Наибольшие концентрации стронция (до *n*%) фиксируются в осадках изолированных заливов и лагун аридных областей: в доломитах, известковистых доломитах, гипсо-доломитовых отложениях [5]. Таким образом, области минимальных и максимальных концентраций Ba и Sr в осадочных породах достаточно четко разграничены. Повышенные содержания Ba (при минимальных — стронция) можно ожидать либо в терригенных (например, в калиевых псаммитах), либо в глубоководных (пелагических) кремнисто-глинистых осадках. Увеличение содержания стронция происходит с ростом карбонатности пород. Рассмотрим, как эти закономерности в поведении Ba и Sr прослеживаются в отложениях углеродистых формаций.

Поскольку при переходе терригенных осадков к карбонатным отмечается закономерное уменьшение отношения K к Ca (т. е. увеличение удельного веса карбонатного компонента с уменьшением глинистого), использование диаграмм в координатах K/Ca — Ba/Sr позволяет расположить углеродистые отложения различных формационных типов в зависимости от величин этих параметров. Показательны в этом отношении данные по углеродистым формациям США [26], сопоставленные в качестве примера метаморфизованных отложений с результатами изучения докембрия Патомского нагорья [6].

Расположение большинства фигуративных точек на графике (рис. 1) соответствует прямой пропорциональной зависимости отношения Ba/Sr от величины K/Ca, что подтверждает тесную геохимическую связь бария с калием, а стронция с кальцием в процессе формирования углеродистых осадков. На графике выделяются поля различных пород глинисто-карбонатного ряда (*I—V*, см. рис. 1), различающихся как по содержанию $CaCO_3$, так и по величине отношений K/Ca и Ba/Sr; форми-

рование этих пород происходило в определенных структурно-фациальных зонах. Интервалу K/Ca$>$5 (со средним значением Ba/Sr$\sim$2) соответствуют бескарбонатные глинистые осадки трансгрессивного морского шельфа (поле *I*); этому же интервалу, но с резким преобладанием Ba над Sr (Ba/Sr$\geqslant$5) отвечают глинисто-кремнистые осадки эвгеосинклинального типа (поле *II*).

Интервалу K/Ca=0,5—5 (при Ba/Sr=0,5—2) соответствуют слабокарбонатные (1—5% $CaCO_3$ — поле *III*, 5—10% — поле *IV*) алевритоглинистые отложения шельфа эпиконтинентальных бассейнов. Существенное отклонение от прямолинейного графика (точка 16, сланцы Нонсач докембрийского возраста) может объясняться формированием этих толщ за счет аллювиальных, богатых барием осадков в прибрежно-морских условиях.

И наконец, интервалу K/Ca$<$0,5 (Ba/Sr$<$0,7, поле *V*) соответствуют существенно карбонатные углеродистые сланцы, сформировавшиеся в платформенных и субплатформенных структурах (окраинные зоны миогеосинклиналей, осолоненные и озерные бассейны [26]).

Литолого-фациальные характеристики отложений, данные по которым были использованы для построения графика (см. рис. 1), свидетельствуют о том, что они принадлежат к различным типам формаций: *I* — к терригенно-углеродистому, *II* — кремнисто-терригенно-углеродистому, *III—IV* — кремнисто-терригенно-карбонатному, *V* — кремнисто-карбонатному и карбонатно-углеродистому, последовательно сменяющимся по профилю от глубоководных частей бассейна (*II*) через шельф и мелководье (*I, II, IV*) до прибрежной равнины (*V*).

Положение фигуративных точек докембрийских метаморфизованных углеродистых отложений (см. условные обозначения к рис. 1, точки 2, 4, 6, 8) полностью укладывается в общую закономерность, намеченную для пород фанерозоя.

Более детально и на большем фактическом материале (таблица) соотношение между Ba и Sr показано на другой диаграмме (рис. 2). Характерно, что основная тенденция в распределении фигуративных точек углеродистых отношений в данном случае соответствует гиперболической функции, т. е. указывает на обратную пропорциональную зависимость между содержанием Ba и Sr. Формационный ряд (поля *I—V*), намеченный на рис. 1, прослеживается и на рис. 2 (по диагонали слева направо, сверху вниз).

Наибольшее количество ($\sim$45%) фигуративных точек располагается в поле I: Ba 100—1000, Sr 100—400 г/т (морские и прибрежно-морские бескарбонатные осадки). Содержание стронция в сланцах этой группы обычно не превышает 300 г/т, что при учете связи большей части этого элемента с глинистой составляющей [17], по-видимому, является предельным для глинистых минералов (иллит-монтмориллонит), отложенных в бассейнах с нормальной соленостью.

Высокие содержания бария отмечаются в кремнисто-глинистых отложениях, обогащенных либо марганцем и железом [точки 24, 26, 40 (1)], либо алюминием (точки 12, 13, 31). Эти точки, располагаясь у верхней границы поля *I* (поле *II*), непосредственно примыкают к полю современных глубоководных кремнисто-глинистых осадков (поле *VI*) и сами, вероятно, сформировались в глубоководной обстановке.

Довольно высокие содержания бария (поле монтмориллонитовых глин и выше, до 1000 г/т) свидетельствуют о присутствии в этих породах наряду с глинистым алеврито-песчаного материала, т. е. о слабой механической сортировке исходных осадков. На это указывает также соседство с точкой 23, характеризующей средний состав углеродистых сланцев в центре поля *I*, фигуративных точек граувакков (точки 37, 38). Последнее свидетельствует о том, что морские сланцы в составе терригенно-углеродистых формаций имеют достаточно однородный, усредненный в процессе механической дифференциации состав. В химическом отношении они являются слабодифференцированными отложениями.

Содержание бария и стронция (в г/т) в углеродистых отложениях различных регионов Мира

Номер точек (на рис. 1 и 2)	Тип пород (формация)	Местоположение, возраст	Ba	Sr	Условия формирования	Литературный источник
1—20	Углеродистые отложения различных формаций	США, от докембрия до эоцена	Ср. 300	Ср. 200	См. подрисуночную подпись к рис. 1	[26]
21	Битуминозные аргиллиты	Западная Сибирь, мел	600	400	Не установлены	[3]
22	Углеродистые сланцы	США, центральные и западные штаты	630	115	То же	[20]
23	Черные сланцы	Средние данные по нескольким работам	460	170	»	[19]
24	То же	Рейнские горы, девон	900	290	»	[18]
25	Углеродистые сланцы	Англия, карбон	350	80	Аллювиальная болотистая равнина	[16]
26	Марганцево-железистые углеродистые сланцы	Англия, ранний кембрий	750	85	Глубоководные зоны моря	[15]
27	Мергелистые углеродистые сланцы	Франция, пермь	287	413	Морские, эпиконтинентальный (?) морской бассейн	[14]
28	Красноцветные глины	Современные осадки	495	288	Абиссальные районы океана	[12]
29	Карбонатные илы, обогащенные марганцем	То же	325	559	То же	[12]
30	Глубоководные глины	Усредненные данные по различным районам	1200	130	»	[13]
31	Квасцовые сланцы	Швеция, кембрий, ордовик	500	91	Не установлены	[13]
32	Соленосные отложения углеродистой формации	США, Грин-Ривер, эоцен	2000	5000	Осолоненные озера	[10]
33	Угленосные сланцы	ФРГ, карбон	860	300	Прибрежно-морские	[9]
34	То же	То же	610	100	Континентальные	[9]
35	Графитистые сланцы	»	460	170	Не установлены	[11]
36	Бескарбонатные глубоководные осадки	Тихий океан, современные осадки	4000	200	Глубоководные	[30]
37	Сланцы граувакковой формации	Северная Европа, ордовик	360	150	Эвгеосинклинальные	[29]
38	То же	То же	520	150	»	[29]
39 (1)	Глубоководные карбонатные осадки	Современные осадки	1360	1100	Абиссальные районы океана	[28]
39 (2)	Глубоководные глинистые осадки	То же	2000	450	То же	[28]
39 (3)	Глубоководные кремнистые осадки	»	1050	230	»	[28]
40 (1)	Тонкозернистые железистые породы	Патомское нагорье, докембрий	850	164	Не установлены	[6]
40 (2)	Известковистые алевролиты	То же	310	150	То же	[6]
40 (3)	Мергели	»	500	740	»	[6]
40 (4)	Известняки	»	260	3790	»	[6]
41 (1)	Углеродистые метапсаммиты	Балтийский щит, средний протерозой	110	30	Прибрежные	[1]
41 (2)	Углеродистые граувакки с пиритом	То же	430	260	Морской бассейн с застойным режимом вод	[1]

Таблица (окончание)

Номера точек (на рис. 1 и 2)	Тип пород (формация)	Местоположение, возраст	Ba	Sr	Условия формирования	Литературный источник
41 (3)	Известковистые доломиты	Балтийский щит, средний протерозой	70	1770	Лагунные	[1]
42	Сланцы (средние)	Кларк по мировым данным	580	300		[22]
43	Глинистые глубоководные осадки	То же	2300	180	Абиссальные районы океана	[22]

Граница между полями *I* и *III—IV* проходит по линии Ba/Sr = 1. Она отделяет породы практически бескарбонатные от слабокарбонатных сланцев и мергелей с почти равными содержаниями Ba и Sr (200—300 г/т). В большинстве случаев это осадки эпиконтинентальных морей (точки 5, 10, 14, 18, 27).

Поле *V* отвечает отложениям, существенно обогащенным стронцием (верхняя граница поля — линия Ba/Sr = 1—0,5). Это карбонатные осадки лагунно-морских и континентальных фаций (точки 6, 8, 19), осадки карбонатных озер (точки 17, формация Грин-Ривер). Высокие содержания Sr (до 0,4%) отмечаются в известняках докембрия Патомского нагорья (точка 40 (4)). Однако самые высокие концентрации Sr (0,5%) при содержании Ba до 0,2% зафиксированы в соленосных толщах формации Грин-Ривер (точка 32).

Выделенные типы углеродистых отложений характеризуются различной относительной распространенностью (в процентах к общему числу точек на диаграмме): *I* — 45, *II* — 10, *III* — *IV* — 25, *V* — 20.

Связь бария и стронция с основными компонентами углеродистых пород (терригенная и карбонатная фракции, ОВ и т. д.) в значительной мере устанавливается на основе анализа корреляции между содержаниями элементов в этих породах. Фактический материал для такого исследования приведен в ряде работ по черносланцевым формациям США [23—27].

Анализ корреляционных связей в углеродистых формациях различных типов показал дифференцированность поведения Sr и Ba в разных фациальных обстановках. Так, тесная взаимосвязь Sr и Ba (r — значимый коэффициент корреляции, равный $+0$, n) при отсутствии их корреляции с ОВ ($r = -0$, n) наблюдается в породах, представляющих крайние члены формационного (терригенно-карбонатного) ряда,— в собственно терригенно-углеродистых формациях (точки 1, 2, 3, 12, поле *I*), а также в карбонатно-углеродистых (точка 17, поле *V*) и эвапоритовых формациях (точка 8, поле *V*). В первом случае это объясняется приуроченностью Sr и Ba к терригенной компоненте слабо дифференцированных осадков алеврито-пелитовой размерности, во втором — совместным выпадением их из концентрированных растворов (рассолов) в условиях пересыхающих озер и лагун в форме карбонатов (точка 17, поле *V*) и сульфатов (точка 8, поле *V*).

Для формаций промежуточного состава (терригенно-кремнисто-карбонатных и карбонатно-кремнистых) характерны разделение Ba и Sr ($r = -0$, n) и одновременно тесная связь ($r = +0, n$) Sr (точки 5, 6, 15, поле *III—V*) и реже Ba (точка 14, поле *III—IV*) с органическим углеродом ($C_{орг}$). Нередко высокая корреляция (например, для формации Фосфория точка 6, поле *V*) Sr и $C_{орг}$ обусловлена присутствием в породе фосфора, тесно ассоциированного и со Sr и с ОВ. В ряде формаций (точки 5, 15 и др.) стронций одновременно связан и с $C_{орг}$ и с $CaCO_3$, что подтверждает биогенную природу последнего.

Концентрация Ba и Sr в этих отложениях была обусловлена накоп-

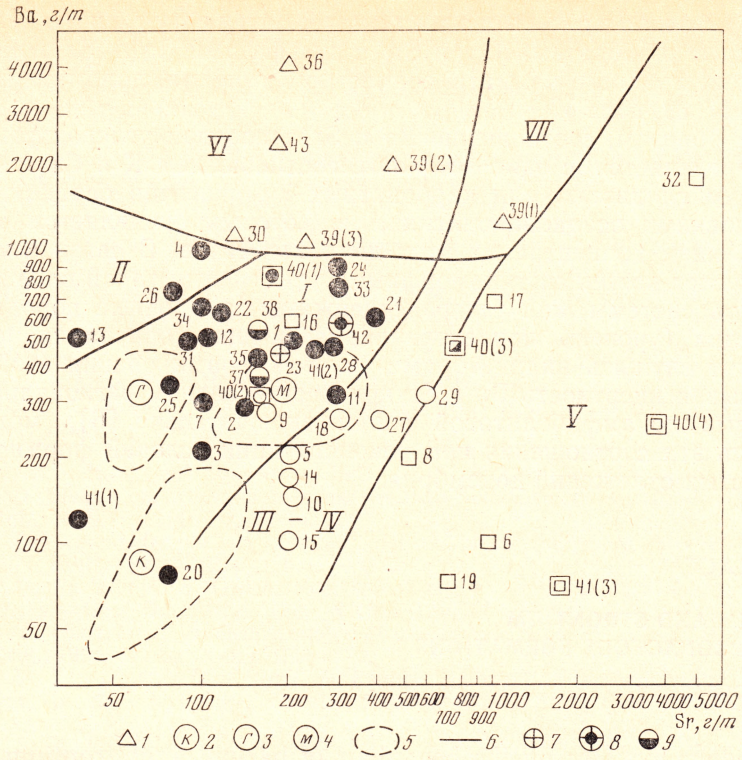


Рис. 2. Соотношения между Ba и Sr в углеродистых отложениях различных формационных типов

1 — глубоководные осадки; *2—4* — глины: *2* — каолинитовые, *3* — гидрослюдистые, *4* — монтмориллонитовые; *5* — контуры полей глин (по данным Н. Е. Козлова [4]); *6* — линии разграничения полей фациально-формационных типов углеродистых осадков; *7* — среднее для углеродистых сланцев [19]; *8* — среднее для сланцев [22]; *9* — граувакки [29]. *VI* — глинистые и *VII* — карбонатные осадки абиссальных районов океана

Остальные условные знаки см. на рис. 1

лением ОВ, поэтому их соотношения (характер корреляционных связей и уровень концентраций) в данном случае можно рассматривать в качестве геохимических индикаторов степени участия организмов в процессах формирования углеродистых осадков.

Таким образом, намечается несколько путей (механизмов) аккумуляции Ba и Sr в породах углеродистых формаций.

1. Терригенный. Поступление Ba и Sr в осадки вместе с тонкообломочной фракцией. Пример — морские и прибрежно-морские отложения (точки 1—3, 12, поле *I*). Сюда же, по-видимому, относятся песчано-глинистые сланцы формации Нонсач с повышенным содержанием бария (точка 16).

2. Адсорбционный. Адсорбция, главным образом Ba, кремнисто-глинистыми илами, гидроокислами Mn, Fe, Al, ОВ характерна для эвгеосинклинальных (глубоководных?) отложений (точки 4, 11, 13, 26 и др., поле *II*, см. рис. 2).

3. Хемогенно-органогенный (наиболее типичен для Sr). Накопление Sr в составе карбонатных, скелетных элементов морских организмов в результате сорбции из вод нормальной солености, вхождение его за счет изоморфизма с Ca в решетку арагонита (раковины, скелеты морских организмов), фосфатов и т. п. Наиболее типичен для шельфовых зон эпиконтинентальных бассейнов, окраин миогеосинклиналей, где биохимические осадки преобладают над терригенными (точки 6, 10, поле *III—V*).

4. Карбонатно-эвапоритовый (хемогенный). Соосаждения с карбонатами Ca и Sr, с сульфатами Ba и Sr в лагунных обстановках аридного климата совместно с гипсами, доломитами и т. д. (точки 8, 17, 32, поле *V*).

Таким образом, соотношение Ba и Sr в породах углеродистых формаций определяется, с одной стороны, соотношением K и Ca (т. е. преобладанием глинистых или карбонатных компонентов осадка), с другой — условиями осадконакопления, в которых проявляется тот или иной механизм концентрации этих двух элементов. В связи с этим Ba и Sr являются важными типоморфными элементами такой сложной геохимической системы, как углеродсодержащие осадочные породы, а их соотношения (уровень концентраций, взаимная корреляция, связь с $C_{орг}$) могут служить индикаторами условий формирования этой системы. Учитывая инертность Ba и Sr при прогрессивном региональном метаморфизме до амфиболитовой фации включительно [6], можно использовать эти соотношения при реконструкции условий формирования углеродистых отложений докембрия.

ABSTRACT

BARIUM AND STRONTIUM IN CARBONACEOUS FORMATIONS

O. V. GORBACHEV

This paper focusses on the behaviour of barium and strontium in carbonaceous rock deposits of different formational types. The evidence serves to prove that barium and strontium are important typomorphic elements of such complex geochemical systems as the carbonaceous sedimentary rocks. The relative concentration of these elements (their content-level ratio, correlative conjunctions, and association with C_{org}) can be used as indicators of the facial environment of these systems.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ахмедов А. И., Атаманова С. П.* Барий и стронций в метаосадочных породах среднепротерозойского Печенгского комплекса.— В кн.: Петрология, минералогия и геохимия. Апатиты: Кольск. фил. АН СССР, 1974, с. 236—241.
2. *Бурков В. В.* Стронций.— В кн.: Металлы в осадочных толщах. М.: Наука, 1964, с. 353—378.
3. *Катченков С. М., Флегонтова Е. И.* Малые элементы в осадочных породах и нефтях Западной Сибири.— Тр. ВНИГРИ, 1964, т. 227, с. 174—190. (Геохим. сб.; № 9).
4. *Козлов Н. Е., Мележик В. А., Ильин Ю. И., Атаминова С. П.* Распределение бария и стронция в пелитах и метапелитах.— В кн.: Литология и геохимия раннего докембрия. Апатиты: Кольск. фил. АН СССР, 1977, с. 112—117.
5. *Перельман А. И.* Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Наука, 1972. 288 с.
6. *Петров Б. В., Макрыгина В. А., Новиков В. М.* Стронций и барий в метаморфических породах Патомского нагорья.— В кн.: Стронций и барий в эндогенных образованиях. М.: Наука, 1973, с. 116—129.
7. *Скиба Н. С.* Геохимия стронция и бария (Ферганская депрессия). Фрунзе: Илим, 1970. 242 с.
8. *Созинов Н. А., Сидоренко Св. А.* О формационных типах углеродистых сланцев в докембрии и фанерозое.— ДАН СССР, 1976, т. 227, № 3, с. 684—687.
9. *Degens E.* Geochemische Untersuchungen zur Faziesbestimmung im Ruhrkarbon und im Saarkarbon.— Glückauf, 1958, Bd. 94, N 15/16, S. 513—520.
10. *Fahey J. J.* Salune minerals of the Green River Formation.— Geol. Surv. Profess. Pap., 1962, pap. 405. 50 p.
11. *Janda I., Schroll E.* Geochemische Untersuchungen an Graphitgesteinen.— In: Intern. Geol. 21st. Copenhagen, 1960, Rept. Pt 1. Geochemical cycles, p. 40—53.
12. *Landergren S., Joensuu O.* Studies on trace element distribution in a sediment core from the Pacific Ocean.— Progr. Oceanogr., 1965, vol. 3, p. 179—189.
13. *Landergren S., Manheim F. T.* Über die Abhängigkeit der Verteilung von Schwermetallen von der Fazies.— Fortschr. Geol. Rheinland und Westfalen, 1963, Bd. 10, S. 173—192.

14. *Maurel P.* Etude mineralogique ef geochemique des formations argileuses des environs de Sant-Affrique (Aveyron).— Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr., 1964, vol. 85, N 4, p. 329—374.
15. *Mohr P. A.* A geochemical study of the shales of the Lower Cambrian manganese shale Group of the Harlech Dome, North Wales.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, vol. 17, p. 186—200.
16. *Nicholls G. D., Loring D. H.* The geochemistry of some British Carboniferous sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 1962, vol. 26, p. 181—223.
17. *Noll W.* Geochemie des Strontiums.— Chem. Erde, 1934, Bd. 8, H. 4. 123—145.
18. *Prashnowsky A. A.* Sedimentopetrographische und geochemische Untersuchungen im südlichen Rheinischen Schifergebirge.— Neues Jahrb. Geol. und Paläontol. Abh., 1957, Bd. 105, N 1, S. 47—70.
19. *Rankama K., Sahama Th. G.* Ceochemistry. Chicago: Univ. Chicago Press, 1950. 912 p.
20. *Tourtelot H. A., Schultz L. G., Gill J. R.* Stratigraphic variations of mineralogy and chemical composition of the Pierre Shale in South Dakota and adjacent part of North Dacota, Nebraska, Wyoming and Montana, in short papers in the geological sciences.— Geol. Surv. Profess. Pap., 1960, pap. 400-B, p. B. 447-B. 452.
21. *Turekian K. K., Kulp J. L.* The geochemistry of Strontium.— Geochim. et cosmochim. acta, 1956, vol. 10, p. 245—296.
22. *Turekian K. K., Wedepohl K. H.* Distribution of the elements in some major units of the earth's crust.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1961, vol. 72, N 2, p. 175—191.
23. *Vine J. D.* Element distribution in some shelf and eugeosinclinal black shales.— Geol. Surv. Bull., 1966, N 1214-E, p. E1—E31.
24. *Vine J. D.* Element distribution in some paleozoic black shales and associated rocks.— Geol. Surv. Bull., 1969, N 1214-G, p. G1—G32.
25. *Vine J. D., Turtelot E. B.* Geochemical investigations of some black shales and associated rocks.— Geol. Surv. Bull., 1969, N 1314-A, p. A1—A43.
26. *Vine J. D., Tourtelot E. B.* Geochemistry of black shale deposits: A summary report.— Econ. Geol., 1970, vol. 65, N 3, p. 253—272.
27. *Vine J. D., Tourtelot E. B., Keith J. R.* Element distribution in some trough and platform types of black shale and associated rocks.— Geol. Surv. Bull., 1969, N 1214-H, p. H1-H38.
28. *Wakeel S. K. El., Riley J. P.* Chemical and mineralogical studies of deep sea sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 1961, vol. 25, p. 110—146.
29. *Weber J. N.* Geochemistry of graywackes and shales.— Science, 1960, vol. 131, N 3401, p. 664—665.
30. *Wedepohl K. H.* Spurenanalytische Untersuchungen an Tiefseetonen aus dem Atlantik.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, vol. 18, p. 200—231.

УДК 550.42 : 546 : 552.42 : 552.16(551.71/72)

О СОДЕРЖАНИЯХ МАЛЫХ И РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПОРОДАХ ДОКЕМБРИЯ

В. Т. САФРОНОВ

Высокоглиноземистые породы, в которых содержание $Al_2O_3 > K_2O + Na_2O + CaO$ и в составе которых присутствуют минералы с повышенным содержанием Al_2O_3 (корунд, сиплиманит, кианит и др.), являются одними из типичнейших образований докембрия. Довольно часто эти породы по концентрации Al_2O_3 и мощности пластов представляют промышленный интерес. В пределах Советского Союза известны кианитовые месторождения свит кейв и хизовара (Балтийский щит), корунд-кианитовые месторождения Алданского щита, Китойское месторождение силлиманитовых руд (Восточный Саян) и др. Месторождения высокоглиноземистых докембрийских пород открыты также в Индии, ЮАР и других районах Земли.

Все известные месторождения кианита Кольского полуострова находятся в области распространения нижнепротерозойской свиты кейв, породы которой прослеживаются на расстоянии 200 км при ширине 10—12 км. По данным И. В. Белькова [1], в разрезе свиты кейв выделяется ряд пачек А—Ж суммарной мощностью 1100—1200 м, причем все месторождения кианита приурочены к пачке Б. Характерной особенностью пород свиты, и в первую очередь отложений, входящих в состав

пачек А и Б (максимально пачки Б), является присутствие в их составе углеродистого вещества (сланцы пачки А содержат от 0 до 0,51% С, кианитовые сланцы пачки Б — от 0,10 до 2,72% С) [15].

Кианитовое месторождение Хизовара в Северной Карелии приурочено к двум горизонтам в разрезе третьей пачки одноименной свиты. Общая мощность свиты достигает 2,5—3,5 км, возраст ее 1,75 млрд. лет. Углеродсодержащими породами свиты хизовара являются гранат-биотит-кианитовые гнейсы (до 0,78% С) и кианит-кварцевые сланцы (до 3,23% С). Присутствие углеродистого вещества свойственно радиально-лучистым кианитовым сланцам, в меньшей мере — другим породам свиты.

Чайнытское и Джилиндинское месторождения корундо-кианитовых руд расположены в южной части Алданского щита и локализованы в иенгрской серии нижнего архея. Корундо-кианитовые месторождения имеют форму пластовых линз, приуроченных к одному стратиграфическому горизонту и прослеживаются на расстоянии до 5 км. Для высокоглиноземистых пород Алданского щита характерна графитовая минерализация. Графитсодержащие породы залегают в виде пластов и линз мощностью до 15 м и протяженностью до 2500 м. Графит представлен удлиненными чешуйками, слагает линзочки и слойки, наблюдается в кварце, гранате, кианите, корунде или в виде тонкодисперсной вкрапленности в породе. Содержание графита колеблется от десятых долей процента до десятков процентов и даже до «мономинеральных» (до 80% графита) залежей [9].

Китойское месторождение силлиманита расположено в пределах Восточного Саяна и приурочено к китойской серии архейского (?) возраста. Разрез свиты представлен амфиболовыми и пироксеновыми гнейсами, кристаллическими сланцами, мраморами, в верхней части переслаивающимися с глиноземистыми породами; высокоглиноземистыми (силлиманитовыми, андалузит-силлиманитовыми, реже корунд-силлиманитовыми) сланцами, перемежающимися с гранат-амфиболовыми гнейсами и амфиболитами. Общая мощность серии около 700 м. Высокоглиноземистые минералы в пределах месторождения представлены корундом, призматическим силлиманитом, андалузитом, фибролитом, гранатом; довольно часто в этих породах встречаются графит и пирит. Графит наблюдается в виде тонкорассеянной вкрапленности, наиболее тесно он ассоциирует с силлиманитом и биотитом. По данным химических анализов, содержание углерода в силлиманитовых сланцах колеблется в пределах 0,2—0,5% [3, 22].

Архейские образования, известные в восточной части Русской платформы, подразделяются на две толщи, причем верхняя, большечеремшанская, представлена высокоглиноземистыми сланцами и гнейсами, перемежающимися с метаморфизованными вулканитами основного состава. В качестве высокоглиноземистых пород присутствуют биотит-гранат-кордиеритовые, биотит-гранат-кордиерит-силлиманитовые, биотит-гранат-гиперстен-кордиеритовые сланцы и гнейсы. В этих породах часто наблюдается графитовая минерализация, причем наибольшие количества графита приурочены к породам, обогащенным Al_2O_3. Содержание его в породе колеблется от долей процента до нескольких (2—3) процентов [10]. Типичной формой выделения графита являются чешуйки и пластинки размером до 2—3 мм.

Большинство исследователей считают высокоглиноземистые (кианитовые, силлиманитовые, корундовые и др.) породы докембрия производными метаморфизованных продуктов кор выветривания каолинового и каолин-бокситового типов, что подтверждается находками в этих породах реликтовых глинистых минералов. Одним из доказательств первично-осадочного происхождения высокоглиноземистых сланцев и гнейсов является присутствие в их составе сингенетичного графита или углеродистого вещества.

Таким образом, для высокоглиноземистых пород докембрия харак-

терны высокая концентрация Al_2O_3 относительно K_2O, Na_2O и CaO, частое присутствие $C_{орг}$ и определенная гамма малых и редких элементов, специфическая для каждой отдельной свиты (таблица).

Хром. Для некоторых высокоглиноземистых толщ Cr является одним из характерных элементов. Это свита хизовара (до 500 г/т Cr в фукситовых сланцах и до 340 г/т Cr в углеродсодержащих гранат-биотит-кианитовых гнейсах), а также большечеремшанская толща Русской платформы (см. таблицу). Но наиболее значительные содержания Cr свойственны корундо-кианитовым породам алданских месторождений (до 0,33—1,78% Cr_2O_3) [12]. Проведенные исследования [5] показали, что в свите хизовара и на Чайнытском месторождении концентраторами Cr являются кианит (0,2—1,81% Cr_2O_3), ставролит (0,77—1,28% Cr_2O_3) и мусковит-фуксит (0,45—1,20% Cr_2O_3), причем зеленая и синяя окраски этих минералов объясняются присутствием именно Cr_2O_3. В углеродсодержащих гнейсах и сланцах свиты хизовара отмечается зависимость Cr от Al, что, по-видимому, обусловлено повышенной аккумуляцией Cr в составе тонких пелитовых фракций. В отличие от вышеприведенных примеров концентрация Cr во всех типах пород свиты кейв значительно ниже и колеблется в пределах 3—150 г/т [16].

Никель. В большинстве пород высокоглиноземистых месторождений Ni содержится в пониженных количествах (см. таблицу) относительно его концентрации в глинах и сланцах — 95 г/т [4]; обогащены им лишь породы большечеремшанской толщи. Никель является одним из биофильных элементов; часто концентрируется он в сульфидах железа (в сульфидах кианитовых сланцев свиты кейв содержится до 0,07—0,3% Ni) [1]. Это подтверждает хорошая корреляция между концентрациями Ni и содержаниями $C_{орг}$ и FeO в кианит-кварцевых сланцах свиты хизовара. Так, при более или менее значительных содержаниях $C_{орг}$ наблюдается взаимозависимость между Ni и $C_{орг}$, а при отсутствии или небольших содержаниях $C_{орг}$ отмечается взаимозависимость между Ni и FeO.

Повышенные содержания Ni в породах большечеремшанской толщи, по-видимому, объясняются наличием в разрезе метавулканитов основного состава, а также тем, что материал для образования данных отложений поступал при размыве кор выветривания, развитых на породах основного состава.

Кобальт. Повышенные (относительно глин и сланцев) [4] содержания Co характерны для большинства рассматриваемых пород (см. таблицу). Кобальт является биофильным элементом, и, вероятно, этим объясняются значительные его концентрации (до 105—115 г/т) в некоторых углеродсодержащих сланцах свиты хизовара, содержащих до 3,23% $C_{орг}$. Кроме того, Co довольно легко сорбируется окислами Mn и Fe, причем Fe в восстановительной среде затем переходит в пирит и пирротин, являющиеся концентраторами Co (в пирротинах свиты кейв до 0,3% Co) [20]; Co — один из наиболее подвижных элементов, и поэтому максимальные концентрации его наблюдаются в тонких илах. Этими свойствами данного элемента, а также тем, что коры выветривания, поставлявшие материал, были, по-видимому, развиты на «обогащенных» Co породах (основных и др.), можно объяснить повышенные содержания Co (до 82 г/т) в радиально-лучистых кианитовых сланцах свиты хизовара. В этих сланцах графитовая минерализация незначительная, в то время как концентрации Al (18,04—20,60%) и $Fe_{сумм}$ (до 6,23%) довольно высокие. Последнее, очевидно, характерно также для пород большечеремшанской толщи и иенгрской серии (см. таблицу). Небольшие же содержания Co в сланцах свиты кейв можно объяснить тем, что поступавший в бассейн седиментации материал был «обеднен» данным элементом, т. е. коры выветривания развивались на каких-то кислых или щелочных породах (граниты, сиениты).

Ванадий. Ванадий также относится к биофильным элементам. Он входит и в состав глинистых минералов, так как легко сорбируется ими

Содержания малых и редких элементов (в г/т) в углеродсодержащих высокоглиноземистых породах

Характеристика породы	Cr	Ni	Co	V	Mn	Cu	Ga	Ti	Ge	Zr	Hf	ΣTR	Mo	Zn	B	Sr	Ba
Свита кейв, PR_1																	
Ставролит-мусковит-гранатовые сланцы, 3—15 обр., $C_{орг}$ до 0,51%, Al = 8,98%	10	19	18	104	1100	44	44	5640	Не опр.	1438	60	130—300	Не опр.	247	5	90	730
Кианитовые сланцы, 3—10 обр., $C_{орг}$ до 2,72%, Al = 15,40—18,17%	28	18	6	196	70—160	36	60	4320—10 860	»	764	19—28	2200—3200	»	27—235	2—5	140	600
Свита хизовара, PR_1																	
Кианит-кварцевые сланцы, 12 обр., $C_{орг}$ = 0,0—3,23%, Al = 12,00%	75	97	54	94	Следы	93	16	3408	5,1	Не опр.	Не опр.	Не опр.	1,8	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Гранат-биотит-кианитовые гнейсы, 8 обр., $C_{орг}$ = 0,08—0,78%, Al = 12,00%	270	52	21	241	660	37	44	5800	1,88	147	»	»	1,65	»	»	»	»
Кианитовые сланцы, 3 обр., Al = 18,90%	81	46	51	151	52	27	52	6600	12,7	137	»	»	1,03	»	»	»	»
Китойская серия, AR?																	
Силлиманитовые, андалузит-силлиманитовые сланцы, $C_{орг}$ = 0,2—0,5%	100—300	30—100	10—30	300—2000	—	10—1200	10—30	6000—40 000	Не опр.	300—1000	»	»	Не опр.	Следы—500	»	»	»
Большечеремшанская толща, AR																	
Биотит-гранат-силлиманит-кордиеритовые кристаллосланцы, 6 обр., графит 2—3%, Al = 13,41%	407	233	36,4	340	853	Не опр.	Не опр.	6180	»	380	11,5	128,8*	6,0	116	19	270	1484
Биотит-гранат-силлиманитовые плагиогнейсы, 1 обр., графит 2—3%, Al = 8,65%	400	250	34,4	—	698	»	»	3920	»	250	5,8	54,04*	6,0	150	19	160	1400
Иенгрская серия, AR_1																	
Гранат-силлиманит-биотит-графитовый гнейс, 1 обр., графит 4—5%, Al = 11,2%	220	33	39	67	4200	»	30	1700	»	210	Не опр.		1,8	Не опр.	Не опр.	130	840
Гранат-кордиерит-биотит-силлиманитовый гнейс, 1 обр., Al = 13,68%	100	35	38	170	2000	»	38	4200	»	150	»	300—800	1,0	»	»	91	330
Силлиманит-биотит-кордиеритовый гнейс, 1 обр., Al = = 19,11%	120	67	10	140	2400	»	95	2400	»	190	»		5,2	»	»	Следы	480
Корундиты, Al = 31,29—51,02%	150	50	6	260	1200	»	17	7080	»	40	»	—	До 1200	»	»	—	—
Кварцит с силлиманитом, кордиеритом, турмалином, графитом, 1 обр., Al = 2,75%	Следы	36	6,3	6	190	»	1	400	»	220	»	—	Следы	»	16	50	280
Глины и сланцы фанерозоя	100	95	20	130	670	57	30	4500	2,0	200	6,0	144,85**	2,0	80	100	450	800
Бокситы платформенных и геосинклинальных областей	140—250	20—69	20—32	205—440	Не опр.	61—70	47,5—53	17 000—33 000	3,0—4,0	610—750	Не опр.	Не опр.	Не опр.	70—140	15—55	100—220	132—210

* Сумма содержаний La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb, Lu.
** Сумма содержаний 14 лантаноидов (без Pm).

Примечание. Таблица составлена по материалам: А. В. Сидоренко и др. [16]; И. В. Белькова и др. [2]; В. Я. Хильтовой [22]; И. Я. Широковой и др. [23], Е. А. Кулиша [9], Б. Г. Лутца [11]; А. П. Виноградова [4], В. А. Тенякова [18] и автора.

и может замещать в решетке Al. При этом большую роль играет минеральный состав глин. Так, содержания V в гранат-биотит-кианитовых гнейсах свиты хизовара выше, чем в сланцах той же свиты (см. таблицу), и в гнейсах наблюдается корреляционная зависимость V от Al. По данным литохимических пересчетов, по своему первичному составу

нейсы, по-видимому, отвечали алевритовой глине, в которой глинистый материал был представлен преимущественно гидрослюдой и монтмориллонитом [14]. В сланцах из той же свиты в глинистой части первонально, видимо, преобладал каолинит, который, как известно, обладает наименьшей сорбционной способностью, тогда как наибольшей отличается монтмориллонит.

Корреляционная зависимость V от $C_{орг}$ в углеродсодержащих гнейсах и сланцах свиты хизовара и других свит и серий не установлена ввиду невысоких содержаний $C_{орг}$ в данных породах.

Большое влияние на спектр элементов, концентрирующихся в породе, оказывает состав пород, выветривание которых приводит к выносу материала в бассейн седиментации. Как известно, наибольшие количества V содержат основные породы — 250 г/т [4].

Различными сочетаниями этих факторов (минеральный состав глинистой части осадка, количество органического вещества (ОВ) в осадке, химический состав выветриваемых пород и др.) и объясняются вариации содержаний V в различных районах развития высокоглиноземистых пород.

Марганец. По количеству Mn, содержащегося в рассматриваемых породах, их можно разбить на две группы: породы, обедненные Mn (кианитовые и кианит-кварцевые сланцы свит хизовара и кейв), и породы с нормальным и повышенным содержаниями Mn (см. таблицу). Это объясняется тем, что в осадочных породах Mn наиболее тесно связан с Fe, а в метаморфических значительные концентрации Mn приурочены к гранат- и ставролитсодержащим толщам (см. таблицу). Он входит в состав решетки граната и ставролита, изоморфно замещая Fe^{++}. Так, в ставролитах может находиться до 11,61% MnO [21].

Медь. Медь является биофильным элементом, но, кроме того, способна концентрироваться в различных сульфидах (халькопирит, пирит и др.); сульфидная фракция кианитового сланца свиты кейв содержит до 0,12% Cu) [1]. По-видимому, значительные концентрации Cu в породах китойской серии Восточного Саяна (см. таблицу) связаны с присутствием в их составе сульфидов (халькопирита, пирита), а также графита. По тем же причинам повышенное содержание $C_{орг}$ (до 3,23%) и пирита, значительные концентрации Cu фиксируются в углеродсодержащих сланцах свиты хизовара.

Галлий и титан. Оба эти элемента в поверхностных обстановках тесно связаны с Al, причем повышенные их концентрации характерны для высокоглиноземистых пород, отложенных в непосредственной близости от района размыва пород, испытавших глубокое химическое выветривание в жарком и влажном климате.

Но иногда высокие содержания Ti коррелируются с присутствующим в тех же отложениях $C_{орг}$, причем это отмечено для различных пород докембрия: силлиманит-кордиеритовых сланцев и гнейсов Таймыра (5% ильменита и 15% графита), графитовых гнейсов Украины (в золе 1,13—3,13% TiO_2), шунгитов Карелии (в золе 1,44—3,23% TiO_2) [7, 8 и др.].

Коры выветривания, поставлявшие материал при формировании отложений китойской серии, были, видимо, развиты на породах, обогащенных наряду с V, Cu также и Ti. Только этим обстоятельством можно объяснить присутствие значительных концентраций Ti в этих породах (см. таблицу).

По содержанию Ti сланцы китойской свиты, а по содержанию Ga породы свит хизовара и кейв (см. таблицу) сопоставимы с бокситами. При изучении пород свиты хизовара были установлены две особенности: наличие обратной корреляции Al и Ti в гранат-биотит-кианитовых гнейсах и прямой корреляции Ga и $C_{орг}$ в кианит-кварцевых сланцах, когда содержание $C_{орг}$ достигало определенных значений.

Германий. Повышенные концентрации Ge в осадочных и осадочно-метаморфических породах встречаются довольно редко (бурые, каменные угли — до $n \cdot 100$ г/т, железистые кварциты — до $n \cdot 10$ г/т).

Но для некоторых сланцев свиты хизовара Ge является характерным элементом. Сланцы, обогащенные Ge, сложены главным образом тремя минералами — кианитом, кварцем, ставролитом, сочетающимися в различных пропорциях (кианитовые, кианит-кварцевые сланцы и т. д.), и содержат незначительные количества K, Na, Ca, Mg. Они

формировались в условиях жаркого гумидного климата при перемыве продуктов глубокого химического выветривания. В кианит-кварцевых сланцах свиты наблюдается корреляционная связь Ge с Al, однако нигде не обнаружена взаимозависимость между Ge и Fe, а также между Ge и $C_{орг}$. Последнее, по-видимому, объясняется сапропелевым характером ОВ, тогда как в фанерозое концентратором Ge было гумусовое ОВ [13].

Цирконий. Для высокоглиноземистых сланцев свиты кейв Zr является характерным элементом. Так, в сланцах пачки А средние содержания Zr колеблются от 1100 до 2665 г/т [16, 6]. Меньшие количества Zr отмечаются в кианитовых сланцах пачки Б (см. таблицу). Повышенные содержания этого элемента свойственны и породам китойской серии Восточного Саяна (см. таблицу).

В поверхностных условиях Zr обычно связан с Al, Ti, Ga, и наибольшие его концентрации отмечаются в песчаных и глинистых отложениях. Практически отсутствует связь Zr с углеродистым ОВ.

Гафний. Этот элемент, тесно связанный с Zr, концентрируется главным образом в цирконах. Поэтому повышенные содержания Hf в сланцах свиты кейв объясняются значительными концентрациями Zr в этих породах (см. таблицу). То же самое можно сказать и о содержаниях Hf в породах большечеремшанской толщи (см. таблицу).

Редкоземельные элементы (TR). В осадочных породах наблюдается корреляционная зависимость концентраций редких земель от глиноземистости пород. Именно этим, если учесть изохимический характер процессов регионального метаморфизма, можно объяснить различия в содержании TR в отложениях большечеремшанской толщи (см. таблицу). Исследования Б. Г. Лутца [11] в районе распространения отложений свиты кейв подтверждают это. Концентратором TR в этих породах наряду с ортитом является и углеродистое органическое вещество. Таким образом, в процессе концентрации TR в осадках наряду с Al_2O_3 важную роль играло и ОВ.

Молибден. В осадочных и осадочно-метаморфических породах Mo обычно связан с ОВ и сульфидами Fe. Так, пирротины кианитовых сланцев свиты кейв содержат до 300 г/т Mo [20].

Степень концентрации микроэлементов, в том числе и Mo, в значительной степени зависит от химического состава пород, поставлявших в процессе выветривания материал в седиментационный бассейн. С этим, по-видимому, связаны колебания в содержаниях Mo в различных высокоглиноземистых породах (см. таблицу). Так, повышенные содержания Mo в отложениях большечеремшанской толщи, вероятно, объясняются присутствием габбро-анортозитов и анортозитов со значительной концентрацией Mo — 200 г/т [23]. В настоящее время, однако, трудно понять причину повышенной концентрации Mo в породах алданских корунд-кианитовых месторождений, где корундиты и корунд-хлоритовые сланцы содержат до 1200 г/т Mo [9, 12].

Цинк. Повышенные содержания Zn в сланцах свиты кейв и китойской серии (см. таблицу), видимо, обусловлены биофильностью данного элемента, присутствием в породах сульфидов Fe, иногда концентрирующих Zn, а также наличием в некоторых сланцах ставролита, являющегося одним из главных концентраторов Zn среди нерудных минералов. По данным В. В. Федькина [21], содержание ZnO в ставролите может достигать 7,13—7,44%. Кроме того, исходные породы, поставлявшие материал в период накопления данных отложений, характеризовались, по-видимому, несколько повышенными концентрациями Zn. Ими могли быть основные и щелочные магматические породы, которые содержат 105—130 г/т Zn [4].

Бор. Глинистые породы морского происхождения более обогащены B, чем отложения пресноводных бассейнов, причем концентрация B более значительна в осадках, содержащих ОВ. Бор является одним из самых надежных элементов-индикаторов морских и пресноводных отло-

жений. Так, незначительные содержания B в сланцах свиты кейв (см. таблицу) указывают на пресноводный тип бассейна седиментации.

В породах Алдана довольно часто встречаются слои и пачки, обогащенные B. Так, корундиты высокоглиноземистых месторождений содержат 10—70% турмалина [12], что, по данным Е. А. Кулиша [9], вообще характерно для корундовых месторождений.

Стронций и барий. По данным ряда исследователей [16 и др.], Sr и Ba являются инертными элементами в процессах регионального метаморфизма, т. е. распределения и характер поведения их в осадочных и осадочно-метаморфических породах должны быть сходными.

Рост содержаний Sr в осадочных породах обычно связан с аридизацией климата, что, возможно, объясняется повышенной сорбцией Sr монтмориллонитом — характерным минералом аридных отложений. Кроме того, в осадочных породах фанерозоя устанавливается связь Sr с $C_{орг}$. Этими обстоятельствами, по-видимому, и обусловлены небольшие концентрации Sr в высокоглиноземистых породах (см. таблицу), которые в большинстве своем являются производными каолиновых и каолин-бокситовых кор выветривания и содержат небольшие количества $C_{орг}$.

Барий в наибольшей степени сорбируется гидрослюдой, и он более характерен для континентальных условий седиментации. Повышенная концентрация Ba в отложениях большечеремшанской толщи (см. таблицу), вероятно, объясняется возможным присутствием в первичном осадке значительных количеств гидрослюды.

* * *

Малые и редкие элементы обычно связаны с различными составляющими пород: терригенными (пески, глины и др.), аутигенными (сульфиды Fe и т. д.) минералами, углеродистым ОВ, а чаще всего с несколькими составляющими. Поэтому биофильность какого-либо элемента отчетливо проявляется лишь на фоне определенных концентраций $C_{орг}$, выше которых начинается четкая корреляция данного элемента с органическим углеродом. Для каждого элемента подобное пороговое значение $C_{орг}$, по-видимому, индивидуально. Так как рассмотренные породы не содержат заметных количеств органического углерода, то и биофильность ряда элементов проявляется не всегда или проявляется в слабой форме. Небольшие же концентрации $C_{орг}$ в данных породах (см. таблицу), вероятно, обусловлены тем, что бо́льшая часть захороненного ОВ «выгорела» за время литогенеза и регионального метаморфизма, причем в условиях метаморфизма высоких степеней происходило разрушение металлоорганических соединений и частичное «обеднение» данных пород рядом элементов.

Анализируя содержания малых и редких элементов в вышеописанных породах (см. таблицу), можно прийти к выводу, что данные породы сформировались в результате перемыва каолиновых и каолин-бокситовых кор выветривания, которые развивались по основным, а также по кислым и щелочным магматическим породам. Так, значительные содержания Cr, V, Co, Ni в высокоглиноземистых отложениях объясняются, по-видимому, тем, что исходные породы, при размыве которых выносился терригенный материал, имели основной состав (габбро, габбро-нориты и др.). Кроме того, в составе сланцев свиты кейв, содержащих значительные количества Zr и TR (см. таблицу), вероятно, находятся продукты выветривания пород щелочного ряда, отличающихся повышенными концентрациями Zr и TR (нефелиновые сиениты содержат 680 г/т Zr, а луявриты — до 6000 г/т Zr и 375 г/т La). Значительные концентрации Zr в сланцах свиты кейв также в какой-то мере могут указывать на возможность нахождения в корах выветривания того времени каолинита и галлуазита, являющихся одними из основных концентраторов Zr при выветривании богатых этим элементом щелочных по-

род. Так, в каолините содержится до 0,31%, а в галлуазите — до 2,70% ZrO_2 [19]. Высокие содержания Ge в сланцах свиты хизовара (см. таблицу), видимо, также могут косвенно указывать на присутствие в продуктах кор выветривания галлуазита [13].

Наличие значительных концентраций Al, Ga, Ti в некоторых породах (см. таблицу) свидетельствует о господстве в период их формирования гумидного климата. Это были высокоглиноземистые осадки, отлагавшиеся в непосредственной близости от мест размыва глубоко выветриваемых пород, скорее всего в мелководных бассейнах континентального типа, опресненных лагунах или заливах. О континентальном и пресноводном происхождении осадков свиты кейв писали в свое время А. В. Сидоренко и В. М. Чайка [17].

Содержания Cl (100—200 г/т) и F (в среднем 3,68 г/т) в сланцах свиты хизовара близки к значениям этих элементов в пресноводных глинах гумидных областей, а повышенные концентрации S (0,96—3,14%) и наличие $C_{орг}$ (0,08—3,23%) указывают на восстановительную обстановку, и даже на возможное сероводородное заражение дна водоема.

Таким образом, по концентрациям ряда элементов свита кейв, отчасти свита хизовара и китойская серия могут быть отнесены к континентальным пресноводным отложениям, в то время как «обогащенные» B и Mn породы Алдана, по-видимому, являются отложениями морских палеобассейнов. Поведение каждого химического элемента отличается специфичными чертами, и его участие в процессах седиментогенеза может облегчить интерпретацию палеогеографических, палеоклиматических и других условий седиментации, указав на первичный состав осадка, а также на развитие жизни в палеобассейнах далекого прошлого.

ABSTRACT

THE CONTENT OF MINOR AND RARE ELEMENTS IN CARBON-BEARING HIGHLY-ALUMINOUS ROCKS OF PRECAMBRIAN

V. T. SAFRONOV

In recent years positive proof was obtained to the primary sedimentary origin of the Precambrian Earth's crust, which is largely composed of highly aluminous rocks.

These rocks often contain carbonic organic matter or graphite. Each highly aluminous rock-series can be distinguished by its own specific elements (for instance, the Cave series — by Zr and rare-earth elements; Khizovar series — by Co, Ge, etc.). The prevalent occurrence of these minor and rare-earth elements in highly aluminous rocks suggests that these rocks are derivatives of kaoline and kaoline-bauxite residium crusts, developing on alkaline, acidulous and basic magmatic rocks. Each individual chemical element has its own specific traits and, therefore, its behavior in the process of sedimentation can give indication to the sedimentation conditions (paleogeographic, paleoclimatic, etc.), initial composition of the sediments and the probable existence of organic life in the paleobasins of the period.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бельков И. В.* Кианитовые сланцы свиты кейв. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 320 с.
2. *Бельков И. В., Белолипецкий А. П., Ильин Ю. П., Плетнева Н. И.* К геохимии метаморфических пород кейвской серии.— В кн.: Геохимическая эволюция метаморфических комплексов докембрия Кольского полуострова. Апатиты: Кольск. фил. АН СССР, 1976, с. 5—14.
3. *Брадинская Е. М.* Вещественный состав силлиманитовых сланцев Китойского ме-

сторождения.— Тр. ИРГИРЕДМЕТ (Ин-т рудной геологии и редких металлов), 1961, вып. 10, с. 127—141.
4. *Виноградов А. П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— Геохимия, 1962, № 7, с. 555—571.
5. *Волотовская Н. А., Жиров К. К.* Хромсодержащие минералы свиты хизовара.— Изв. Карело-Финской науч.-исслед. базы АН СССР, Петрозаводск, 1948, № 1, с. 41—53.
6. *Головенок В. К.* Высокоглиноземистые формации докембрия. Л.: Недра, 1977. 268 с.
7. *Коробова Н. И.* Титанистые парасланцы Таймыра как представители специфической докембрийской формации.— В кн.: Литология и осадочная геология докембрия: Тез. докл. X Всесоюз. литол. совещ. М.: ВГФ, 1973, с. 376—379.
8. *Крыжановский В. И.* Геохимия месторождений шунгита.— Минерал. сырье, 1931, т. 6, № 10/11, с. 955—967.
9. *Кулиш Е. А.* Высокоглиноземистые метаморфические породы нижнего архея Алданского щита и их литология. Хабаровск: Кн. изд-во, 1973. 370 с.
10. *Лапинская Т. А., Богданова С. В.* Формация графитоносных высокоглиноземистых гнейсов восточной части Русской платформы.— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия. Вып. 4, кн. 1. М.: Недра, 1975, с. 239—244.
11. *Лутц Б. Г.* Парагенетический анализ и TR-минерализация глиноземистых пород амфиболитовой и гранулитовой фаций Алдана и Кольского полуострова.— В кн.: Редкие элементы в породах различных метаморфических фаций. М.: Наука, 1967, с. 30—59.
12. *Озеров К. Н., Быховер Н. А.* Месторождения корунда и кианита Верхнетимптонского района Якутской АССР.— Тр. ЦНИГРИ, 1936, вып. 82. 106 с.
13. *Сафронов В. Т.* О повышенных содержаниях германия в породах кианитового месторождения Хизовара (Северная Карелия).— ДАН СССР, 1978, т. 239, № 3, с. 672—675.
14. *Сафронов В. Т.* Литолого-минералогическая характеристика углеродсодержащих пород свиты хизовара (Северная Карелия) и реконструкция условий их происхождения.— Литол. и полезн. ископ., 1979, № 6, с. 88—96.
15. *Сидоренко А. В., Сидоренко Св. А.* О распространенности предположительно биогенного углерода в докембрии.— ДАН СССР, 1968, т. 183, № 1, с. 181—184.
16. *Сидоренко А. В., Теняков В. А., Розен О. М.* и др. Пара- и ортоамфиболиты докембрия. М.: Наука, 1972. 209 с.
17. *Сидоренко А. В., Чайка В. М.* Значение кор выветривания и денудационных поверхностей выравнивания в истории докембрия.— В кн.: Металлогения осадочных и осадочно-метаморфических пород. М.: Наука, 1970, с. 5—29.
18. *Теняков В. А.* Бокситообразование в геологической истории Земли и проблема бокситов докембрия.— В кн.: Докембрийские коры выветривания. М.: ВИЭМС (ОЦНТИ), 1975, с. 52—66.
19. *Тихоненков И. П., Тихоненкова Р. П.* Цирконий.— В кн.: Геохимия редких элементов. М.: Наука, 1964, с. 284—321.
20. *Токарев В. А., Ященко А. В.* Кейвский селенистый пирротин (месторождение Тяпыш-Манюк).— В кн.: Материалы по минералогии Кольского полуострова. Л.: Наука, 1968, с. 67—69.
21. *Федькин В. В.* Ставролит. М.: Наука, 1975. 272 с.
22. *Хильтова В. Я.* Высокоглиноземистые породы китойской серии (Восточный Саян), их литология и условия образования.— В кн.: Проблемы литологии докембрия. Л.: Наука, 1971, с. 96—108.
23. *Широкова И. Я., Гуревич А. В., Соболев С. Ф.* Микроэлементы метаморфических пород фундамента Русской платформы.— Изв. вузов. Сер. Геол. и развед., 1977, № 6, с. 15—24.

УДК 550.4 : 552.578.3(47—13/15)

ГЕОХИМИЯ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ ВЕНДА ЮГО-ЗАПАДНОГО СКЛОНА ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

С. Т. ЗЕЛИЗНА, М. Ю. ФЕДУЩАК,
Л. С. МОНЧАК, Н. И. АТАМАНЮК

Районы, находящиеся на юго-западном погружении Восточно-Европейской платформы, с залегающими в их пределах отложениями венда относятся к единой слабо дифференцированной рифей-раннепалеозойской геохимической провинции [13, 16]. Вендские осадочные образования залегают здесь на породах Украинского кристаллического массива и образуют очень пологую (углы падения слоев редко превышают 1°) моноклиналь северо-западного простирания. Низы осадочной толщи

представлены аркозовыми песчаниками, выше которых залегает немая песчано-сланцевая ушицкая свита мощностью 250—300 м, несогласно перекрывающаяся меловыми отложениями с базальными конгломератами в основании. В составе свиты присутствует пачка черных, иногда темно-зеленых, серых или фиолетовых аргиллитов мощностью 16—30 м, известных под названием миньковецкого горизонта [2] или калюсских слоев [7, 9]. Миньковецкий горизонт ушицкой свиты явился объектом наших исследований.

Аргиллиты миньковецкого горизонта образуют многочисленные естественные выходы по долине р. Днестра и его притокам. Благодаря своему региональному распространению и своеобразному облику эти отложения играют первостепенную роль при корреляции древних осадочных образований Приднестровья и бассейна р. Горыни (Волынь). В качестве стратиграфического эквивалента миньковецкого горизонта могут рассматриваться глинистые отложения, развитые к северу от г. Ровно [1].

Миньковецкий горизонт отличается от других горизонтов венда ничтожным количеством грубообломочных пород, он сформировался в результате осаждения преимущественно хорошо отмученного глинистого материала. Источником сноса в венде был в основном Украинский щит. Миньковецкие отложения обогащены органическим веществом (ОВ), содержат фосфоритовые конкреции и линзы известняков с текстурой «конус в конус». Аргиллиты полиминеральные, каолинит-гидрослюдистого состава, иногда с примесью хлорита. ОВ представлено бурыми обугленными обрывками растительной ткани и тоненькими пленками битуминозного вещества. Органические соединения вместе с пиритом придают аргиллитам темную окраску. Известняки «конус в конус» состоят из параллельно расположенных шестоватых крупных кристаллов кальцита и встречаются чаще всего в нижней и верхней частях разреза миньковецкого горизонта, т. е. в отложениях «фосфоритовых фаций» [10].

Характерной особенностью рассматриваемых отложений является фосфоритовая минерализация [18, 20, 11, 17, 6, 12, 7 и др.]. Фосфориты залегают среди миньковецких аргиллитов в виде отдельных шаровых конкреций серого и серовато-коричневого цвета, группирующихся в пластообразные прерывистые залежи. Расстояния между отдельными залежами — от десятков сантиметров до нескольких метров. Диаметр фосфоритовых конкреций колеблется от 0,5 до 20 см. Крупные конкреции встречаются преимущественно в средней и нижней частях миньковецкого горизонта на расстоянии 1—1,5 м одна от другой. В верхней части миньковецкого горизонта уменьшается диаметр фосфоритовых шаров и расстояние между ними, что свидетельствует о том, что процесс кристаллизации заканчивался здесь быстрее. Конкреции фосфоритов имеют радиально-лучистое строение. В центре большинства из них имеются пустоты, на стенках которых отмечаются выделения сульфидов тяжелых и цветных металлов, окислов кремния и металлов, карбонатов и сульфатов.

Изучение среднего элементного состава миньковецких аргиллитов показало, что в концентрациях, превышающих средние для осадочных пород (по А. П. Виноградову), здесь присутствуют молибден, цирконий, цинк, медь, галлий, кобальт, свинец и золото. Содержание таких элементов, как никель, ванадий, хром, марганец, фосфор, занижено. В известняках миньковецкого горизонта содержаниями выше кларковых характеризуются углерод, барий, марганец, стронций, галлий, кобальт, молибден, свинец. Интересной представляется зависимость между количеством нерастворимого остатка в известняках и содержанием органического углерода ($C_{орг}$) (рис. 1). При низком содержании глинистого материала ОВ находится в самих карбонатах. В известняках, обогащенных алюмосиликатным материалом, носителями ОВ становятся глинистые примеси.

В фосфоритах отмечаются повышенные концентрации металлов — меди, марганца, цинка, свинца, молибдена и др. Химический состав по разрезу фосфоритовой конкреции изменяется от центра к периферии (рис. 2). При анализе содержания нерастворимого остатка по зонам конкреции (рис. 3) установлено, что в центральных зонах (зоны *1—4*) его содержание составляет около 3%, а к периферии резко повышается, достигая 5,8% во внешней оболочке конкреции. Содержание $C_{орг}$ сначала уменьшается от центра (0,2%) до зоны *4*, а затем резко возрастает до 0,32% во внешней оболочке. Таким образом, во внешней части конкреции содержание $C_{орг}$ меняется в той же последовательности, что и количество примеси терригенного материала. Зона *4*, представляющая собой сферу с радиусом, равным примерно половине радиуса конкреции, характеризуется минимальным содержанием нерастворимого остатка и ОВ и является зоной с максимально чистой фосфатной субстанцией.

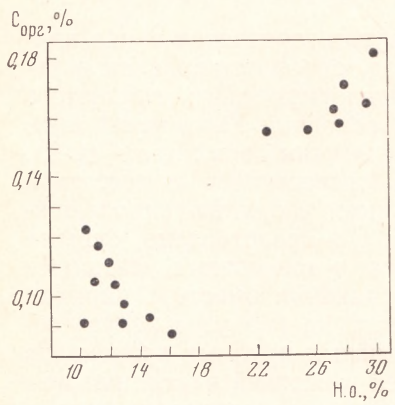


Рис. 1. Зависимость содержания органического углерода от количества нерастворимого остатка в известняках

В целом для вендских черных сланцев Приднестровья характерна ассоциация молибден — свинец — цинк — медь. Эти элементы находятся в рассеянной форме в аргиллитовой толще, менее характерны для известняковых прослоев и образуют скопления в форме сульфидов в фосфоритовых конкрециях. Присутствие повышенных концентраций указанных элементов свойственно черным сланцам многих других районов Мира. Это связывают с влиянием ОВ, аккумулировавшего элементы-примеси и формировавшего металлогенический облик рудных провинций уже на ранних этапах развития земной коры [15, 14]. Так, в работе Вайна и Туртло [24] в качестве наиболее характерных элементов органической фракции черных сланцев названы серебро, молибден, цинк, никель, медь, хром, ванадий. Встречаются также черные сланцы, обогащенные медью и свинцом [25], золотом [21] и другими элементами.

Содержание ОВ в породах миньковецкого горизонта колеблется в широком интервале значений — от десятых долей до 1% и более. Встречаются битуминозные прослойки, в которых определено более 20% $C_{орг}$ [23]. Отношение кислых битумных компонентов к нейтральным 4,8—5,2. Как показали наши исследования, отношение свободного битумоида к связанному составляет в аргиллитах 0,80—0,85. Результаты битуминологического анализа пород миньковецкого горизонта приведены в табл. 1. Присутствие в них гуминовых веществ не установлено. Элементный состав битумоидов, извлеченных спиртобензолом, показан в табл. 2. Несмотря на достаточно высокое отношение C/H, доля извлекаемых органическими растворителями битумоидов (особенно из аргиллитов) ничтожна [4].

В групповом составе битумоидов существенную роль играют асфальтено-смолистые компоненты (23—67%). На инфракрасных спектрах битумоидов (рис. 4) наиболее интенсивные полосы поглощения наблюдаются на частотах, отвечающих колебаниям CH_3- и CH_2-групп в алканах и колебаниям кольца в ароматических углеводородах. Из неуглеводородных структур наиболее четко проявляется полоса поглощения с максимумом около 1715 $см^{-1}$, соответствующая кетонным C=O и CCO-группам (по-видимому, сложные эфиры ароматических кислот). Широкая полоса с максимумом 3400 $см^{-1}$, возможно, обусловлена присутствием арилалкилкетонов. Слабые полосы поглощения в интервале 2560—2700 и около 1170 $см^{-1}$ соответствуют, скорее всего, фосфорным

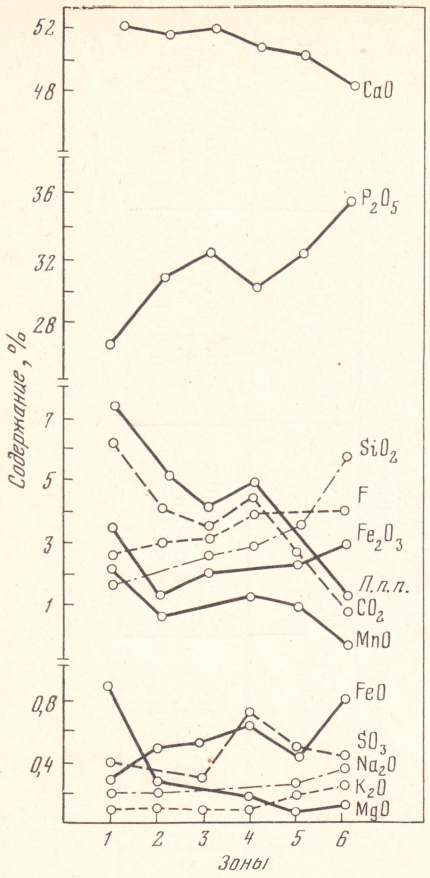


Рис. 2. Изменение химического состава фосфоритовой конкреции по зонам (*1—6*)

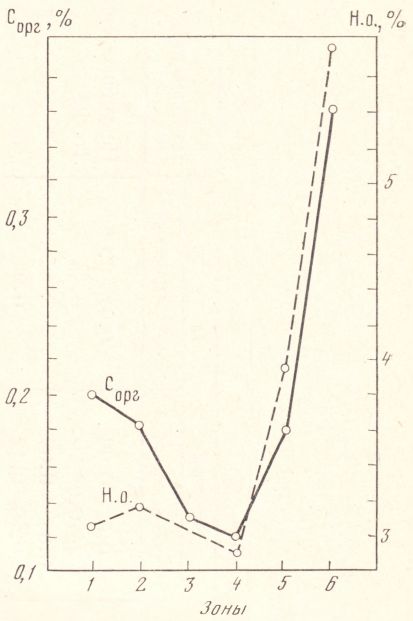


Рис. 3. Содержание нерастворимого остатка и органического углерода в фосфоритовой конкреции по зонам (*1—6*) от центра к периферии

соединениям P—O—H и P—O—CH_3. Предельным сульфокислотам отвечает полоса поглощения 1070—1030 $см^{-1}$.

На спектре ядерного магнитного резонанса (ЯМР) битумоида (рис. 5) обнаруживаются сигналы: 0,55; 0,85; 1,15; 1,72; 2,05—2,25; 2,45; 6,5—8,7 (максимум 7,1—7,2) м. д. Ароматическая составляющая битумоида представлена конденсированными формами. Преобладающее количество протонов сосредоточено в алифатических метиленовых группах. Спектр ЯМР подтверждает наличие карбонильных и серосодержащих соединений. Среди исследованных битумоидов можно выделить тяжелые высокосернистые (7—10,5% S) и облегченные (1—2% S) разновидности. В целом черные сланцы миньковецкого горизонта обогащены ОВ, претерпевшим глубокие превращения в основном восстановительного характера.

Несмотря на то что непосредственная роль ОВ в образовании рифейских фосфоритов еще недостаточно ясна [8], обобщение накопленного нами фактического материала позволяет предполагать участие ОВ не только в фосфатонакоплении, но и в формировании специфического конкреционного типа оруденения. Парагенетическая же связь осадочных месторождений фосфоритов с первичными залежами битумов несомненна и отмечалась еще К. И. Богдановичем [19].

Изучение условий залегания фосфоритов в миньковецких черных сланцах, формы и вещественного состава конкреционных тел позволяет также высказать некоторые предположения относительно механизма их образования. Очевидно, что в бассейне седиментации существовали зоны, где происходили необычайно активные аккумуляция и кристаллизация фосфоритов в осадках, характеризовавшихся высокими адсорбционными свойствами. Лишь в подобных условиях могла возникнуть такая четкая вещественная сегрегация, какую мы наблюдаем в этих отложе-

Таблица 1. Битуминологическая характеристика пород миньковецкого горизонта

Порода	Содержание в породе, %						Остаточное ОВ
	$C_{орг}$	ОВ	Битумоид			Гуминовые вещества	
			хлороформенный А	спиртобензольный А	спиртобензольный С		
Аргиллит	0,1—0,85	0,15—1,3	0,01—1,09	0,01—0,07	0,01—0,06	Не установлены	0,8—0,9
Известняк	0,08—0,16	0,12—0,23	—	0,02	0,23	То же	0,85—0,7
Фосфорит	0,19—0,3	0,27—0,44	—	0,025—0,039	—	»	0,9
Песчаник	0,2—0,4	0,27—0,54	0,009	0,08—0,12	0,01	»	0,5

Таблица 2. Элементный состав битумоидов, извлеченных спиртобензолом из пород миньковецкого горизонта

Порода	Количество образцов	Выход битумоида, %	Содержание в битумоиде, %			C/H	C/(O + N + S)
			C	H	O + N + S		
Аргиллит	22	0,01—0,10	73,0—80,7	9,8—12,4	6,8—16,0	6,0—7,7	4,5—11,9
Фосфорит	8	0,02—0,04	74,6—79,8	10,4—12,2	8,0—15,0	5,9—7,2	5,0—9,9
Известняк	3	0,02—0,03	78,2—78,6	11,5—11,6	9,8—10,2	6,8—6,9	6,8—7,7

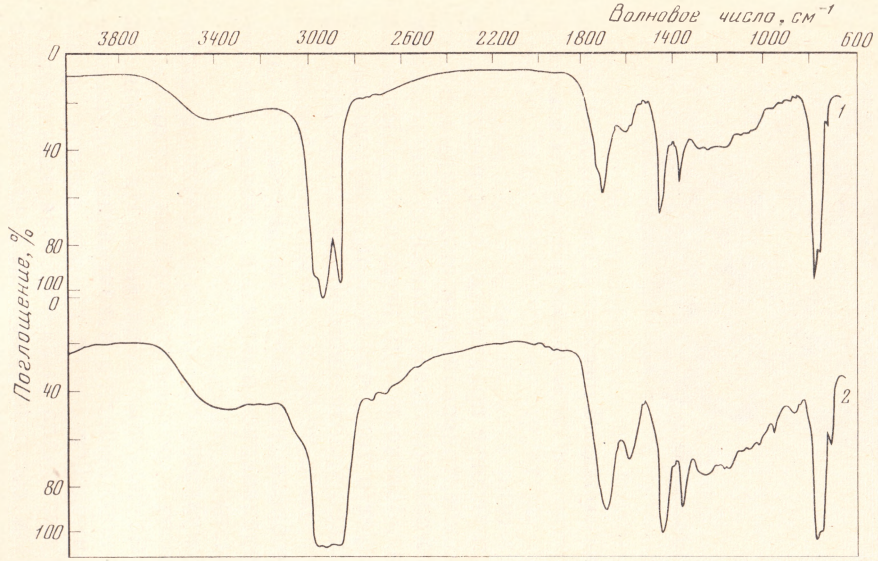


Рис. 4. Инфракрасные спектры спиртобензольного битумоида из аргиллитов миньковецкого горизонта

1 — с. Миньковцы, обр. 8; *2* — с. Лядово, обр. 31

Рис. 5. Спектр ядерного магнитного резонанса спиртобензольного битумоида из аргиллитов миньковецкого горизонта (с. Лядово, обр. 35/II)

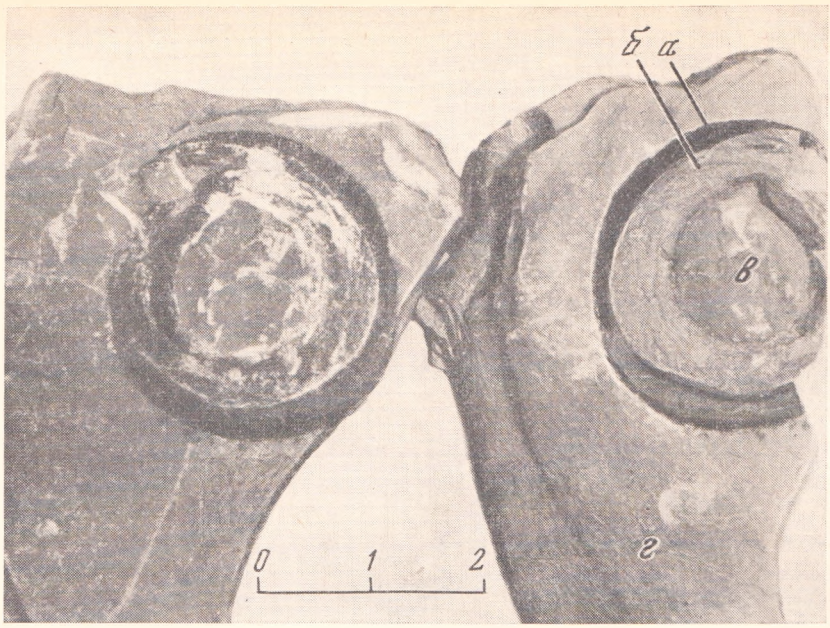


Рис. 6. Проблематики из аргиллитов миньковецкого горизонта (Приднестровье)

Зоны: *а* — темноокрашенное кольцо; *б, в* — внутренние, концентрические части; *г* — вмещающий аргиллит

ниях сегодня. В миньковецком горизонте практически не существует переходных форм между высококонцентрированными стяжениями фосфатов и вмещающей их аргиллито-алевролитовой толщей с минимальным содержанием фосфора. Шаровая, только иногда несколько сплющенная форма конкреций свидетельствует о том, что центры аккумуляции и кристаллизации находились в слабо уплотненном осадке на протяжении длительного времени, до тех пор, пока не была завершена мобилизация материала и стяжения не приобрели некоторую механическую прочность. Впоследствии шары захоранивались в илистых осадках, где происходило их дальнейшее «созревание».

Идеальными центрами аккумуляции, по-видимому, служили коллоидные сгустки ОВ, образовавшего в результате сорбции катионов металлов электрически заряженные хелатные комплексы. Их укрупнение за счет фосфатного и карбонатного вещества и коагуляция обусловливались электрохимическим взаимодействием с ионами водной среды. Пористая масса органического материала была способна значительное время находиться во взвешенном состоянии, обрастая кальциево-фосфатным материалом.

Сгустки ОВ могли образоваться из остатков отмерших водорослей или примитивных кишечнополостных. Подобные остатки были обнаружены нами на поверхности напластования аргиллитов. Они представляют собой круглые образования диаметром 25—60 мм, высотой не более нескольких миллиметров. На выпуклых поверхностях и на их вогнутых отпечатках прослеживаются концентрические зоны, причем внешняя периферийная зона четко выделяется темной окраской (рис. 6). В темноокрашенном кольце с помощью спектрального анализа (рис. 7) установлено несколько повышенное по сравнению с вмещающим аргиллитом содержание кальция, а также микроэлементов — цинка, кобальта, молибдена и марганца [3]. Найденные отпечатки являются, по-видимому, фоссилизированными остатками медуз, аналогичными упоминаемым О. К. Каптаренко [5] из силурийских песчаников по р. Немие и В. Седляком [22] из кембрийских отложений на южном склоне Лысой горы.

Как отмечалось выше, ядра фосфоритовых конкреций (главным образом небольших по размерам) заполнены сульфидами свинца, цинка и железа. Наши данные не подтверждают мнения о том, что внутренние полости фосфоритов заполняются сульфидами в результате вторичных процессов, обусловленных привносом рудоносных растворов в сформированные осадки. Результаты спектрального анализа проблематики и вмещающего аргиллита позволяют предположить, что мы имеем дело с зародышем фосфоритовой конкреции. Повышенное содержание микроэлементов, вероятно, указывает на то, что органические вещества (производные белковых биополимеров) были способны накапливать металлы. Тонкодисперсные глины и карбонатные частички осаждались на сгустках ОВ и образовывали вместе с ними сплошную высокопористую, но достаточно прочную структуру. Растворенные в воде фосфорные соединения реагировали по всему объему структуры с кальцием, образуя уже нерастворимые двух- и трехзамещенные фосфаты. Органическое вещество в центре структуры разлагалось. При этом высвобождались металлы, которые немедленно взаимодействовали с продуктами распада, в частности с сероводородом, образуя сульфиды. По мере их накопления зародыш конкреции увеличивался в весе и постепенно переходил из взвешенного состояния в уплотняющийся илистый осадок. Чем скорее шло накопление сульфидов, тем скорее прерывалась начальная стадия мобилизации вещества конкреции. Существовал, по-видимому, критический вес зародыша, превысив который он был не в состоянии удерживаться во взвешенном состоянии. Этим можно объяснить небольшие размеры фосфоритовых конкреций с ядрами, заполненными сульфидами. В тех случаях, когда ОВ сорбировало преимущественно кальций, конкреции достигали значительно бо́льших размеров и пустоты в них заполнялись кальцитом. После захоронения конкреций под слоем ила вещественный обмен со средой затруднялся. Однако внутри конкреции продолжались процессы уплотнения, перераспределения и перекристаллизации вещества. Отложение слоя фосфоритовых конкреций должно было вызвать нарушение равновесия седиментационной системы. Восстановление равновесия вновь создавало условия для зарождения новой серии фосфоритовых сферолитов или же для формирования прослоек и линз известняков с текстурой «конус в конус». Этот процесс регулировался, видимо, количеством и типом ОВ, поступавшего в осадок.

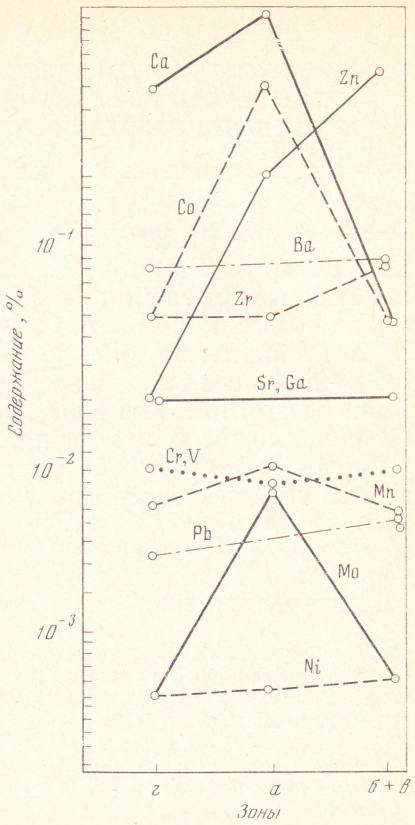


Рис. 7. Содержание элементов в проблематике из аргиллитов миньковецкого горизонта (обозначение зон см. на рис. 6)

ABSTRACT

GEOCHEMISTRY OF THE BLACK SHALE OF THE VENDAN IN THE SOUTH-WESTERN SLOPE OF THE EAST EUROPEAN PLATFORM

S. T. ZELIZNA, M. U. FEDUSCHAK, L. S. MONCHAK, N. I. ATAMANYUK

The Upper Proterozoic black shales in the south-western slope of the East European Platform are identified as the Minkovetsky horizon. They are composed of kaolinite hydromicaceous rocks, abundant in organic matter, and contain phosphorite concretions.

The mineral-impurities in the argillites and phosphorites are represented by molybden-lead-zinc-copper association. The organic solvent extract from the argillites and phosphorites averages 10%, the ratio of the acidic bitumoids to the neutral being 4.8—5.2; and the free bitumoids to the assiciated — 0.8—0.85. It is inferred that organic matter played and active role in element concentration and phosphorite and sulphide mineralization.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вульчин Є. І.* Мікроелементи в породах рифейської товщі Західного схилу Українського кристалічного щита. Київ: Наук. думка, 1964. 117 с.
2. *Дикенштейн Г. Х.* Палеозойские отложения юго-запада Русской платформы. М.: Гостоптехиздат, 1957. 154 с.
3. *Зелизна С. Т., Плакса Я. П.* Об ископаемых формах в аргиллитах миньковецкого горизонта среднего Приднестровья.— В кн.: Геология и геохимия горючих ископаемых. Вып. 21. Киев: Изд-во АН УССР, 1969, с 83—87.
4. *Зелізна С. Т., Плакса Я. П., Фільц Д. І.* Бітумінологічне дослідження миньковецьких відкладів.— В кн.: Геологія і геохімія горючих копалин. № 25. Київ: Наук. думка, 1971, с. 79—86.
5. *Каптаренко О. К.* Загадкові копальні форми з силурійських пісковиків західного Поділля.— Тр. УкрНДГІ, 1928, т. 2, с. 4—12.
6. *Константинов М. М.* Экзогенные сульфиды свинца и цинка.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 1. Львов: Изд-во Львов. гос. ун-та, 1954, с. 32—48.
7. *Копелиович А. В.* Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М.: Наука, 1965. 308 с.
8. *Красильникова Н. А.* О генезисе фосфоритов и о эволюции фосфоритообразования.— Литол. и полезн. ископ., 1967, № 5, с. 156—163.
9. *Крашенинникова О. В.* Древние свиты западного склона Украинского кристаллического щита. Киев: Изд-во АН УССР, 1956. 193 с.
10. *Курочка В. П.* Циклы и фации нижнего палеозоя Приднестровья.— Докл. АН БССР, 1959, № 3, с. 195—197.
11. *Лазаренко Е. К.* О галените и халькопирите в фосфоритовых конкрециях Подолии.— Минерал. сб. Львов. геол. о-ва, 1947, № 1, с. 86—88.
12. *Малиновский Ф. М.* О сульфидоносных фосфоритах Подолии.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1955, вып. 1, с. 30—42.
13. Платформенные структуры обрамления Украинского щита и их металлоносность. Киев: Наук. думка, 1972. 294 с.
14. *Поплавко Е. М., Иванов В. В., Орехов В. С., Гарков Ю. А.* Особенности металлоносности горючих сланцев и некоторые предположения об их генезисе.— Геохимия, 1978, № 9, с. 1411—1417.
15. *Сидоренко Св. А., Сидоренко А. В.* Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия. М.: Наука, 1975. 115 с. (Тр. ГИН АН СССР; Вып. 277).
16. *Смыслов А. А., Титов В. К.* Геохимическое районирование щитов и проблема прогнозирования месторождений.— В кн.: Проблемы металлогении докембрия. Л.: Наука, 1978, с. 70—77.
17. *Фурман Е. И.* О минералогии фосфоритовых месторождений Приднестровья.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 1. Львов: Изд-во Львов. гос. ун-та, 1954, с. 58—116.
18. *Alth A.* Ueber Phosphatkugeln aus Kreideschichten in Russisch-Podolien.— Jahrb. geol. Reichsanstalt, 1869, Bd. 19, H. 1, S. 64—67.
19. *Bohdanowich Ch.* Sur la parageneses des gisements des bitumes avec des gisements de phosphate et de lignite.— In: C. r. 13 Congr. Geol. Intern., 1922. Liege, 1926, N 3, p. 1334—1335.
20. *Klein G.* Ueber die Phosphoritenlagerungen in russisch Podolien.— Schr. Phys. Oekonom. Ges. Koenigsberg, 1895, Jg. 36, S. 26.

21. *Leutwein F.* Über das Vorkommen von Gold in thüringischen Alaun- und Kieselschiefern.— Hallesch. Jahrb. mitteldeutsche Erdgesch., 1951, N 1, 2, S. 83—85.
22. *Sedlak W.* Problematyczna fauna kambryjska meduzowatych z poludniowego zbocza Lysej Gory.— Preegl. geol., 1967, N 9, s. 420—422.
23. *Vascautanu T.* Les formations siluriennes de la rive roumaine du Dnister.— Ann. Inst. Geol. al Romaniei, 1930, vol. 15, p. 3—11.
24. *Vine J. D., Tourtelot E. B.* Geochemistry of black shale deposits.— Econ. Geol., 1970, vol. 65, N 3, p. 253—272.
25. *Wedepohl K. H.* Untersuchungen an Kupferschiefer in Nord-Westdeutschland: Ein Beitrag zur Deutung der Genese bituminoser Sedimente.— Geochim. et cosmochim. acta, 1964, vol. 28, N 3, p. 305—364.

УДК 549.8 02 : 53+548.734.3

ПРИРОДА УГЛЕРОДИСТОГО ВЕЩЕСТВА В ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ ТОЛЩАХ КАЗАХСТАНА

Л. Г. МАРЧЕНКО

В углеродистых (черносланцевых) толщах заключена основная масса углеродистого вещества земной коры. Состав и структура этого вещества меняются в зависимости от направленности процессов минералообразования и поэтому могут представлять интерес при решении вопроса о происхождении пород и руд. Особенности нахождения углеродистого вещества определяются осадочными, магматическими, постмагматическими процессами и зависят от воздействия метаморфических и тектонических факторов.

Углеродистое вещество, биогенное по происхождению, первоначально находившееся в аморфном состоянии, при метаморфизме (регрессивном, прогрессивном, региональном, контактовом) и метасоматозе древних вмещающих толщ переходит в антрацит и графит. Последние характерны для древних отложений, широко развитых в районах Северного и Южного Казахстана, Среднего Урала и Мугоджар.

Абиогенный синтез углеводородных газов при магматическом процессе завершается образованием графита. Подводный вулканизм и гидротермальная деятельность также могут сопровождаться абиогенным синтезом углеродистого вещества [1, 2, 7, 8, 11, 12]. Изменение состава такого вещества зависит от температурных условий, в которых протекают постмагматические процессы. Режим высоких температур на ранней стадии развития последних приводит к образованию высокоуглеродистых соединений и обусловливает последующее их изменение до керит-антраксолита. При более низких температурах образуются менее конденсированные соединения — асфальт, асфальтит, мальта, а на заключительных стадиях гидротермального процесса в условиях низких температур могут формироваться нефтеподобные вещества, богатые легкими масляными компонентами.

В настоящее время опубликовано много данных по экспериментальному синтезу углеводородов, результаты которого сравнивались с продуктами деятельности вулканов и гидротерм [7, 12].

Во многих рудах, особенно стратиформных, встречается углеродистое вещество микроскопического или субмикроскопического размера, дисперсное или в виде включений. Его состояние отражает условия, в которых протекали постседиментационные изменения вмещающих руд. Черная окраска пород зависит не столько от содержания углеродистого материала, сколько от степени его метаморфизма. Породы, содержащие 1—2% высокометаморфизованного углеродистого вещества, имеют черный цвет. Во многих случаях это вещество не обладает кристаллической упорядоченностью и чистотой графита, но всегда можно определить степень его изменения, так как по свойствам оно постепенно приближается к графиту. Углеродистые компоненты углеродсодержащих толщ тесно связаны с рудами различного генезиса, которые заключены в этих тол-

щах. Сорбционные, каталитические, восстановительные свойства углеродистого вещества влияют на многие эндогенные процессы. Это свойства в основном определяются дисперсностью частиц, степенью упорядоченности структуры, пористостью, наличием примесей и могут изменяться в широких пределах. Поэтому терригенно-сланцевые толщи, достаточно обогащенные этим веществом, могут выступать в качестве естественных сорбционных барьеров, на которых происходит осаждение металлов.

В области Енисейского кряжа и в Ленском районе золото заключено в битумоидной части докембрийских пород осадочно-метаморфического происхождения. Предполагается, что золото переносилось в форме золотоорганических соединений.

В Казахстане в местах золоторудных проявлений вулканогенно-гидротермального типа с основной золото-пирит-арсенопиритовой минерализацией прожилково-вкрапленного типа находится большое количество углеродистого вещества. В Восточном Казахстане золоторудные проявления связаны с гибридными лавобрекчиями и эксплозивными брекчиями, обогащенными углеродистым веществом [8, 9]. Микроскопические и субмикроскопические формы последнего встречаются здесь в виде мелких гнезд, включений, скоплений слепых прожилков. Дисперсные углеродистые соединения сорбированы на тонких частицах в породе. Более крупные скопления углеродистого вещества, как в породах, так и рудах, представлены гнездами размером от первых миллиметров до нескольких сантиметров и слепыми прожилками мощностью от долей миллиметра до первых метров. Это миграционные формы углеродистого вещества, которые всегда находятся вместе с кварцем и серицитом, развивающимися по трещинкам отдельности с образованием гребенчатых микроструктур. Часто можно наблюдать субвертикальную и хаотическую ориентировку микрожилок углеродистого вещества, не совпадающую с элементами слоистости пород за пределами рудных горизонтов. Количество миграционного вещества и мощность выполняемых им жилок повышаются в породах с приближением к рудным зонам, достигая 30% и более. Максимальное количество углеродистого вещества характерно для конкреций, линз и жил мощностью до 1,5 м ($C_{орг}$=60%), приуроченных к апикальным зонам рудных тел.

В районах североказахстанских золоторудных проявлений углеродистое вещество образует скопления в эксплозивных брекчиях (до 5—10% объема) и характерно для рудных серицит-кварцевых метасоматитов. В рудах верхних горизонтов это вещество находится в виде секущих линз, жилок и жил мощностью до первых десятков сантиметров. Отмечены также жилы кварц-серицит-карбонат-углеродистого и кварц-углеродистого состава среди вмещающих вулканогенных пород за пределами рудных тел.

На основании многочисленных аналитических данных, полученных с помощью люминесцентно-битуминологического, группового и элементарного анализов, а также структурными дифрактометрическими и дебаеграфическим и термическим методами, углеродистое вещество было отнесено к группе нафтоидов, к классу керит-антраксолит-шунгитов. Содержание $C_{орг}$ менялось от 0,3 до 60%, а битумоидов — от 0 до 2,5% общего количества ОВ, что вместе с данными об отсутствии гуминовых кислот и о частом преобладании нейтрального битумоида (БА) над кислым (БС) свидетельствует о высокой степени преобразованности этого вещества, выражающейся в высоком содержании углерода (табл. 1, 2).

Керит — редкая форма выделения углерода в разностях пород с содержанием битумоидов свыше 3%. Антраксолит отличается низкими содержаниями битумоидов (0,05—1%) и наряду с шунгитом достаточно широко распространен. Шунгит — высший антраксолит, встречается в ассоциации с рудными и нерудными минералами и часто находится в виде линз, сплющенных конкреций (размером по длинной оси от 3 до 100 см), миндалевидных скоплений и жилок (рис. 1). В мономинераль-

Таблица 1. Свойства шунгитов Карелии и Казахстана

Район	Элементный состав, %						Р, г/см³	Н, кг/мм²	Твердость по Моосу	Т. э. д. с. *, мкВ/С	d_{002}, Å	ε_0, ккал/моль	n, %
	С	Н	УВ	О	$S_{пир}$	$C_{орг}$							
Карелия **	98,1	0,45	0,45	1,00	—	—	1,83	—	3,5	—	3,50	4,70	54
Казахстан ***	95,7	1,45	0,65	1,40	0,15	0,65	1,70	80—82	3	+15—28	3,50	4,66	57

* Т. э. д. с. — дырочная проводимость.

** Данные К. Жумалиевой с соавторами [3] и Ю. К. Калинина [4].

*** Элементный состав определен в Центральной химической лаборатории Южно-Казахстанского геологического управления; определение энергии активации сделано в Институте геологических наук Кольского филиала АН СССР, остальные анализы были выполнены в Казахском институте минерального сырья.

Таблица 2. Спектральный анализ шунгитов ($n \cdot 10^{-4}$ %)

Район	Pb	Cu	Zn	Zr	Ni	Co	Ti	V	Cr	Mo	As	Ag	Au *
Карелия **	—	1500	680	220	2000	220	3000	10 000	460	2200	460	—	—
Казахстан ***	400	30	100	150	4	100	15	100	80	15	3 000—10 000	200	100

* Активационный анализ выполнен в Институте ядерной физики АН КазССР.

** См. табл. 1.

*** См. табл. 1.

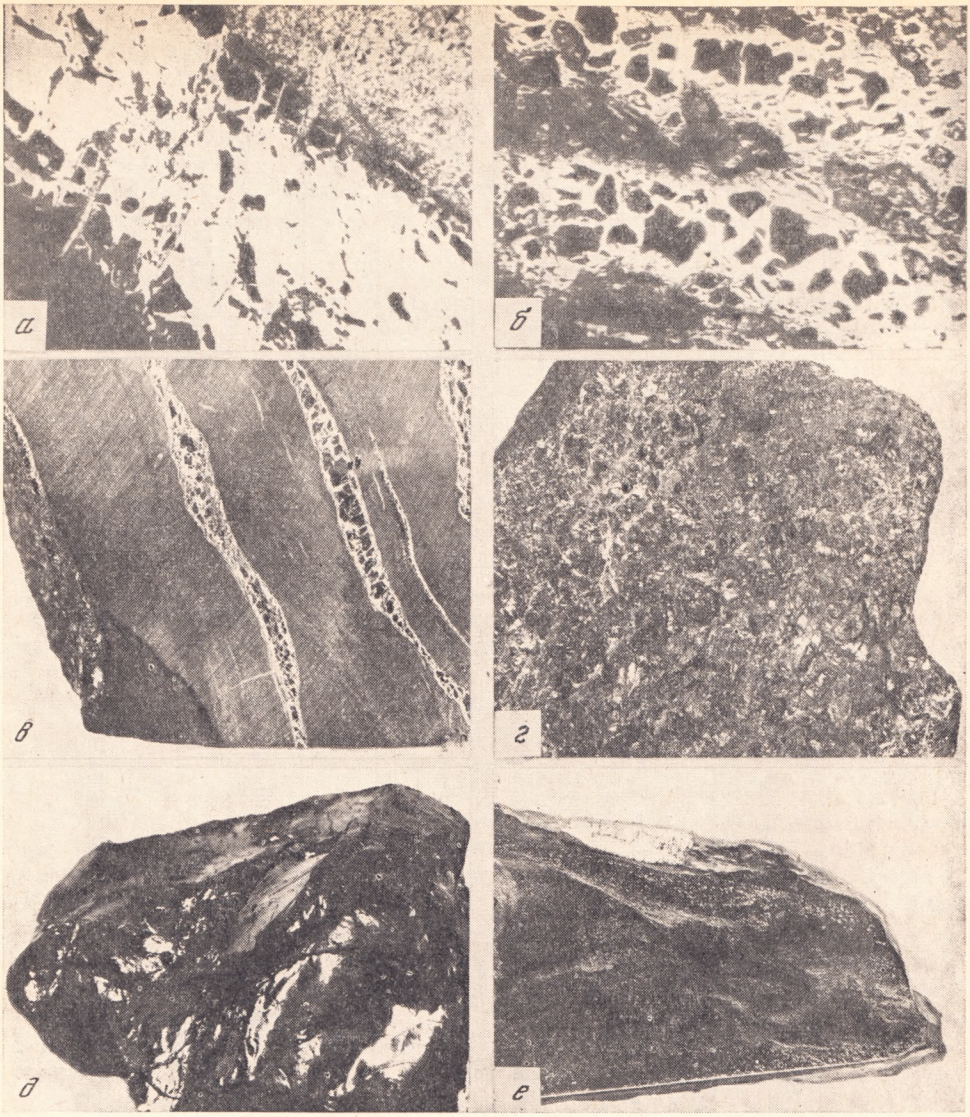


Рис. 1. Характер распределения шунгита в породах Восточного Казахстана

а, б — шунгит в жилках и скоплениях (черное — шунгит, серое — карбонат, белое — кварц), ×30, прозрачные шлифы, без анализатора;
в — прожилки кварц-шунгитового состава, нат. вел., пришлифованный штуф;
г — шунгитовая конкреция, видна отдельность, нат. вел., штуф;
д — сажистый шунгит, нат. вел., штуф;
е — конкреция антраксолитовая с сыпью пирита (белое), нат. вел., штуф

ных конкрециях шунгит разбит трещинками отдельности на многогранники различной величины, в шунгит-антраконитовых конкрециях он образует зонки, скорлупы, имеющие в плане вид серпов, изогнутых линзочек, рассеянных в тонкозернистой массе антраконита (черный сидерит, пронизанный дисперсным УВ).

Казахстанский шунгит — минерал черного цвета, блестящий, со стеклянным и раковистым изломом, хрупкий, изотропный или анизотропный с явлениями двуотражения, что обусловлено высокой степенью его упорядоченности и близости к структуре графита (рис. 2). Наблюдаются каймы шунгита с двуотражением вокруг его скольчатых изотропных или анизотропных зерен. Твердость шунгита по шкале Мооса более 3, мягкая разновидность представлена сажистым шунгитом. В шунгите отмечается

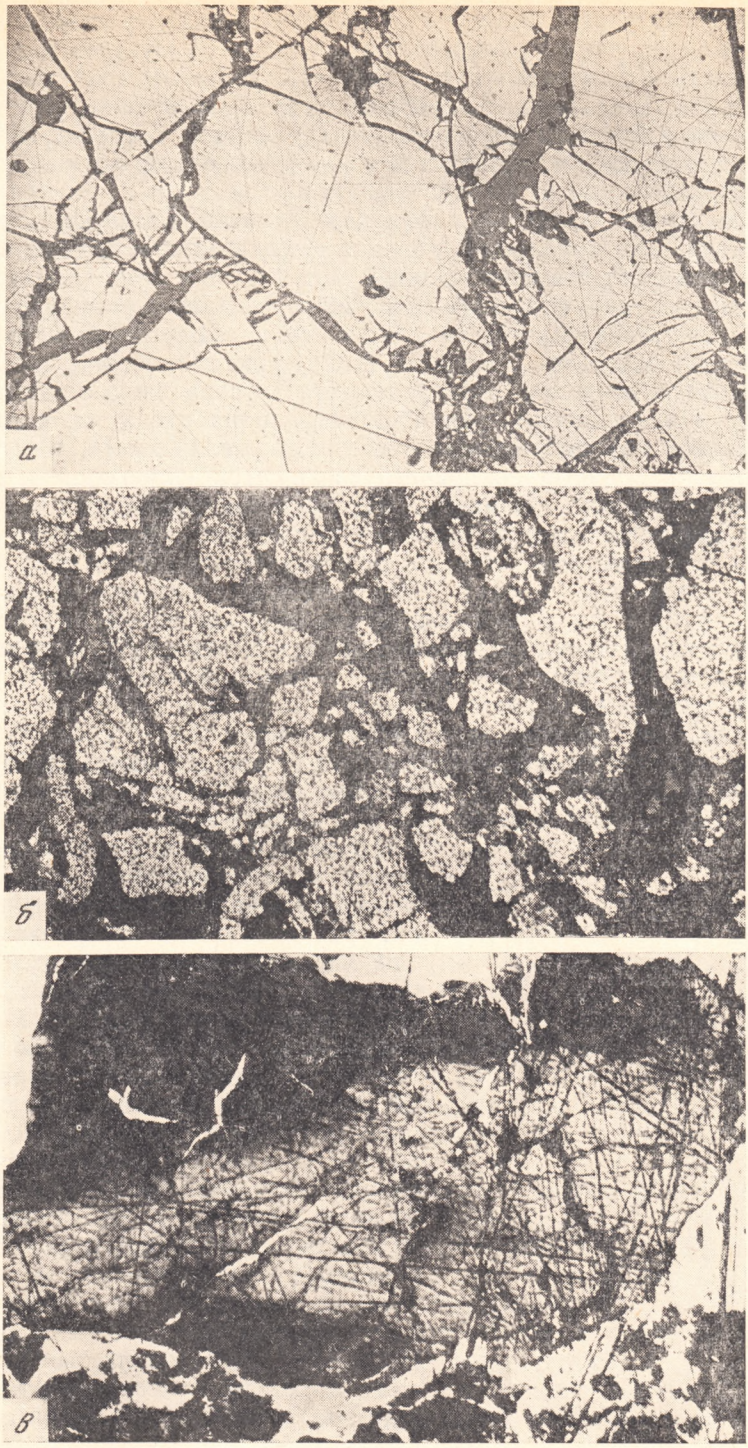


Рис. 2. Микростроение шунгита и графита

а — шунгит разбит трещинками отдельности, заполненными нерудными минералами, ×125, Восточный Казахстан;
б — шунгит с двуотражением, ×125, Текели;
в — зерно графита с ярким двуотражением, ×250, Текели.
а — *в* — полированные шлифы, без анализатора

повышенное содержание водорода, что связано с присутствием адсорбционной воды, которую трудно из него удалить. В шунгите содержится (в %): влаги — 1,5, летучих — 4, золы — 6,7. Элементы-примеси в казахстанском шунгите — мышьяк, серебро, свинец, хром и олово — по составу и содержаниям близки к золотоносным сульфидам. Согласно активационному анализу шунгит отличается повышенным содержанием скандия и сурьмы, пониженным — золота.

Дифракционная характеристика казахстанского шунгита близка к таковой карельского шунгита (первая миграционная разновидность) (рис. 3) и свидетельствует о сложной углеродной структуре, состоящей из поликонденсированных ароматических сеток малого размера, уложенных приблизительно параллельно в пакеты и азимутально не ориентированных одна относительно другой. Для графита, напротив, характерна именно такая ориентация сеток углерода. По сравнению с графитовым монослоем поликонденсированная сетка шунгита дефектна, сильно деформирована и соответствующие расстояния увеличены [6, 13].

Для шунгита характерны прочные связи сеток полиенового и кумуленового типов, препятствующие укладке углеродистых слоев в решетку графита. Подобные связи характерны для карбина. Микродифракционные картины в шунгитах Карелии состоят из контрастных областей, отвечающих графиту и карбину. Исследования стеклоуглерода, который является структурным аналогом шунгита, позволили В. И. Касаточкину [5] обнаружить большое количество областей, дающих монокристаллические картины, которые соответствуют аллотропным формам углерода — графиту, алмазу, карбину.

Казахстанский шунгит, как и карельский, отнесен к пятой группе углерода на основании трех показателей [4], положенных в основу классификации: межплоскостного расстояния (d_{002}, Å), структурного упорядочения (n, %) и энергии активации (E_0, ккал/моль).

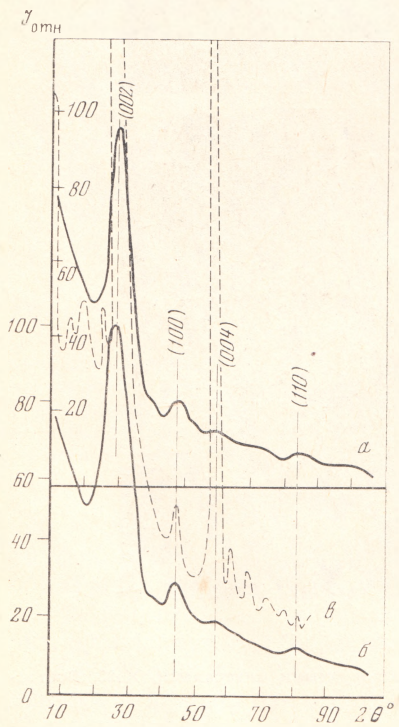


Рис. 3. Дифракционные спектры шунгитов и графита

а — карельский шунгит первой разновидности; *б* — восточноказахстанский шунгит; *в* — графит полнокристаллический

Шунгит находится в тесном парагенезе с золотоносными сульфидами. Фрамбоидальный, колломорфный пирит развивается по изотропному или слабоанизотропному шунгиту. Пентагондодекаэдрический пирит и игольчатый арсенопирит тесно ассоциируют с шунгитом, имеющим яркую анизотропию с явлением двуотражения. Соответственно повышается отражательная способность шунгита, уменьшается твердость и увеличивается дырочная проводимость (Т.э.д.с. от +30 до +10—15 мкВ/С). Эти данные свидетельствуют о синхронности процесса карбонизации вещества шунгита с этапами накопления и совершенствования кристалличности золотоносных сульфидов. Мелкозернистый игольчатый арсенопирит ассоциирует с шунгитом в брекчиях, обогащенных кварцем, причем более крупные зерна арсенопирита характерны для эксплозивных брекчий, где они развиваются как по обломкам, так и по цементу, обогащенному шунгитом. Для мономинеральных конкреций и линз шунгита более характерен пентагондодекаэдрический мышьяковистый пирит или кубический пирит.

Формы связи углеродистого веще-

ства и золота на изучаемых проявлениях весьма многообразны. Однако трудно установить, была ли эта связь изначальной, так как изученные пробы характеризуют конечные стадии преобразования руд. Явная химическая связь золота с углеродистым веществом в пределах месторождений не была установлена. Гуминовые кислоты, обычно имеющие такую связь с золотом, здесь отсутствуют. Не была обнаружена парная корреляция золота с углеродистым материалом (с битумоидами и твердым остатком), однако подтвердилось наличие такой связи с органической средой. Золото всегда коррелируется с мышьяком, висмутом, сурьмой, которые накапливаются в углеродистом веществе, т. е. можно предполагать сорбционно-эпигенетическую связь, тем более что распределение золота неравномерно и его повышенные содержания тяготеют к зонам тектонических нарушений (обогащены золотом эксплозивные и лавовые брекчии, испытавшие дополнительное дробление, смятие и гидротермальное окварцевание, либо зальбанды кварцевых жил поблизости от углеродистого вещества). Обнаружение локальных концентраций золота и углеродистого вещества за пределами рудных зон свидетельствует об их синхронной миграции и о сорбционно-сингенетической форме связи между ними. Углеродистое вещество, таким образом, принимает активное участие в оруденении, неоднократно мигрирует, меняя формы связи с золотом.

Генезис углеродистого вещества весьма сложен и определяется многими факторами. Часть углерода была абсорбирована нелитифицированными донными осадками, другая сконцентрировалась в результате дегазации и аккумуляции возгонов лавовых потоков либо явилась продуктом термокаталитического преобразования более древнего вещества в ходе эксплозивного процесса. Подобное преобразование мог испытать как ювенильный, так и биогенный углерод (органические остатки из подстилающих и перекрывающих пород, захваченных эксплозией). Максимальным накоплением и миграцией углеродистого вещества характеризуется постмагматический этап.

Тесный парагенез его с постмагматическими минералами свидетельствует о возможности синтеза и начальной карбонизации в условиях гидротермальной системы. Степень обуглероживания определялась термическим воздействием интрузии и тектоническим давлением.

Шунгит и антраксолит встречаются в околорудном ореоле многих месторождений Казахстана, локализованных в углеродистых или углеродсодержащих толщах. Они находятся в парагенезе с полиметаллами Текелийской группы месторождений Южного Казахстана, где встречается и полнокристаллический графит, а также на многих месторождениях Каратау и Улутау.

Исследование шунгита, обнаруживаемого в рудной зоне разновозрастных толщ, его парагенеза с рудными минералами, а также изучение его свойств и состава будут способствовать познанию природы этого образования, роли углерода в рудном процессе и выработке новых критериев поисков руд, залегающих в углеродистых толщах.

Как показывают примеры многих золоторудных проявлений, скопление шунгита в определенных, апикальных зонах рудных горизонтов может рассматриваться в качестве поисково-оценочного критерия, который следует применять при геофизических методах поисков слепого оруденения, локализованного в углеродистых толщах.

ABSTRACT

NATURE OF CARBON MATTER
IN THE BLACK SHALE
DEPOSITS OF KAZAKHSTAN

L. G. MARCHENKO

In the carbonaceous rocks (black shales) of Kazakhstan carbon matter is in close association with ores of different origin. The nature of carbon matter in several auriferous areas of the volcanogenic-hydrothermal formation has been studied in detail. The paper focusses on shungite, its paragenetic association with other ore minerals and the role performed by carbon matter in the process of metallization. The occurrence of shungite deposits in definite ore-bearing zones is advanced as a prospecting criterion.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Банникова Л. А.* Особенности окислительно-восстановительных реакций с участием органического вещества в гидротермальных условиях.— В кн.: Тезисы VIII Международного конгресса по органической геохимии. Т. 2. М.: Изд-во МГУ, 1977, с. 12—24.
2. *Бескровный Н. С., Лобков В. А.* Закономерности распространения углеводородных газов в современных гидротермальных системах Камчатки.— В кн.: Гидротермальный процесс в областях тектоно-магматической активности. М.: Наука, 1977, с. 65—70.
3. *Жумалиева К., Усенбаев К., Касаточкин В. И.* Рентгенографическое исследование термических преобразований шунгита.— ХТТ, 1974, № 4, с. 10—15.
4. *Калинин Ю. К.* Состав и структура шунгитового вещества.— В кн.: Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. Петрозаводск: Карелия, 1975, с. 66—76.
5. *Касаточкин В. И.* Электронная микродифракция монокристаллических частиц карбина.— Высокомолекулярные соединения, 1975, т. А 17, № 9, с. 35—40.
6. *Касаточкин В. И., Усенбаев К., Жданов В. И.* Исследование теплоемкости шунгита и антрацита.— ДАН СССР, 1974, т. 216, № 1, с. 12—16.
7. *Кравцов А. И.* Геология и геохимия природных газов современных вулканов и зон глубинных разломов.— В кн.: Гидротермальный процесс в областях тектоно-магматической активности. М.: Наука, 1977, с. 70—74.
8. *Мархинин Е. К., Стратула Д. Е.* Гидротермы Курильских островов. М.: Наука, 1977. 211 с.
9. *Марченко Л. Г., Лавриненко Л. И., Шибко В. С., Сибирякова Н. Я.* Находка шунгита в палеозойских породах Восточного Казахстана.— ДАН СССР, 1979, т. 246, № 2, с. 82—84.
10. *Марченко Л. Г., Нарсеев В. А., Шибко В. С.* Рудоносные вулканиты, обогащенные углеродистым веществом.— ДАН СССР, 1978, т. 240, № 5, с. 118—120.
11. *Меняйлов И. А.* Вулканические газы на различных стадиях вулканической активности.— В кн.: Гидротермальный процесс в областях тектоно-магматической активности. М.: Наука, 1977, с. 126—128.
12. *Мухин А. М., Пономарев В. В.* Синтез и эволюция органического вещества в областях тектоно-магматической активности. М.: Наука, 1977. 104 с.
13. *Усенбаев К., Жумалиева К., Рыскулбекова Р. М., Калинин Ю. К.* Структура минерала шунгит-1.— ДАН СССР, 1977, т. 232, № 5. 1189 с.

УДК 550.442(575.2)

О КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СВЯЗЯХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДАХ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ

К. Е. КАЛМУРЗАЕВ, Л. А. ДЕТЫНЕНКО

Известно, что углеродисто-кремнистые сланцы раннего палеозоя, т. е. «черные сланцы», характеризуются повышенными относительно кларкового содержаниями многих элементов, в первую очередь ванадия, молибдена и других редких металлов.

Настоящая статья посвящена изучению статистических закономерностей в распределении химических элементов в черных сланцах месторождения Сары-Джаз в Киргизии.

Изменения в составе пачки углеродисто-кремнистых сланцев месторождения нашли отражение на трех специально построенных разрезах. В обнажениях, располагавшихся вкрест простирания сланцев, были отобраны образцы всех выделенных литологических типов пород. В них устанавливались содержания основных элементов одновременно с определением количества и состава органического вещества (ОВ). Для выяснения корреляционных связей и роли сорбционных процессов в накоплении этих элементов в тех же образцах выяснялось содержание основных породообразующих и сорбирующих компонентов.

На основании исследования всех разновидностей черных сланцев были охарактеризованы корреляционные связи химических элементов одного с другим и с ОВ как для различных типов пород, так и в целом для всего металлоносного горизонта. Содержания кремния, титана, алюминия, хрома, железа, марганца, кальция, магния, бария, натрия, калия, фосфора, ванадия, молибдена, никеля, ОВ определялись химическим путем (табл. 1).

Основными породообразующими компонентами сланцев являются кремнезем и ОВ, которое рассматривалось в качестве главного концентратора элементов; к ведущим элементам пород относятся молибден и ванадий.

Полученные результаты обрабатывались графическими методами и методами математической статистики. Математико-статистическая обработка проводилась на ЭВМ ЕС-1022, программа которой была составлена в соответствии с формулами, применяемыми обычно для определения параметров распределения элементов: среднее содержание, дисперсия, асимметрия, эксцесс, коэффициенты вариации и закон. Между всеми элементами попарно, и в первую очередь между ведущими элементами (молибденом, ванадием), основными породообразующими (кремнезем, ОВ) и сорбирующими компонентами, были вычислены коэффициенты общей корреляции. Все вычисления проводились как для истинных содержаний, так и для их логарифмов.

Исследованием установлено, что максимальные содержания почти всех элементов приурочены к прослоям, в значительной степени обогащенным ОВ (от 30 до 80%), а именно к прослоям углеродисто-глинисто-кремнистых и углистых сланцев. Согласно классификации М. М. Адышева (1969 г.) с кремнистыми породами было связано только повышение концентрации марганца.

Распределение химических элементов в металлоносных черных сланцах Сары-Джазского района (законы распределения представлены в табл. 2) имеет свои характерные особенности, заключающиеся в следующем:

1) в металлоносных углисто-глинисто-кремнистых сланцах распределение всех элементов подчиняется нормальному и логнормальному законам одновременно;

2) в углистых породах, также являющихся металлоносными, преобладает логнормальный закон распределения; однако распределение основных породообразующих элементов (кремнезема, ОВ, Mo, Na, Al, Fe, Ti, Ba, Cr) одновременно согласуется и с нормальным законом;

3) в неметаллоносных кремнистых сланцах распределение такого же типа (одновременное согласование с нормальным и логнормальным законами имеют ОВ, кремнезем, V и Fe; распределение Mo и Na согласуется только с нормальным законом, K, Ca, Mg, Cr — только с логнормальным законом; для P, Ti, Ba, Ni закон распределения в кремнистых сланцах вообще не устанавливается;

4) в целом для всего металлоносного горизонта наиболее типично распределение по логнормальному закону. Лишь для породообразующих компонентов (кремнезема и ОВ) одновременно с логнормальным имеет место нормальное распределение. Приведенные данные позволяют нам высказать предположения о природе распределения того и другого типа.

Таблица 1. Химический состав (в %) различных типов сланцев Сары-Джазского района

Тип сланцев	Содержания, пределы колебаний	SiO_2	ОВ	MoO_3	V_2O_5	Na_2O	K_2O
Углисто-глинисто - кремнистые (13 образцов)	От	29,48	25 33	0,04	0,17	0,13	1,00
	До	52,36	52,91	0,48	6,50	0,38	3,80
	Среднее	40,40	32,25	0,219	3,17	0,25	2,44
Углистые (17 образцов)	От	10,34	44,11	0,03	0,14	0,25	0,20
	До	30,50	78,26	0,40	1,80	0,75	3,00
	Среднее	16,61	65,89	0,15	0,484	0,46	2,02
Кремнистые (26 образцов)	От	89,52	1,64	0	0	0	0,10
	До	96,01	5,21	0,016	0,25	0,50	0,70
	Среднее	93,80	2,85	0,004	0,122	0,22	0,19
Породы металлоносного горизонта (56 образцов)	От	10,34	1,64	0	0	0	0,10
	До	96,01	78,26	0,48	6,50	0,75	3,80
	Среднее	57,93	29,97	0,098	0,94	0,30	1,27

В процессе формирования морских осадков, каковыми являются черные сланцы, вероятно, происходило равномерное осаждение поступающих в бассейн седиментации элементов. При этом распределение их концентраций, скорее всего, осуществлялось по нормальному закону. Сингенетичность концентраций таких породообразующих компонентов, как кремнезем и ОВ, а также некоторых других ведущих компонентов, например ванадия, молибдена, не вызывает сомнения. Несомненно, однако, и то, что эти концентрации изменились в процессе постдиагенетических преобразований. Распределение указанных компонентов во всех типах пород (металлоносных и неметаллоносных), а также в целом по всему горизонту сохранилось нормальным. Для других элементов отмечаются два закона распределения. Такой его характер устанавливается для всех элементов, присутствующих в составе углисто-глинисто-кремнистых сланцев и большинства элементов, находящихся в углистых разновидностях пород. Эту двойственность мы склонны объяснять тем, что осадочная порода, характеризовавшаяся нормальным распределением элементов, в результате каких-то постдиагенетических трансформаций стала подчиняться логнормальному закону. Наложение катагенетических преобразований на первичный фон, унаследованный от периода седиментации, и привело к появлению двойственности в характере распределения химических элементов. В кремнистых породах и по всему металлоносному горизонту преобладает логнормальный закон распределения, что свидетельствует о полном преобразовании в период катагенеза всей первоначальной картины. Таким образом, постседиментационное преобразование осадка как на стадии диагенеза, так и при метаморфизме, сопровождавшееся перераспределением элементов и даже переотложением части вещества, исказило нормальное распределение элементов. Оно начинает согласовываться с логнормальным законом. Возможно, что именно в этом заключается геологическая сущность законов распределения химических элементов в черных сланцах.

Считается, что оруденение в углисто-кремнистых сланцах имеет первично-осадочное происхождение. Осаждение металлов связывают с явлением их сорбции, в первую очередь разлагающимся ОВ, которое накапливается в осадках. Другие компоненты, обладающие сорбционными свойствами,— глинозем, окислы железа — также присутствовали в среде и могли играть определенную роль в процессах концентрирования различных элементов. Положительно заряженные катионы металлов адсорбировались отрицательно заряженными частицами глинистого и органического материала, а также могли связываться с анионными комплексами других элементов. Вероятно, повышенные содержания элементов в породах были обусловлены их высокими концентрациями в водах бас-

CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	P_2O_5	TiO_2	BaO	Cr_2O_3	Ni
0	0	2,89	1,41	0	0,09	0,005	0	0,02	0,008
1,45	2,44	9,18	7,94	0,20	1,49	0,20	1,10	0,30	0,24
0,47	0,85	5,89	4,19	0,08	0,47	0,107	0,023	0,15	0,042
0	0	1,70	1,28	0	0,14	0,03	0,07	0	0
7,80	1,30	4,00	7,15	0,30	2,00	0,15	0,33	0,10	0,06
1,21	0,22	2,82	2,79	0,042	0,47	0,07	0,176	0,04	0,026
0	0	0	0,16	0	0	0	0	0	0
1,55	0,51	1,72	2,88	0,60	0,73	0,10	0,31	0,10	0,12
0,26	0,054	0,41	1,10	0,169	0,064	0,012	0,034	0,035	0,017
0	0	0	0,16	0	0	0	0	0	0
7,80	2,44	9,18	7,94	0,60	2,00	0,20	0,33	0,30	0,24
0,59	0,29	2,41	2,33	0,11	0,28	0,052	0,075	0,064	0,025

Таблица 2. Законы распределения химических элементов в различных типах черных сланцев Сары-Джазского района

Компонент	В углисто-глинисто-кремнистых сланцах (13 образцов)	В углистых сланцах (17 образцов)	В кремнистых сланцах (26 образцов)	В породах металлоносного горизонта в целом (56 образцов)
SiO_2	Нормальный Логнормальный	Нормальный Логнормальный	Нормальный Логнормальный	Нормальный Логнормальный
OB	Нормальный Логнормальный	Нормальный Логнормальный	Нормальный Логнормальный	Нормальный Логнормальный
MoO_3	Нормальный Логнормальный	Нормальный Логнормальный	Нормальный	Логнормальный
V_2O_5	Нормальный Логнормальный	Логнормальный	Нормальный Логнормальный	Логнормальный
Na_2O	Нормальный Логнормальный	Нормальный Логнормальный	Нормальный	Нормальный
K_2O	Нормальный Логнормальный	Нормальный	Логнормальный	Нормальный Логнормальный
CaO	Нормальный Логнормальный	Логнормальный	Логнормальный	Логнормальный
MgO	Нормальный Логнормальный	Логнормальный	Логнормальный	Логнормальный
Al_2O_3	Нормальный Логнормальный	Нормальный Логнормальный		Логнормальный
Fe_2O_3	Нормальный Логнормальный	Нормальный Логнормальный	Нормальный Логнормальный	Логнормальный
MnO	Нормальный Логнормальный	Логнормальный	Логнормальный	Логнормальный
P_2O_5	Нормальный Логнормальный	Логнормальный		Логнормальный
TiO_2	Нормальный Логнормальный	Нормальный Логнормальный		Логнормальный
BaO	Нормальный Логнормальный	Нормальный Логнормальный		Логнормальный
Cr_2O_3	Нормальный Логнормальный	Нормальный Логнормальный	Логнормальный	Логнормальный
Ni	Нормальный Логнормальный	Нормальный Логнормальный		Логнормальный

Примечание. Пустые места в таблице означают, что закон распределения не установлен.

Таблица 3. Общие коэффициенты корреляции химических элементов в черных сланцах * Сары-Джазского района в логарифмах (при 5%-ном уровне значимости)

Компонент	ОВ	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	MnO
SiO_2	—0,93		—0,63	—0,68	0	—0,49	—0,53
TiO_2	0,70	—0,63		0,73	0,31	0,44	—0,38
Al_2O_3	0,81	—0,69	0,73		0,39	0,64	—0,34
Cr_2O_3	0	0	0,31	0,39		0,33	0
Fe_2O_3	0,58	—0,49	0,44	0,64	0,33		0
MnO	—0,50	0,53	—0,38	—0,34	0	0	
CaO	0,39	—0,44	0,39	0,43	0	0,39	0
MgO	0,46	—0,36	0,71	0,60	0,40	0,41	0
BaO	0,55	—0,65	0,45	0,35	0	0	—0,28
Na_2O	0,40	—0,47	0,34	0,26	0	0	0
K_2O	0,89	—0,78	0,77	0,91	0,47	0,66	—0,36
P_2O_5	0,81	—0,73	0,57	0,72	0,32	0,68	—0,32
V_2O_5	0,58	—0,44	0,47	0,71	0,65	0,51	0
MoO_3	0,87	—0,75	0,69	0,81	0,47	0,68	—0,33
Ni	0	—0,28	0,40	0,34	0,37	0,28	0

* Количество образцов 56.

Примечание. 0 — несущественные коэффициенты корреляции.

сейнов. Таким образом, металлы, очевидно, осаждались одновременно с породообразующими и сорбирующими компонентами. В этом случае: а) между суммой элементов-металлов и суммой адсорбентов должна существовать прямая корреляционная связь; б) между отдельными металлами и их адсорбентами должна существовать такая же прямая связь; в) между металлами, чуждыми данной толще, и адсорбентами не должно быть прямой связи (слабая связь, обратная связь или ее отсутствие).

Графические построения свидетельствуют о том, что молибден, ванадий и большинство других химических элементов тесно связаны с ОВ, глиноземом, фосфором, а также между собой. Математический анализ корреляционных связей почти целиком подтверждает графические построения. Между основными металлами, породообразующими и сорбирующими компонентами устанавливается высокий уровень статистической зависимости. По металлоносному горизонту в целом молибден и ванадий тесно коррелируют друг с другом, с ОВ, глиноземом, окислами железа, фосфором и некоторыми малыми химическими элементами — Cr, Ni, Ti (табл. 3). Интересно отметить, что с кремнеземом и марганцем все металлы без исключения имеют отрицательные коэффициенты корреляции, что свидетельствует о наличии обратной связи. Следовательно, кремний не принимал никакого участия в накоплении металлов, более того, он вел себя в этих процессах как антагонист.

Органическое вещество связано практически со всеми химическими элементами, присутствующими в исследованных породах, причем с Mo, P, K, Al, Si у него очень высокие (более 0,8) коэффициенты корреляции. Корреляция ОВ с кремнеземом отрицательная (—0,93, т. е. почти 1,0), это свидетельствует о том, что процессы накопления ОВ и кремнезема исключали один другой.

По величине коэффициента корреляции можно судить о степени зависимости между компонентами. Например, молибден почти в равной степени сильно связан как с ОВ, так и с глиноземом. Коэффициенты корреляции между ними 0,81 и 0,87. Связи Mo с окислами железа, фосфором, ванадием несколько слабее (0,68; 0,79; 0,70). Ванадий больше тяготеет к алюминию (0,71), чем к ОВ (0,58), и слабее, чем молибден, связан с окислами железа и фосфора (0,51; 0,59).

CaO	MgO	BaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	C_2O_5	MoO_3	Ni
—0,44	—0,36	—0,65	—0,47	—0,78	—0,73	—0,44	—0,75	—0,28
0,33	0,71	0,45	0,34	0,77	0,57	0,47	0,69	0,40
0,43	0,60	0,35	0,26	0,91	0,72	0,71	0,81	0,34
0	0,40	0	0	0,47	0,32	0,65	0,47	0,37
0,39	0,41	0	0	0,66	0,68	0,51	0,68	0,28
0	0	—0,28	0	—0,36	—0,32	0	—0,33	0
	0,43	0,44	0	0,39	0,31	0,34	0	0
0,43		0	0	0,57	0,37	0,52	0,49	0,41
0,44	0		0,33	0,41	0,35	0	0,31	0
0	0	0,33		0,40	0,26	0	0,35	0
0,39	0,57	0,41	0,40		0,75	0,69	0,86	0,31
0,31	0,37	0,35	0,26	0,75		0,59	0,79	0,31
0,34	0,52	0	0	0,69	0,59		0,70	0,45
0	0,49	0,31	0,35	0,86	0,79	0,70		0,43
0	0,41	0	0	0,31	0,31	0,45	0,43	

Расчет коэффициентов корреляции между химическими элементами по отдельным типам пород (табл. 4) показал, что в их разновидностях корреляционные связи между элементами существенно отличаются от общих. Наблюдаются даже обратные зависимости или полное отсутствие связей. Так, ОВ тесно коррелирует с рядом элементов по металлоносному горизонту в целом, в то время как в углистых сланцах устанавливается отрицательная его связь с кремнеземом (—0,77), окислами железа (—0,60), марганца (—0,73), магния (—0,59). Такая же картина наблюдается и для всех других элементов. В качестве примера приведены коэффициенты корреляции трехокиси молибдена по типам пород и в целом по металлоносному горизонту.

Причины нарушения корреляционных связей между элементами в отдельных разновидностях пород не всегда объяснимы. Так, в углистых, углисто-глинисто-кремнистых сланцах количество тесно коррелированных пар (в том числе с ОВ) минимально, хотя повышенные концентрации большинства малых элементов приурочены именно к этим породам, что может быть объяснено, во-первых, малым объемом выборок по отдельным типам пород, когда несколько образцов с аномальными содержаниями могли исказить результаты анализов, во-вторых, наложением двух противоположно направленных процессов, каждый из которых в отдельности не разрушает корреляционных связей между элементами (например, процессы концентрации микроэлементов в органическом материале и процессах окисления), что также снижает информативность вычисленного коэффициента корреляции. Основным же фактором, который мог нарушить сложившиеся корреляционные зависимости, следует считать метаморфизм, с которым связано многократное перераспределение вещества, особенно сильно проявляющееся в металлоносных слоях. Для окончательного решения этого вопроса требуются, однако, дополнительные исследования. В целом можно считать, что глубокая статистическая связь между основными породообразующими ведущими и сорбирующими компонентами, установленная для горизонта в целом, свидетельствует о том, что накопление химических элементов в породах вообще и в черных сланцах в частности шло одновременно с образованием осадков.

Таблица 4. Коэффициенты корреляции между ОВ и трехокисью молибдена в различных типах черных сланцев (при 5%-ном уровне значимости)

Компонент	ОВ				MoO_3			
	в целом по горизонту	в кремнистых сланцах	в углистых сланцах	в углисто-глинисто-кремнистых сланцах	в целом по горизонту	в кремнистых сланцах	в углистых сланцах	в углисто-глинисто-кремнистых сланцах
SiO_2	—0,93	0	—0,77	—0,62	—0,75	0	0	0
TiO_2	0,70	0	0	0	0,69	0	0	0
Al_2O_3	0,81	0	0	0	0,81	0	0	0
Cr_2O_3	0	0	0	0	0,47	0	0	0
Fe_2O_3	0,58	0	—0,60	—0,63	0,68	0	0	0
MnO	—0,50	0	—0,73	0	—0,33	0,40	0	0
CaO	0,39	0	0	0	0	0	0,55	0
MgO	0,46	0	—0,59	0	0,49	0	0	0
BaO	0,55	0	0	0	0,31	0	0,51	0
Na_2O	0,40	0	0	0	0,35	0	0	0
K_2O	0,89	0	0	0	0,86	0	0	0
P_2O_5	0,81	0	0	0	0,79	0	0	0
V_2O_5	0,58	0	0	0	0,70	0	0,81	0
MoO_3	0,87	0	0	0	0	0	0	0
Ni	0	0	0	0	0,43	0	0	0
ОВ					0,87	0	0	0

Примечание. 0 — несущественные коэффициенты корреляции. Количество образцов сланцев: кремнистых 26 углистых 17, углисто-глинисто-кремнистых 13, всего 56.

ABSTRACT

ON THE CORRELATIVE CONJUNCTIONS OF CHEMICAL ELEMENTS IN BLACK SHALE ROCKS

K. E. KALMURZAYEV, L. A. DETINENKO

The detail chemical analysis of various types of black shales show that the distribution of the major chemical elements in certain rock types conforms to a normal and log-normal rule. For the metalliferous area, as a whole, a log-normal distribution is dominant. An attempt is made to elucidate the geological significance of these rules.

The rock-forming constituents, major metals and their sorbents are in close correlative conjunctions, almost of highly statistical dependency (0.5—0.9). This implies a uniform sedimentation process of their deposition. Epigenetic alterations are obvious in some rock types and cause infringement on the correlative conjunctions.

УДК 550.42 : 552.578.3

ЗОНА ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ СЛАНЦЕВ — ВОЗМОЖНЫЙ ИСТОЧНИК МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ГИПЕРГЕННОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ

И. П. СЕРГЕЕВ

В описываемом районе углеродистые сланцы силурийского возраста представляют собой чередование углеродисто-глинистых и углеродисто-кремнистых прослоев. Они слагают два пласта, разделенных горизонтом доломитизированных известняков. Пачка углеродистых сланцев подстилается слюдисто-глинистыми сланцами ордовика и перекрыта известко-

во-глинистыми сланцами и глинистыми известняками. Вся толща смята в крутые, уходящие на большие глубины складки и разорвана тектоническими нарушениями. В ней широко развиты послойные, изредка секущие залежи диабазов. Породы подверглись региональному метаморфизму и изменены до фации зеленых сланцев.

Вся толща в целом слагает средний структурный этаж и залегает на протерозойском кристаллическом фундаменте. Породы верхнего (платформенного) структурного этажа, сохранившиеся на большей части территории от последующих размывов, представлены песчано-глинистыми и частично карбонатными и гипсоносными отложениями позднепермского, третичного и четвертичного возраста.

Основные разрывные нарушения в районе — это региональные зоны разломов северо-западного простирания.

Наиболее сильно выраженный в районе исследований варисцийский тектоно-магматический цикл проявился в существовании трех интрузивных комплексов: доскладчатого (диабазы), соскладчатого (позднеорогенные граниты раннекарбонового возраста) и послескладчатого (верхнекарбоновые — нижнепермские граниты и их дайки). К альпийскому циклу относятся третичные базальты.

Углеродистые сланцы представляют собой тонкозернистую слоистую породу черного цвета, сложенную кварцем (~55%), хлоритом (~12%), серицитом (~12%), тонкорассеянным органическим веществом (10% $C_{орг}$) и пиритом (3—8%). Иногда встречаются карбонаты (~2%), а отдельные прослои обогащены конкрециями фосфоритов.

Характерной особенностью углеродистых сланцев является высокое содержание органического углерода (примерно в 10 раз превышающее кларк глин и сланцев), серы, фосфора и целого ряда микроэлементов. В 7—10 раз превышают кларк содержания серебра, молибдена, мышьяка, урана, ванадия, цезия, в 1,5—3 раза — меди, хрома, иттрия, никеля, свинца, цинка, ниобия. В 5 раз меньше кларка содержания марганца и натрия.

В целом углеродистые сланцы обладают весьма высокой восстановительной емкостью ($\Delta Eh = 95—105$ мВ) и в среднем слабокислой реакцией водной суспензии (pH=6) с резкими колебаниями в отдельных случаях от сильнокислой (pH=2,3) до щелочной (pH=8,3). Последнее объясняется, с одной строны, присутствием в породе большого количества пирита, при частичном окислении которого в зоне гипергенеза образуется серная кислота, а с другой — проявившимся на отдельных участках процессом карбонатизации.

В раннепермскую эпоху, до того как началось накопление осадков верхнего структурного этажа, толща испытала продолжительный гипергенез в условиях аридного и семиаридного климата. Воздымание пенеплена привело к развитию мощных площадной и пластовой зон окисления вдоль горизонтов проницаемых и трещиноватых пород (известняков и диабазов), а также зоны тектонических нарушений, которая достигла глубины 1000—1200 м от современной поверхности.

Гипергенные изменения в этой пачке пород несут черты сернокислого выветривания, проявившегося в покраснении пород за счет развития окислов железа при окислении пирита и в осветлении пород за счет окисления органического вещества (ОВ). При этом широко развивались процессы гидрослюдизации, а в наиболее измененных участках — каолинизации пород.

В силурийских углеродистых сланцах в связи с присутствием в них большого количества восстановительных субстанций (по сравнению с другими породами) и незначительной трещиноватостью эти изменения проявились в меньшей степени. Нередко они сохраняют черный цвет даже вблизи поверхности в окружении осветленных и сильно гематитизированных пород. Однако чаще углеродистые сланцы также, хотя и в меньшей степени, чем другие породы, заключают в себе следы интен-

сивного окисления. Цвет их изменился от черного до буровато-серого, а в более редких случаях до красно-бурого.

Вдоль крупных разломов интенсивное осветление и гематитизация черных сланцев иногда прослеживаются до глубин более 400 м от поверхности. На гораздо бóльшую глубину прослеживаются слабые гипергенные изменения углеродистых сланцев, выраженные в частичном или полном окислении пирита и развитии окислов железа по трещинам. Эти гипергенные изменения были обусловлены воздействием на породы кислородсодержащих поверхностных вод, обогащенных серной кислотой, которая образовалась при окислении большого количества пирита, содержащегося в углеродистых сланцах. Кислый характер этих вод обусловил выщелачивание из пород многих породообразующих компонентов.

В отдельных случаях на участках, расположенных ниже зоны интенсивного покраснения, гипергенные изменения привели к значительному осветлению пород вследствие окисления ОВ. При этом отмечается незначительное развитие окислов железа и сохранение свежего пирита. Эти изменения обычно прослеживаются вдоль разрывных нарушений и на участках повышенной трещиноватости. В интенсивно измененных сланцах наблюдается большое количество гидрослюды, а в наиболее затронутых гипергенными процессами разностях — новообразования каолинита. Обычно в этих породах сохраняются конкреции и метакристаллы древнего пирита, а также отмечаются микропрожилки и тонкая вкрапленность новообразованного пирита.

Подобная направленность изменений может быть связана с действием тех растворов, которые уже израсходовали кислород на окисление ОВ и сульфидов, но обогатились при этом серной кислотой. Кислые растворы разрушали и интенсивно выщелачивали вмещающие породы. При взаимодействии свободной серной кислоты с ОВ невыветрелых пород происходило образование углекислого газа. При этом породы осветлялись, а сульфат-ион восстанавливался при активном участии микроорганизмов с осаждением сульфидов.

Таким образом, на участках особо интенсивного развития процессов гипергенеза сформировалась своеобразная геохимическая зональность. В первой, верхней геохимической зоне (полного окисления), имеющей вертикальную мощность 30—150 м, породы, в том числе часто и углеродистые сланцы, приобретают бурый и красно-бурый цвет. В результате интенсификации процессов химического выветривания происходит интенсивный вынос из углеродистых сланцев многих металлов, находившихся в резко повышенных по сравнению с кларком концентрациях, а именно меди, кобальта, никеля, молибдена, серебра, урана (таблица).

Во второй геохимической зоне (частичного окисления и цементации), которая характеризуется переходом от окисленных пород к неокисленным или частым их переслаиванием и имеет вертикальную мощность

Средние фоновые содержания микроэлементов в углеродистых сланцах в зависимости от их положения в зонах гипергенеза

Геохимическая зона	$C_{орг}$	$S_{общ}$	$Fe_{общ}$	CO_2	Cu	Co	Ni
	вес.%						
Первая (полного окисления)	3,3	0,1	3,2	3,4	70	10	70
Вторая (частичного окисления и цементации)	2,0	2,4	4,2	1,4	200	25	400
Третья (неизмененных пород)	7,9	2,7	4,6	1,5	300	30	500

* Подвижная форма урана.

300—400 м, углеродистые сланцы, как правило, сохраняют черный цвет. При этом они нередко контактируют с интенсивно окисленными (гематитизированными или осветленными) породами. Фоновые содержания большинства микроэлементов в них несколько понижены. Однако вблизи границ зон окисления, а также на некотором расстоянии от них в основном в породах, вмещающих углеродистые сланцы (реже в самих углеродистых сланцах), возникают локальные концентрации многих металлов — молибдена, серебра, меди, кобальта, никеля и других, в некоторых случаях достигающие 50—100 и более кларков.

Третья геохимическая зона представлена неизмененными породами.

Таким образом, находящиеся в первой геохимической зоне гипергенного окисления углеродистые сланцы отдают с каждого кубометра породы в гипергенные растворы в среднем 1250 г ванадия, 1050 г никеля, 570 г меди, 100 г молибдена, 88 г урана, 75 г мышьяка, 60 г сурьмы, 50 г кобальта, 10 г серебра.

Металлы, вынесенные поверхностными водами из углеродистых сланцев, по тектонически ослабленным зонам и трещиноватым породам переносились в более глубокие горизонты толщи и отлагались там на восстановительных и кислотно-щелочных геохимических барьерах вблизи выклинивания зон окисления или на некотором отдалении от них.

Наиболее мощные геохимические барьеры формировались в определенной пространственной связи с углеродистыми сланцами силура, обогащенными в несколько раз по сравнению с другими породами компонентами, которые обладают восстановительными свойствами,— ОВ и пиритом. При этом в трещинных и поровых водах пород, контактирующих с углеродистыми сланцами, благодаря влиянию последних (миграция из них органических субстанций и ионов серы) развивается ореол резко восстановительной обстановки. В то же время повышенная щелочность, характерная для среды вмещающих углеродистые сланцы пород — известняков, известково-алевритистых сланцев и особенно диабазов, способствует нейтрализации кислых, проникающих из зоны окисления растворов и отложению восстановленных металлов — свинца, цинка, молибдена, кобальта, никеля и др. Наиболее глубоко и интенсивно эти процессы обычно развивались вдоль тектонически сорванного контакта углеродистых сланцев и известково-алевритистых сланцев. Здесь в условиях смены кислой среды на щелочную отмечаются наиболее интенсивные проявления процессов минерализации.

Учитывая, что процессами гипергенеза были на довольно ограниченной площади затронуты многие кубические километры углеродистых сланцев, можно думать, что сотни тысяч и миллионы тонн металлов были переведены в гипергенные растворы, переместились в более глубокие горизонты толщи и могли отложиться на восстановительном и кислотно-щелочном геохимических барьерах, возникших на контактах контрастных по физико-химическим свойствам пород этой пачки.

Mo	As	V	Sb	Ba	Be	Ag	U	$U^{*}_{подв}$	Th	Th/U	$U_{подв}/U$
г/т											
8	30	500	30	300	2	1	1,1	1,0	1,0	0,9	90
40	40	1000	30	800	5	3	29	10,2	5,8	0,2	34
50	60	1000	50	800	5	5	35	7,8	5,8	0,18	22

ABSTRACT

OXIDATION ZONE IN
CARBONACEOUS SCHISTS — PROBABLE SOURCE
OF HYPERGENIC METAL-DEPOSITION

I. P. SERGEYEV

The carbonaceous schists which interlay the dislocated and metamorphosed rocks of the Silurian, are richly augmented in organic matter and pyrite, and, also, in silver, molybdenum, cesium, copper, chromium, yttrium, zinc, lead, niobium. In the Lower Permian these schists underwent intensive hypergenic reworking. The upper part of the oxidation zone (1st geochemical zone) extending to 1000 m in depth is distinguished by intensive deflation of cooper, cobalt, nickel, molybdenum, silver, and other metals.

The second geochemical zone (of partial oxidation and cementation) is characterized by transition from oxidized to anoxic rocks or their interlayers. In this section, at a small distance from the oxidation zone, particularly in the carbonaceous schistous rocks within the redox and acidic-alkaline geochemical barriers level, molybdenum, silver, copper, cobalt, nickel are of local occurrence. The concentration of these metals in some cases are 50—100 times more than their abundancy ratios. The degradation of large masses of carbonaceous schists may result in the accumulation of the above-mentioned metals in commercial quantities.

УДК 550.4 : 546.79 : 552.4

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ РУДНЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ МИНЕРАЛЬНОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗАМИ УГЛЕРОДИСТО-КРЕМНИСТЫХ СЛАНЦЕВ В ПРОЦЕССАХ РЕГРЕССИВНОГО МЕТАМОРФИЗМА

А. С. АВЕРИНА, Н. П. ЕРМОЛАЕВ

Рудные микроэлементы углеродисто-кремнистых сланцев, способные участвовать в реакциях гидролиза, окисления — восстановления и образующие комплексы с органическими лигандами (порфирины, асфальтены, гуматы и др.), геохимически связаны с органической компонентой пород. Поэтому перераспределение углеродистого и фосфатного вещества сланцев при метаморфизме предопределяет мобилизацию и перераспределение соответствующих микроэлементов (например, хрома, ванадия, урана).

Исследованная кремнисто-сланцевая формация Средней Азии включает наряду с углеродистыми микрокварцитами горизонты механически непрочных высокоуглеродистых пород (углей, углисто-глинистых сланцев), на контактах с которыми развиваются зоны брекчирования и кливажа. Вблизи таких зон межпластовых нарушений проявились процессы регрессивного метаморфизма, выразившиеся, в частности, в значительном перераспределении кремнистого и органического материала пород. За пределами участков проявления регрессивного метаморфизма углеродисто-кремнистые сланцы на 50% сложены тонкозернистым кварцем и на 30% — непрозрачным материалом. В составе последнего присутствуют двумерно-упорядоченный (слабо карбонизированный) графит, твердые битумы, карбонат-апатит и непрозрачное органическое вещество (ОВ), тонко диспергированное в кремнистом и гидроалюмосиликатном материале. Остальные 20% представлены гидроалюмосиликатами,

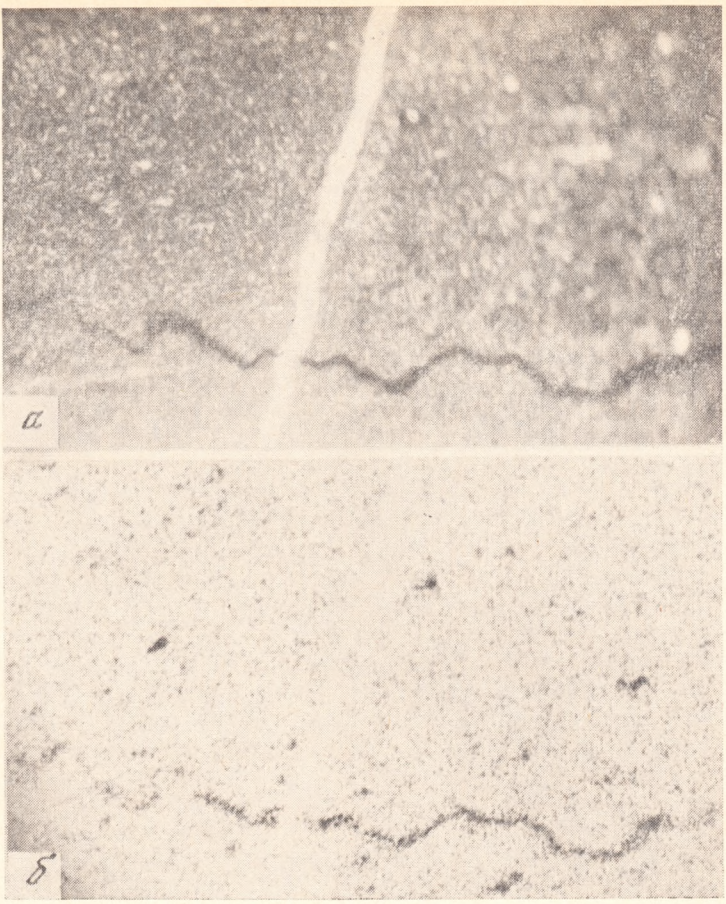


Рис. 1. Метаморфогенные прожилки битума (черное) и кварца (белое) в углеродисто-кремнистом сланце. ×120

а — прозрачный шлиф при одном николе; *б* — радиография; активация потоком $2{,}2 \cdot 10^{16}$ н/см^{2}с. Прожилок кварца обеднен, а прожилок битума существенно обогащен ураном относительно вмещающих сланцев

альбитом, лейкоксеном, акцессорным пиритом. По мере приближения к зонам межпластовых нарушений проявляются следы перераспределения углеродистого вещества в микропрожилки, находящиеся в различных взаимоотношениях с прожилками метаморфогенного кремнезема (рис. 1, *а*). В непосредственной близости от нарушений ОВ углеродисто-кремнистых сланцев концентрируется в призальбандовых участках. В составе темноокрашенного вещества, слагающего до 85% объема породы (рис. 2, *а*), на этих участках находятся выделения битумоидов, а также кремнистый или гидроалюмосиликатный материал, пропитанный органическими соединениями. Валовое содержание органического углерода ($C_{орг}$) в исследуемых сланцах колеблется от 4—5 до 40% (в призальбандовых участках продольных нарушений), а пятиокиси фосфора — от 0 до 1,5—2%.

Как указывалось выше, регрессивный метаморфизм проявился лишь в зонах межпластовых нарушений. Если для всей толщи сланцев в целом характерна равновесная кварц-серицит-хлорит-альбитовая ассоциация, отвечающая условиям регионального метаморфизма в фации зеленых сланцев (температурный режим не ниже 400° С, давление — первые килобары), то в зонах нарушений, богатых высокоуглеродистым материалом, отмечаются крустификационные (т. е. отлагавшиеся в открытых полостях) кремнезем и карбонаты с температурами декрепитации газо-

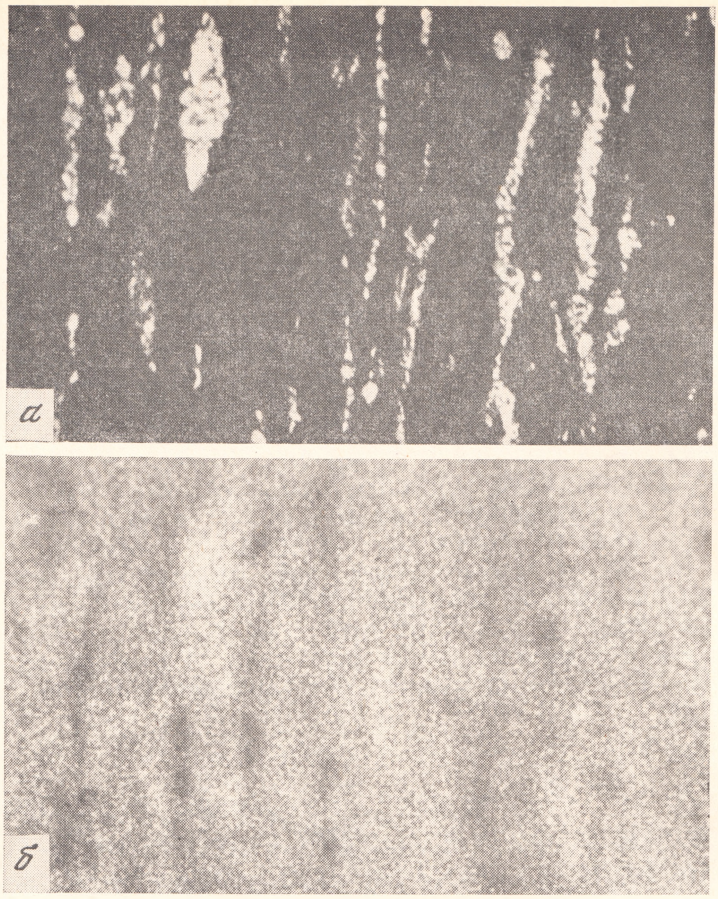


Рис. 2. Сланцы, обогащенные органическим материалом (черное). Светлое — реликтовые выделения криптозернистого кварца и гидроалюмосиликатов. ×120

а — прозрачный шлиф при одном николе; *б* — радиография; активация потоком $2{,}2 \cdot 10^{16}$ н/см^2 с. Максимальные концентрации урана приурочены к контактам углеродистого вещества с гидроалюмосиликатами или кварцем

во-жидких включений 210—190, 110 и 40—30° С. Следовательно, вблизи зон нарушений локально господствовали более низкие температуры и давления. Там же в сланцах по мере нарастания регрессивного метаморфизма увеличиваются концентрации микропримесей — хрома, ванадия, урана и убывают содержания щелочноземельных элементов и бора, которые связаны с алюмосиликатной составляющей пород, вытесняемой ОВ [4].

Одним из наиболее контрастных мигрантов, с помощью которых удается проследить роль ОВ в транспортировке элементов, является уран. Особенности его перераспределения между минеральной и органической фазами углеродисто-кремнистых сланцев анализировались методом *f*-радиографии [1]. Препараты на кварцевой или эпоксидной подложке облучались нейтронами на реакторе типа ВВР (смягченный спектр деления) с интенсивностью потока 10^{15} и 10^{16} н/см$^2 \cdot$с и регистрацией треков осколков индуцированного деления на лавсановом детекторе[1].

Результаты исследования показали, что микроколичества урана в сланцах, залегающих вдали от зон нарушений, отличаются весьма неравномерным распределением. Они образуют как «фоновые» концен-

[1] Чувствительность метода 10^{-8}% U, воспроизводимость — 15%.

трации от 1,6 до $3{,}1 \cdot 10^{-4}$% (1775 счетных ячеек[2], или 94% подсчитанных площадей) в тонкодисперсной массе кремнистого, алюмосиликатного и органического материала (т. е. в «основной массе» породы), так и локальные вкрапленники с содержаниями урана от 12,5 до $55{,}4 \cdot 10^{-4}$% (114 счетных ячеек, или 6% подсчитанных площадей). Для последних характерны концентрации $(20—30) \cdot 10^{-4}$%, которые фиксируются на радиографиях в виде звезд и распределены независимо от всякого рода микропрожилков, трещинок и от расстояния до зон продольных нарушений. Таким образом, речь в данном случае идет о сингенетичных сланцевым отложениям микровыделениях собственно урановых или урансодержащих минералов (окислов, фосфатов, ураноорганических соединений и т. п.). Микростяжения свободного кремнезема, имеющие овальную форму и распространенные в «основной массе» углеродисто-кремнистых сланцев, свободны от микропримесей. Содержание урана в них не превышает $0{,}87 \cdot 10^{-4}$% (по 45 счетным ячейкам), т. е. в 2—5 раз ниже, чем для породы в целом.

При приближении к зонам межпластовых нарушений, на расстоянии десятков — первых сотен метров от них, в углеродисто-кремнистых сланцах фиксируется разделение органического и кремнистого вещества с образованием метаморфогенных микропрожилков кварца и битумоидов (возможно, с фосфатным веществом). Концентрация урана в прожилках метаморфогенного кварца колеблется от 0,15 до $0{,}65 \cdot 10^{-4}$% (113 счетных ячеек), а в микропрожилках битумоидов составляет $(3{,}66—4{,}90) \cdot 10^{-4}$% (107 счетных ячеек). Такое фракционирование урана происходит при фоновых его содержаниях в породе от 1,82 до $3{,}14 \cdot 10^{-4}$% (711 счетных ячеек) и отражает качественную перегруппировку вещества в огромном объеме пород кремнисто-сланцевой формации (см. рис. 1).

Наконец, непосредственно в зонах нарушений, в 1—20 см от отдельных поверхностей срывов, содержание урана в углеродисто-кремнистых сланцах составляет $(4{,}35—29{,}32) \cdot 10^{-4}$% (275 счетных ячеек), т. е. возрастает по сравнению с концентрациями в неизмененных породах в 4—20 раз (см. рис. 2). Следует отметить, что в микропрожилках метаморфогенного кварца из этих, обогащенных ОВ, участков содержание урана значительно выше, чем в метаморфогенном кварце сланцев, удаленных от межпластовых зон, и составляет $2{,}32 \cdot 10^{-4}$% (39 счетных ячеек).

В самих зонах нарушений в углеродистых и углеродисто-слюдистых породах наряду со скоплениями первично-осадочного ОВ скапливались битумоиды гидротермально-метаморфического происхождения (антраксолиты). Вместе с ними крустификационно, в различных взаимоотношениях с углеродистым материалом выделялись свободный кремнезем, кали-натровый полевой шпат, кальцит и в небольших количествах сульфиды железа и меди, гематит, минералы урана. Содержание урана на массу вещества, находящегося в зонах продольных нарушений, возрастает.

Радиографическое изучение крустификационных кварцево-битумных прожилков в удалении от тектонических срывов показало их обедненность ураном — $(0{,}40—0{,}54) \cdot 10^{-4}$% (170 счетных ячеек). В зонах этих нарушений концентрация урана в крустификационном кварце несколько возрастает, составляя $0{,}39 \cdot 10^{-4}$% (34 счетные ячейки). В отличие от кварца концентраторами урана здесь становятся жильные битумы. Они отличаются крайне неравномерным распределением рудной примеси, вплоть до возникновения собственно урановых минералов (сгустки треков на радиографиях, рис. 3, *б*). Таким образом, общая направленность перераспределения ОВ от неизмененных сланцев к зонам межпластовых нарушений подчеркивается мобилизацией и концентрированием рудной примеси.

---

[2] Счетная ячейка — принятая нами при подсчете треков единица площади лавсана — квадрат 35×35 мк.

Рис. 3. Брекчия высокоуглеродистых образований (черное) из зоны межпластового нарушения, сцементированная крустификационным кварцем (белое). ×60

а — прозрачный шлиф при одном николе; *б* — радиография; активация потоком $7{,}2 \cdot 10^{15}$ н/см² с. Собственные минералы урана приурочены к контактам углеродистого вещества с цементирующим кварцем

Анализ соотношения стабильных изотопов углерода C^{12} и C^{13} (исследования Э. М. Галимова) показывает, что перераспределение ОВ в рассматриваемых разрезах при приближении к зонам нарушений (т. е. при усилении регрессивного метаморфизма) сопровождается фракционированием в пользу изотопно легкого углерода (рис. 4). Установленный феномен не случаен. Исследования Шидловским [6] докембрия Трансвааля (Южная Африка) также выявили аккумуляцию изотопно легкого углерода при мобилизации рассеянных битумов и образовании метаморфогенных прожилков. В этом процессе δC^{13} изменяется от —2,65 до —3,67% для рассеянного ОВ и от —3,71 до —4,12% для битумных прожилков.

В соответствии с современными представлениями [2] существование внутримолекулярной изотопной неоднородности (в частности, обогащенность карбоксильной группы изотопом C^{13}) приводит к тому, что выделяющаяся при перераспределении ОВ углекислота оказывается в конечном счете изотопически тяжелее углеродистого вещества, остающегося в породе. Допустимо, следовательно, обратное предположение: если в углеродисто-кремнистых сланцах вблизи зон нарушений и тем более в высокоуглеродистых образованиях, находившихся в этих зонах, фиксируется обогащение изотопом C^{12} (возрастание величины δC^{13}, см. рис. 4), то последнее, по-видимому, свидетельствует о выделении CO_2, происходившем при окислении ОВ при регрессивном метаморфизме.

В настоящее время мы не располагаем данными о том, что возникновение метаморфогенных кальцитов было связано с окислением исходных битумоидов. Скорее всего, этот источник CO_2 имел второстепенное значение. Метаморфогенная углекислота, очевидно, образуется и в других процессах (например, при мобилизации рассеянного карбонатного вещества сланцев). Принципиально важно другое: феномен разделения изотопов углерода свидетельствует о происходящей в сланцах перегруппировке ОВ. Этому не противоречат и факты появления в зонах вдольслоевых нарушений жильных кальцитов. А так как явления регрессивного метаморфизма связаны с возрастающей активностью воды (в частности, при поступлении воды в метаморфическую породу), то возможно возникновение водно-углекислых растворов, обеспечивающих вынос рудной микропримеси из сланцев. На перенос урана описываемым

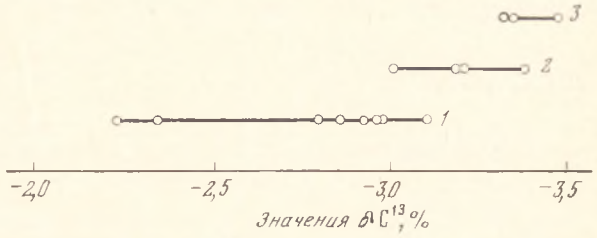


Рис. 4. Распределение стабильных изотопов углерода в кремнисто-сланцевой формации в зависимости от интенсивности процессов перераспределения вещества (по Э. М. Галимову [2])

1 — углеродисто-кремнистые сланцы, удаленные от зон продольных нарушений; *2* — то же, вблизи зон нарушения; *3* — высокоуглеродистый материал из зон продольных нарушений

$$\delta C^{13} = \left[\frac{(C^{13}/C^{12})\ \text{образца}}{(C^{13}/C^{12})\ \text{PDB}} - 1\right] \cdot 100\%,$$

где PDB — стандарт с отношением изотопов углерода, равным 0,0112372. Погрешность рядового анализа ±0,04‰ при доверительной вероятности 0,95.

путем указывают явления, сопровождающие ороговикование углеродисто-кремнистых сланцев в ближнем экзоконтакте гранитных интрузий, при котором происходит «выгорание» дисперсных битумов и графита, а также вынос урана из зоны контактового метаморфизма образующейся водой и углекислотой в форме уранил-карбонатных комплексов типа $[UO_2(CO_3)_n]^{2(1-n)}$ [3, 5].

По-видимому, возникновение водно-углекислых растворов (в результате мобилизации рассеянной углекислоты сланцев, окисления битумов при их перераспределении и др.) не только способствует разрыву связей микропримеси с органическими соединениями, но и создает среду для перемещения рудных элементов в поровом пространстве пород и в открытых полостях. Результатом подобных процессов, по-видимому, является обедненность микропримесями крустификационных кварцев из всякого рода открытых трещин по сравнению с кремнистым материалом из «залеченных» метаморфогенных прожилков. Вероятно, возникновение углекислой среды обеспечивало десорбцию урана с гребенчатого кварца в процессе его роста и перенос рудной примеси в зоны нарушений, игравшие дренажную роль.

* * *

Проведенное исследование позволило лучше понять механизм высвобождения и переноса рудной микропримеси из углеродисто-кремнистых сланцев при их регрессивном метаморфизме. Промежуточной ступенью этого процесса является концентрирование рудных микроэлементов в ОВ с освобождением рудной микропримеси из него как при окислении (разрушении) битумов, так и при воздействии на органическое вещество пород водно-углекислых растворов метаморфогенного или иного происхождения.

ABSTRACT

REDISTRIBUTION OF ORE TRACE ELEMENTS BETWEEN THE MINERAL AND ORGANIC PHASES IN CARBONACEOUS CHERTY SCHISTS DURING REGRESSIVE METAMORPHISM

A. S. AVERINA, N. P. YERMOLAYEV

This paper deals with the deflation of the ore trace elements in the carbonaceous cherty schists during regressive metamorphism. The intermediate stage of this process involves the concentration of the ore trace-elements in the organic substance and their subsequent removal, resulting from the oxidation of the bitumens, and from desorption by acidulae water solutions, of metamorphogenic or other origin, during their reaction with the bitumens.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Берзина Н. Г.* Выявление пространственного распределения и определение концентрации некоторых элементов в минералах и горных породах методом регистрации многозарядных ионов и α-частиц: Автореф. дис. ... докт. геол.-минер. наук. М.: ВНИИЯГГ, 1972.
2. *Галимов Э. М.* Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.
3. *Ермолаев Н. П.* Физико-химические закономерности перераспределения радиоактивных элементов при прогрессивном метаморфизме горных пород.— В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах. Новосибирск: Наука, 1975, с. 140—146.
4. *Ермолаев Н. П.* Два типа миграции микроэлементов при регрессивном метаморфизме терригенных пород.— В кн.: Литология и геохимия раннего докембрия. Апатиты: Кольск. фил. АН СССР, 1977, с. 118—123.
5. *Наумов Г. Б.* Основы физико-химической модели уранового рудообразования. М.: Атомиздат, 1978. 213 с.
6. *Eichmann R., Schidlowski M.* Isotopic fractionation between coexisting organic carbon-carbonate pairs in Precambrian sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 1975, vol. 39, p. 585—595.

УДК 550.361 : 552.57+552.12 : 551.14

ПРОГНОЗ МАКСИМАЛЬНЫХ ПАЛЕОТЕМПЕРАТУР ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В НЕДРАХ

И. И. АММОСОВ, Н. П. ГРЕЧИШНИКОВ

Для оценки палеотемператур преобразования горных пород известно несколько методов: термометрия по парагенетическим минералам и газожидкостным включениям, по температуре растрескивания минералов, термолюминесценция и др. Среди количественных оптических методов определения изменений физических свойств твердых органических веществ (ТОВ) в целях прогноза палеотемператур метод измерения показателя отражения витринита является основным (табл. 1). Он проверен в международном масштабе, а в СССР утвержден в виде ГОСТ 21489-76 и ГОСТ 12113-77.

Метод прогноза палеотемператур по показателю отражения витринита основан на сопоставлении стадий его изменения с современными температурами в скважинах, пробуренных в областях преобладающего прогибания, где нарастающему показателю отражения витринита соответствуют все более высокие современные температуры (рисунок).

Необратимость преобразования органического вещества (ОВ) витринита при сохранении величины его показателя отражения в условиях снижения температуры недр, вплоть до выхода отложений на дневную поверхность, позволяет прогнозировать максимальные температуры про-

Таблица 1. Сопоставление основных петрографических методов определения изменений вещества твердых органических включений горных пород под влиянием температуры недр

Метод	Преимущества метода	Недостатки метода
Определение показателя отражения витринита, ГОСТ 12113-77	Объективный количественный метод. Возможно многократное повторение замеров Охватывает широкий интервал изменений от торфяной до суперантрацитовой стадии Описан и утвержден Международным комитетом по петрологии углей Применяется в ряде государств, утвержден в виде государственных стандартов	Витринит слабо изучен в отложениях древнее девонских Встречается не во всех осадочных породах В кусочках твердых органических веществ, обособленных от вмещающих пород, трудно отличать сингенетичные формы витринита от переотложенного, а также от включений сапропелевого вещества и твердых нефтидов
Определение показателей люминесценции лейптинита	Широкое распространение лейптинита в осадочных породах Простота изготовления препаратов Количественное определение длины волны и яркости свечения	Затруднителен выбор сопоставимых объектов Замер ограничен затуханием люминесценции на средних стадиях преобразования ОВ
Определение прозрачности и цвета лейптинита в проходящем свете	Распространение в осадочных породах широкого интервала стратиграфической шкалы Возможность определений попутно с палинологическим анализом Легкая диагностика начальных стадий термогенетической трансформации ОВ	Зависимость прозрачности не только от уровня термогенетического преобразования, но и от толщины фрагмента в препарате Трудность выбора сопоставимых объектов Ограничен потерей прозрачности на средних стадиях каменноугольной шкалы
Определение показателя отражения ТОВ нефтяного ряда	Распространение в породах в интервале стратиграфической шкалы от докембрия до наших дней Характерна форма выделения в порах, трещинах, межзерновом пространстве пород, что облегчает диагностику и время образования	Петрология ТОВ нефтяного ряда — малоизученная область

гревания в прошлом. На рисунке в интервале от 70 до 190° дается сопоставление современной температуры недр непосредственно с показателем отражения витринита. Вне указанного интервала шкала перехода от показателя отражения витринита к прогнозу палеотемператур (пунктирная линия) получена экстраполяцией. Одной из задач является пополнение шкалы фактическими замерами в области прогнозных палеотемператур выше 190° С.

Показатели термогенетических изменений ТОВ в сопоставлении со шкалой, принятой в ИГиРГИ, приведены в табл. 2.

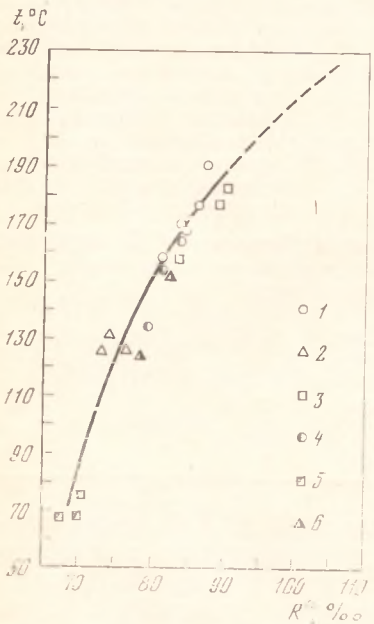
При определении палеотемператур преобразования отложений по изменению показателя ТОВ нефтяного ряда нами учитывалось, что образование этих включений в основном проходило в результате миграции углеводородных флюидов и выделения из них твердой фазы в порах, трещинах и межзерновом пространстве. Образовавшиеся ТОВ нефтяного ряда впоследствии становятся составной частью осадочной породы и вместе с ней воспринимают термобарические воздействия.

Однако, как это доказано на примере изменения показателей отражения витринита, ОВ быстрее изменяется в условиях повышающейся тем-

пературы, чем минеральные компоненты вмещающей породы. Поэтому термогенетические преобразования ТОВ нефтяного ряда, по-видимому, могут быть также использованы для определения максимальных палеотемператур прогревания осадочных пород, происходящего при погружении их на глубину или при внедрении в осадочные породы интрузий.

Ориентируясь на определение палеотемператур по изменениям показателей ТОВ нефтяного ряда, следует иметь в виду, что витринит образуется из продуктов биохимического преобразования веществ высшей наземной растительности на месте ее захоронения в осадке. Наоборот, ТОВ нефтяного ряда в осадочных породах образуются в основном из органических флюидов, мигрирующих из областей с более жесткими термобарическими условиями в области с менее жесткими термобарическими условиями, благоприятными для выделения твердой фазы.

Естественно предположить, что выделения ТОВ нефтяного ряда могли происходить неоднократно на протяжении длительной геологической истории региона. Возможность существования нескольких генераций ТОВ нефтяного ряда осложняет использование их показателя отражения для прогноза максимальных палеотемператур преобразования отложений, вмещающих эти включения. Для суждения о палеотемпературах по отражательной способности ТОВ нефтяного ряда необходимо провести исследования и сопоставления изменений показателя отражения витринита и ТОВ нефтяного ряда, испытавших воздействие близких максимальных палеотемператур. Например, витринит дает показатель отражения 91‰, что соответствует максимальной палеотемпературе 190° С. В этом же аншлифе в межзерновом пространстве находится ТОВ нефтяного ряда с показателем отражения 68‰, что соответствует максимальной палеотемпературе преобразования по шкале витринита менее 95° С. Вероятно, ТОВ нефтяного ряда образовались после максимального прогрева отложений.



Отражательная способность витринита (R^a, ‰) при максимальной современной температуре недр

1 — Восточное Предкавказье, площадь Кочубеевская (J_1—J_2); *2* — Восточное Предкавказье, площади Русский Хутор, Верхнесухокумская, Култаевская (J_1—K_1); *3* — Западное Предкавказье, площадь Темиргоевская (J_{2-3}), по данным Н. П. Гречишникова; *4* — Северный Устюрт, площадь Чикудук (J_2), по данным В. И. Горшкова; *5* — Южный Мангышлак, площади Узень, Актас, Карамандыбас (J_2); *6* — Южный Мангышлак, площадь Курганбай (J_2)

Международным комитетом по петрологии углей для терминов микроскопических компонентов твердых органических веществ установлен суффикс «инит». В соответствии с этим термином «битуминит Н» называется группа родственных нефти ТОВ, различимых под микроскопом. В группе битуминита выделяются: диабитуминиты — они получаются в результате преобразования родственного нефти ОВ в диагенезе; катабитуминит — то же, в катагенезе; метабитуминит — то же, в метагенезе.

Как упоминалось ранее, включения витринита в осадочных породах исследованы в интервале стратиграфической шкалы от неогеновой до девонской системы включительно. В более древних отложениях чаще встречаются битуминиты. Исследования кембрийских отложений Восточной Сибири позволили установить принадлежность большей части рассеянных в осадочных породах ТОВ не к углю, а к нефти. Включения, похожие на витринит, встречаются в виде линзообразных тел, залегающих согласно наслоению в аргиллитах и алевролитах мотской свиты нижнего кембрия. В порах и тре-

Таблица 2. Показатели термогенетических изменений твердых органических веществ

Шкалы									
ИГиРГИ				Эльф Аквитен		Шелл Ойл	$V^г$, %	$C^г$, %	Флюоресценция, $\lambda_{нм}$
Группа	Стадия	R^a, ‰	Т, °С	R^o, %	КТИ				
Торфяная	0	55	50	0,2	1	0	70		520
	01	58		0,3		2		71	
Буроугольная	02	63			2	4	50		
	03	68	100	0,5		8	40	77	580
	I	73			3	10			600
Каменноугольная	II	81	150	1,0					670
	III	89	200				30	87	
	IV	95		1,5	4	12	20		Нелюминесцирующие
	V	104		2,0	Непрозрачные				
	VI	112	250			14	10	91	
	VII	120		2,5					
Антрацитовая	VIII	130	300			16	5		
	IX	145				18		94	
	X	153		4,5		20			

Примечание. Отражательная способность витринита: R^a — в воздухе, R^o — в масле; Т — палеотемпература; $C^г$ — содержание углерода; $V^г$ — выход летучих; КТИ — коэффициент прозрачности спор; λ — длина волны света, излучаемого при флюоресценции.

Таблица 3. Отражательная способность ТОВ кембрийских отложений

№ пробы	Площадь	№ скв.	Глубина, м	Включение	Отражательная способность, R^a, ‰	Прогнозная палеотемпература, °С
304	Преображенская	106	1695	Катабитуминит	74	115
309	Ярактинская	16	2647	»	76	125
10	Братская	3	3260	»	77	130
317	Христофоровская	101	2946	»	79	140
165	Ярактинская	6	2670	Импсонит	80	160
165	»	6	2670	Витринит?	83	160
137	Криволукская	3	2580	»	91	190
296	Потаповская	86	2640	Катабитуминит	97	215

щинах известняков, доломитов и в межзерновом пространстве терригенных осадочных пород нижнего кембрия обнаружены ТОВ, родственные нефти.

Результаты определения отражательной способности ТОВ, подобных витриниту, и битуминитов приведены в табл. 3. Исследованы битуминиты в интервале показателя отражения от 74 до 97‰. Характерно, что одинаковым глубинам отбора проб не соответствуют равные значения показателя отражения. Так, на глубине 2600 м на Ярактинской площади показатель отражения 76‰, а на Потаповской — 97‰.

В разрезе Ярактинской скважины 6 в образце с глубины 2670 м определены показатели отражения по битуминиту и витриниту, имевшие близкие значения — соответственно 80 и 83‰. Это послужило основанием для ориентировочного прогноза палеотемператур по другим определениям. Прогноз палеотемператур по битуминитам Н носит условный характер и нуждается в дальнейшем исследовании в целях выявления более надежных зависимостей с учетом ранее упоминавшихся возможных генераций этих битуминитов.

Исследование битуминитов Н кембрия Восточной Сибири положило лишь начало новому разделу палеогеотермического анализа — петрологии рассеянных твердых ограничеких веществ кембрийских и докембрийских отложений.

ABSTRACT

FORECAST OF MAXIMAL-PALEOTEMPERATURE OF ORGANIC AND MINERAL SUBSTANCE TRANSFORMATION IN THE EARTH'S INTERIOR

I. I. AMMOSOV, N. P. GRECHISHNIKOV

The paper outlines the basic principles of the method of paleotemperature forecast and the measurement scale in the temperature range from 70 to 190° C, derived from factual data on present subsurface temperature measurements and quantitative determinations of vitrinite reflectance. The possibility is considered of paleotemperature estimation of organic and mineral substance transformation in the Cambrian by using reflectivity indexes of solid bitumiol inclusions.

УДК 550.4 : 668.4 : 552.4

ФАКТОРЫ МОБИЛИЗАЦИИ И ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ РУДНЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЕРОДИСТО-КРЕМНИСТЫХ СЛАНЦАХ ВЕНДА — НИЖНЕГО ПАЛЕОЗОЯ

Н. П. ЕРМОЛАЕВ

Развитие представлений о метаморфогенном рассеянии и концентрации рудного вещества осадочных толщ [13, 15] позволяет считать именно этот механизм перераспределения основным из тех, которые обеспечивают миграцию микроэлементов в масштабах земной коры. В этом смысле весьма показательны условия и пути локального перераспределения рудных элементов в углеродисто-кремнистых формациях. С этой целью были изучены два типа преобразования углеродисто-кремнистых сланцев в двух районах Средней Азии: 1) в зоне экзоконтакта диапировых гранитов и 2) в зоне глубинного разлома на участке пересечения сланцев субширотного простирания поперечным (субмеридианальным) разломом.

В исследуемой складчатой структуре первого района выделяется ряд протяженных прогибов и поднятий [6], сложенных почти непрерывным разрезом в стратиграфическом диапазоне от верхнего рифея [1, 14] до московского яруса среднего карбона. Они смяты в конформные складки и прорваны верхнепалеозойскими гранитными интрузиями. Находящиеся в основании разреза углеродисто-кремнистые и чередующиеся с ними глинисто-слюдистые и карбонатные сланцы венда в результате теплового воздействия гранитов претерпели значительные изменения. Во внешней зоне контактового метаморфизма в алюмосиликатных породах развивается андалузит, а в карбонатных — тремолит и эпидот. Минеральный состав самих углеродисто-кремнистых сланцев заметно не меняется. Во внутреннем экзоконтакте все породы претерпели интенсивное ороговикование. При этом в слюдистых сланцах образовался агрегат кварца, биотита, кордиерита и андалузита, карбонатные породы скарнированы, а в углеродисто-кремнистых сланцах заметны следы «выгора-

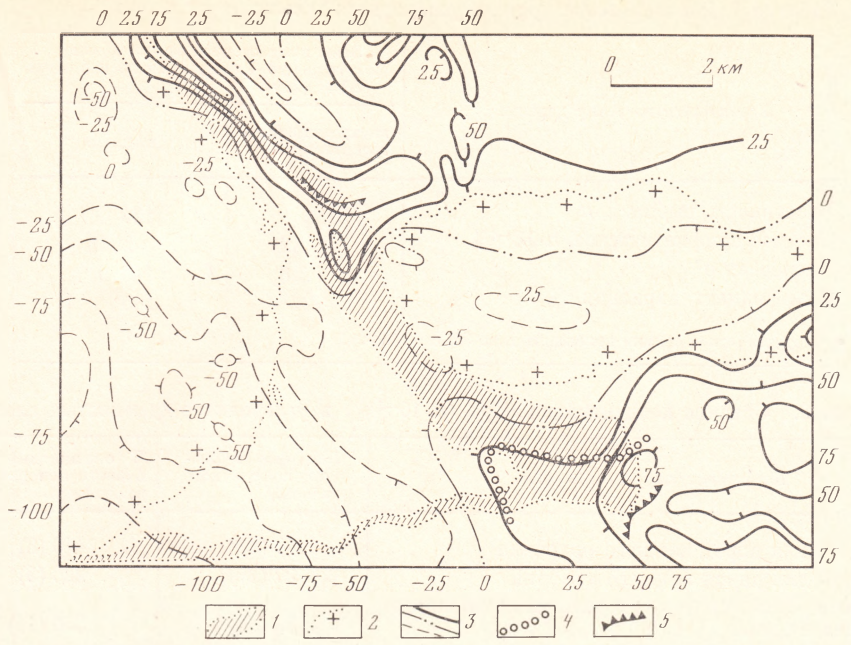


Рис. 1. Геологическое строение и аномалии магнитного поля первого района исследования (по Л. Н. Котляровскому и И. Г. Кремневу)

1 — углеродисто-кремнистая формация; *2* — верхнепалеозойские граниты; *3* — изолинии аномалий магнитного поля ΔT, γ (10^{-5} эрстед); *4* — изограда пятнисто-узловатых (кварц-биотит-кордиерит-андалузитовых) сланцев; *5* — изограда пятнистых (андалузитовых) сланцев

ния» органического вещества (ОВ). Покраснение роговиков указывает на окислительные условия.

Анализ геологической истории региона свидетельствует о том, что в период формирования позднеорогенных гранитоидов углеродистые образования венда были перекрыты осадками суммарной мощностью до 3000 м, что соответствует давлению около 1 кбара. В соответствии с табличными данными, отражающими термодинамический режим петрогенеза по Л. Л. Перчуку [11] и возможности минеральных преобразований, в углеродисто-кремнистых сланцах были приближенно оценены значения внешних параметров контактового метаморфизма:

$P_{O_2} = 10^{-15}—10^{-16}$ бар;

$P_{CO_2} = n \cdot 100$ бар (влияние контакта с карбонатными сланцами);

$\lg(f_{CO_2}/f_{CO}) = 2—5$;

$\lg(f_{H_2O}/f_{H_2}) = 1—4$.

Отсюда видно, что, несмотря на низкие значения величин парциального давления кислорода, логарифмы отношений фугитивностей $CO_2 : CO$ и $H_2O : H_2$ имеют положительные значения. Это свидетельствует о достаточно высоком значении окислительного потенциала. Таким образом, в исследуемом районе окисление углерода пород до CO_2 с выносом ее из зоны ближнего экзоконтакта не сопровождалось восстановлением железа до двухвалентной формы, как это установлено, например, в породах свиты кейв Кольского полуострова [4] или Патомского нагорья [12]. В условиях контактового метаморфизма (при низком давлении) возможно окисление углеродистого вещества сланцев без участия железа либо с участием небольших количеств двухвалентного железа, окисляющегося до трехвалентного.

Освобождающаяся при разрушении ОВ углекислота вместе с выделяющейся водой создает благоприятную среду для транспортировки ряда микроэлементов. концентрировавшихся до того в углеродистом

Таблица 1. Распределение урана в углеродисто-кремнистых сланцах *

Характеристика распределения	Зоны контактового метаморфизма с границей между ними по изолинии $\Delta T = +25\gamma$	
	внутренняя (приграничная)	внешняя
Численность выборки, n	325	134
Среднее арифметическое, $n \cdot 10^{-4}\%$	5,82	9,45
Дисперсия σ^2	17,6	145,9
Коэффициент вариации, %	72	115

* Статистические оценки проводились на ЭВМ «Мир-2».

Таблица 2. Средние концентрации бора ($n \cdot 10^{-4}\%$) в углеродисто-кремнистых сланцах

Характеристика распределения	Вне зоны глубинного поперечного разлома	В зоне влияния глубинного поперечного разлома
Среднее для пород нижнего ордовика	47 (8)*	410 (8)
Среднее для пород нижнего кембрия	37 (27)	220 (3)
Среднее для толщи углеродисто-кремнистых сланцев в целом	39 (35)	360 (11)
Среднее квадратичное отклонение σ	33	468
Коэффициент вариации V, %	85	130

* В скобках—количество проб.

материале. Наиболее ярким индикатором миграции рассеянного рудного вещества из зон контактового метаморфизма является уран.

Использование данных аэромагнитной съемки (Л. Н. Котляревский, И. Г. Кремнев) и результатов гравиметрической съемки (Н. И. Оранский) позволяет установить формальную связь величин аномалий магнитного поля (ΔT) с изоградами андалузита и кордиерита в сланцах, а также с глубиной гранитной кровли (рис. 1). Граница между зонами внутреннего и внешнего экзоконтакта, фиксируемая широким развитием процессов ороговикования и появлением пятнисто-узловатых (кварц-биотит-кордиерит-андалузитовых) сланцев, примерно соответствует изолинии $\Delta T = 25\gamma$ ($25 \cdot 10^{-5}$ эрстед), а граница внешнего экзоконтакта и неизмененных пород (изограда андалузита) — изолиниями $+50$ и $+75\gamma$. Отрицательные или нейтральные значения аномалий магнитного поля соответствуют выходам гранитов на дневную поверхность или их неглубокому залеганию (до 0,5 км).

Обобщение данных радиогеохимического исследования по зонам внутреннего и внешнего экзоконтакта позволяет сделать заключение о выносе урана из внутренней (ороговикованной) зоны и о переотложении, по крайней мере части, мобилизованного урана во внешней зоне (табл. 1, рис. 2).

Наблюдаемое отклонение при сравнении средних величин содержаний $t_н = 3{,}369$ (при числе степеней свободы $n_1 + n_2 - 2 = 457$). Сопоставление этого отклонения с нормированной величиной по Стьюденту показывает, что при любом уровне вероятности заключения (от 0,90 до 0,999) $t_н > t_{Стьюд}$, т. е. различие между средними содержаниями статистически значимо.

Анализ интегральных кривых распределения урана для внутренней и внешней зон (см. рис. 2) показывает, что остаточные концентрации этого элемента в интенсивно ороговикованных сланцах могут быть чрезвычайно низкими (до $0{,}2 \cdot 10^{-4}\%$), тогда как во внешнем экзоконтакте наблюдаются повышенные содержания. В распределении последних

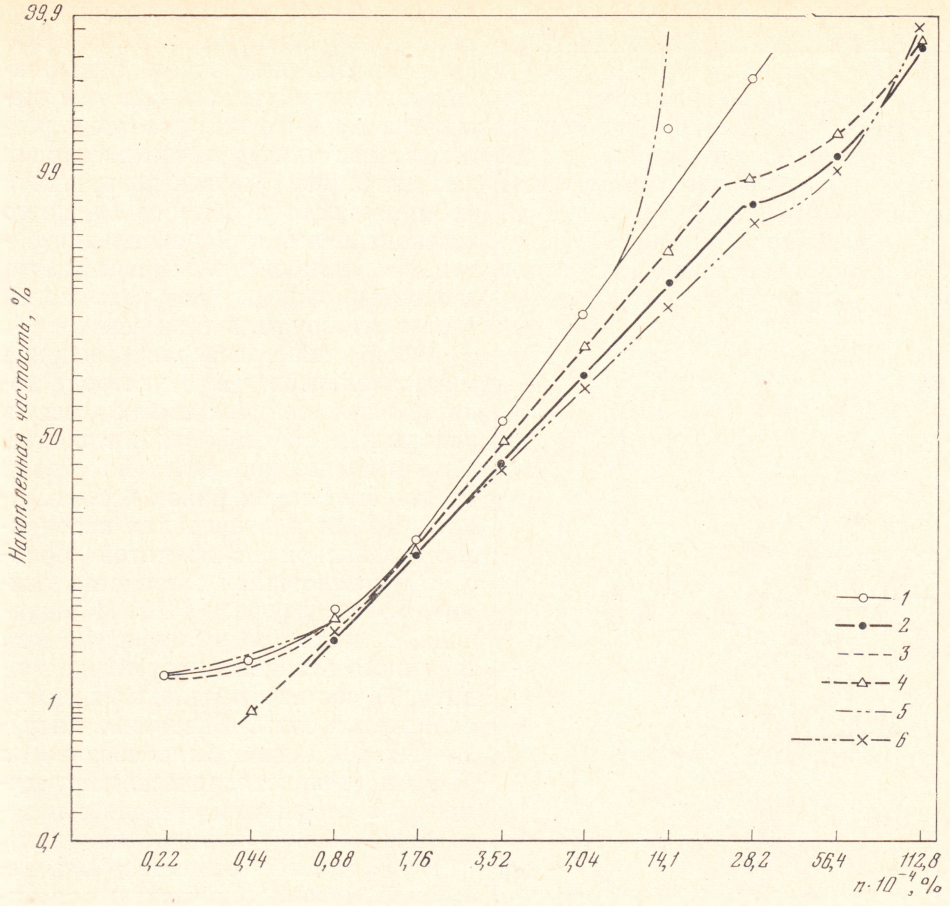


Рис. 2. Интегральные кривые распределения урана в углеродисто-кремнистых сланцах для внутренней (кривые *1*, *3* и *5*) и внешней (кривые *2*, *4* и *6*) зон контактового метаморфизма

1 и *2* — при границе между зонами метаморфизма по изолинии $\Delta T = +25\ \gamma$; *3* и *4* — при границе по изолинии $\Delta T = 0$; *5* и *6* — при границе по изолинии $\Delta T = +50\ \gamma$

имеет место резкое отклонение от логнормального закона (отклонение интегральной кривой вправо), что свидетельствует о явлениях привноса.

Статистическая обработка радиогеохимических данных с использованием изолинии магнитного поля $\Delta T = 0$ (см. рис. 2, кривые *3* и *4*) или изолинии $\Delta T = +50\gamma$ (см. рис. 2, линии *5* и *6*) в качестве границы раздела между зонами метаморфизма не меняет полученных выводов. В первом случае, когда эта условная граница приближается к источнику тепла, интегральные кривые по контурам обсчета сближаются. Во втором случае граница между зонами удаляется от гранитов и различия между средними величинами концентраций для внутреннего и внешнего экзоконтакта, а также между величинами дисперсии становятся более контрастными.

Общая тенденция перераспределения рудной микропримеси при нарастании контактового метаморфизма заключается в снижении среднего содержания и выравнивании рядовых значений концентраций. На интегральных кривых это иллюстрируется их смещением по медиане влево и уменьшением наклона (приближением линейного отрезка кривой распределения к вертикали). Поскольку фоновые значения концентраций урана за пределами контактового воздействия интрузий в углеродисто-кремнистых сланцах меняются в небольших пределах, около $(7—8) \cdot 10^{-4}\%$, есть основания полагать, что в зоне внешнего экзоконтакта осаждается уран, мобилизованный во внутренней зоне. Такое

переотложение носит локальный характер: перемещенный уран тяготеет к ослабленным зонам в шарнирах складок, к послойным нарушениям и т. п., что выражается в резком возрастании величин дисперсии концентраций. Для зон повышенной проницаемости в области внешнего экзоконтакта обычны скопления битумов и карбонатов, миграционно способные формы которых могли переносить рудную примесь.

Иной тип перераспределения микроэлементов в углеродисто-кремнистых сланцах наблюдался в условиях, когда гранитоидный магматизм не проявился на стадии орогенеза. Второй район исследования находится в пределах каледонско-герцинской складчатой области. В соответствии с представлениями В. И. Кнауфа и Г. С. Поршнякова, область развития изучаемой кремнисто-сланцевой формации входит в состав позднекаледонской складчатой зоны. Внедрение интрузивных тел здесь было связано с рифеем (в кристаллическом фундаменте) и в меньшей степени с поздним палеозоем (герцинский цикл).

Углеродистое вещество, определяющее металлогеническую специфику района, содержится в кремнисто-карбонатной и вулканогенно-кремнистой формациях кембрия — нижнего ордовика [2]. Эти отложения, залегающие на пестроцветных сланцах и метаморфизованных корах выветривания позднего рифея, перекрываются многокилометровыми по мощности нижне-среднепалеозойскими песчано-сланцевыми флишоидными и флишоидно-молассовыми (иногда с андезитами и базальтами) образованиями, которые нередко замещаются кремнисто-терригенными породами. В герцин-

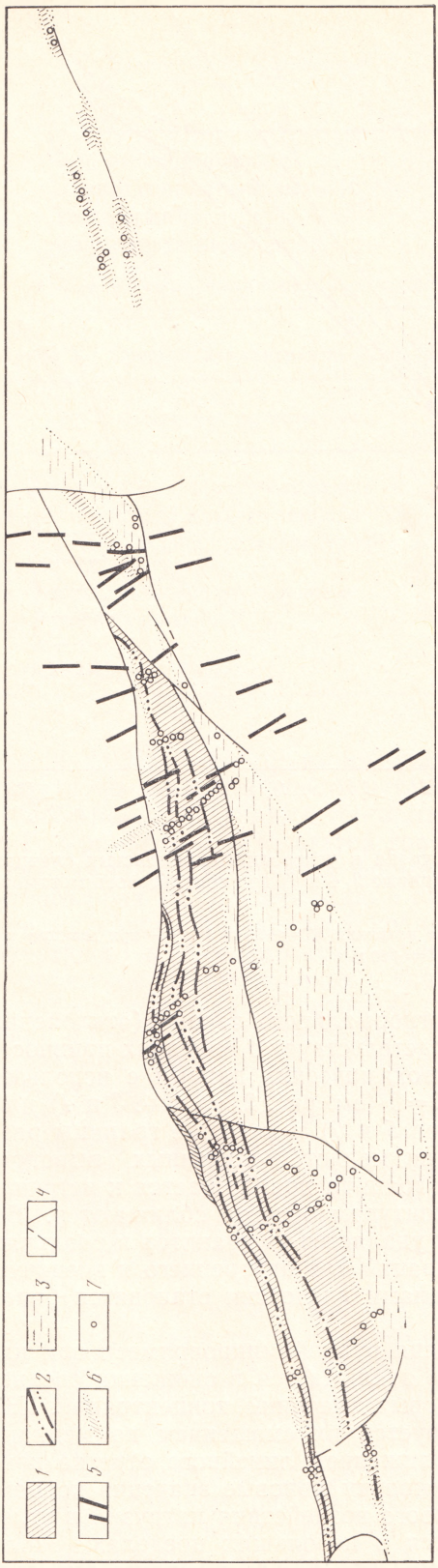


Рис. 3. Схема геологического строения второго района исследования

1 — углеродисто-кремнистые сланцы и чередующиеся с ними породы кембрийской системы; *2* — горизонты углей и углисто-глинистых сланцев, зоны продольных нарушений в них; *3* — углеродисто-кремнистые сланцы и чередующиеся с ними породы нижнего ордовика; *4* — разломы и надвиги; *5* — дайки основных пород (габбро-диабазов, диоритовых порфиритов); *6* — малые интрузии роговообманковых диоритов; *7* — участки опробования

скую эпоху наряду с продольными структурами «тянь-шаньского» простирания в Средней Азии огромное значение приобрели поперечные субмеридиональные разломы [9]. Проявления средне-позднепалеозойского магматизма, представленные дайками и штоками пород основного и среднего состава (габбро-диабазами, роговообманковыми диоритами, диоритовыми порфиритами), тяготеют как к продольным нарушениям, так и к скрытому трансзональному поперечному разлому (рис. 3). Магматические породы над этим разломом образуют дайковый пояс, рассекающий вкрест простирания нижнепалеозойские образования и подчиненный ступенчатой (блоковой) поверхности допалеозойского фундамента. Ширина дайкового пояса на участке пересечения толщи углеродисто-кремнистых сланцев составляет 6—7 км.

В отличие от случая, рассмотренного выше, тепловым воздействием маломощных даек габбро-диабазов и диоритовых порфиритов можно пренебречь: оторочки приконтактового ороговикования и фенитизации около них невелики (десятки сантиметров — первые метры). Тем не менее в многокилометровой по ширине зоне поперечного разлома отмечается интенсивное перераспределение микроколичеств хрома, ванадия и урана, что фиксируется значительным возрастанием дисперсий концентраций этих микроэлементов при относительном постоянстве средних величин концентраций для отдельных районов. Интегральные кривые (рис. 4) указывают на более высокую ураноносность нижнего стратиграфического интервала по сравнению с верхним.

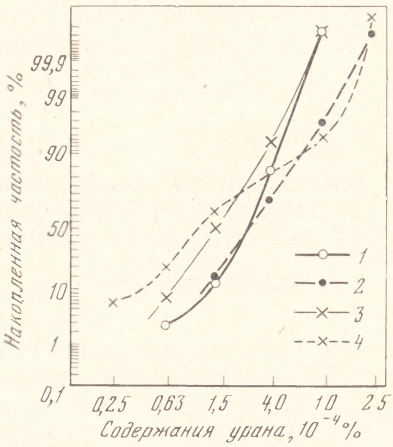


Рис. 4. Интегральные кривые распределения урана в углеродисто-кремнистых сланцах позднерифейского (кривые *1*, *2*) и раннепалеозойского (кривые *3*, *4*) интервалов разреза

1 и *3* — для сечений опробования вне зоны дайкового пояса; *2* и *4* — для сечений внутри дайкового пояса

Геохимическая связь рудных микропримесей с углеродистым веществом пород объясняется склонностью перечисленных элементов к реакциям гидролиза, окисления — восстановления и их способностью образовывать металлоорганические комплексы[1]. Все это создает предпосылки для реализации одного из двух механизмов перераспределения микропримеси в метаморфических процессах [8], а именно переноса вместе с органическим веществом. Мобилизация органического вещества и, следовательно, связанных с ним микроэлементов может происходить под воздействием глубинных флюидов, в пользу чего свидетельствует, например, привнос бора в сланцы, залегающие в зоне влияния скрытого поперечного разлома (табл. 2).

Как видно из табл. 2, содержание бора в толще углеродисто-кремнистых сланцев отличается значительной вариабельностью, возрастающей в зоне влияния скрытого поперечного нарушения. Средние концентрации бора в дайковом поясе увеличиваются в 7—9 раз, что говорит о значительных масштабах его поступления. При этом летучие компоненты мигрировали, скорее всего, со значительных глубин, так как для гранито-гнейсов фундамента, подстилающих палеозой, бор не типичен. В этой же зоне дайкового пояса отмечается также увеличение числа карбонатных прожилков. Однако углекислота в отличие от бора не может служить признаком глубинного происхождения флюидов, поскольку

[1] Известная для урана и ванадия транспортирующая роль порфиринов, асфальтенов (имеющих карбоксильные группы) и гуминовых кислот [5, 7, 10], вероятно, может быть распространена и на хром, мало изученный в процессах перераспределения.

рядом с углеродисто-кремнистыми сланцами залегают карбонатные сланцы и известняки раннего палеозоя.

Рассмотренные примеры позволяют говорить о весьма существенной роли, которую играют два фактора мобилизации и перераспределения рудной микропримеси в углеродисто-кремнистых сланцах. Первый фактор — контактовый метаморфизм, когда под воздействием выделяемого интрузией тепла происходит разрушение и окисление ОВ сланцев и высвобождение микроэлементов. Образующиеся вода и углекислота могут способствовать выносу этих микроэлементов за пределы зоны высокого нагрева. Второй фактор — воздействие на вещество сланцев флюидов (в частности, минерализаторов глубинного происхождения) в зонах крупных тектонических нарушений. При этом имеет место значительное перераспределение микроэлементов в пределах этих зон, связанное с миграцией возникших мобильных органических субстанций, а также с водно-углекислыми растворами.

ABSTRACT

FACTORS OF ORE TRACE ELEMENTS MOBILIZATION AND REDISTRIBUTION IN CARBONACEOUS CHERTY SCHISTS OF THE VENDAN-EARLY PALEOZOIC

N. P. YERMOLAYEV

This paper discusses the influence of the thermal front of granite intrusions and fluids from plutonic fractionation zones on carbon matter and dispersed trace elements in schists. An estimation is made of the magnitude of redistribution of trace elements in the carbonaceous-cherty schists.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абдуллаев Р. Н., Ахмеджанов М. А., Борисов О. М., Поспелов А. Г.* О находке онколитов в докембрии Северного Нуратау.— Узб. геол. журн., 1972, № 1, с. 111.
2. *Адышев М. М., Калмурзаев К. Е., Шабалин В. В.* Молибдено-ванадиевая рудоносность углисто-кремнисто-сланцевой формации нижнего палеозоя Срединного Тянь-Шаня.— В кн.: Металлогения Тянь-Шаня. Фрунзе: Илим, 1968, с. 151—161.
3. *Белевцев Я. Н.* Проблемы метаморфического рудообразования в докембрии.— В кн.: Проблемы генезиса руд. М.: Недра, 1964, с. 201—207.
4. *Бельков И. В.* Кианитовые сланцы свиты кейв. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 321 с.
5. *Бергер И. А., Дьюл М.* Органическая геохимия урана.— В кн.: Геология атомных сырьевых материалов. М.: Госгеолтехиздат, 1956, с. 95—105.
6. *Волочкович К. Л., Гаврилин Р. Д., Ифантопуло Т. Н.* Типы палеозойских структур Южного Тянь-Шаня, их магматизм и металлогеническая характеристика. М.: Наука, 1973. 128 с.
7. *Дроздова Т. В., Чиненов В. А.* Порфириновые структуры в современных и древних отложениях.— В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М.: Наука, 1974, с. 111—121.
8. *Ермолаев Н. П.* Два типа миграции рудных элементов при регрессивном метаморфизме терригенных пород докембрия.— В кн.: Литология и геохимия раннего докембрия. Апатиты: Кольск. фил. АН СССР, 1977, с. 118—123.
9. *Кнауф В. И.* Тектоника Северной Киргизии.— Геотектоника, 1966, № 5, с. 48—57.
10. *Манская С. М., Дроздова Т. В., Емельянова М. П.* Связывание урана гуминовыми кислотами и меланоидинами.— Геохимия, 1966, № 4, с. 10—23.
11. *Перчук Л. Л.* Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973. 318 с.
12. *Развозжаева Э. А.* Органическое вещество и летучие компоненты горных пород в процессе прогрессивного метаморфизма (на примере Патомского нагорья): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Фил. Ин-та геохимии АН СССР, 1973. 28 с.
13. *Тугаринов А. И.* О причинах формирования рудных провинций.— В кн.: Химия земной коры. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 153—177.
14. *Хорева Б. Я., Искандерова А. Д., Чухонин А. П.* О возрасте древнейших карбонатных пород Южного Алтая и Центральных Кызылкумов по данным свинцово-изохронного метода.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1971, № 11, с. 3—8.
15. *Ermolaev N. P.* Progressive metamorphism and ultrametamorphism of rocks as probable sources of substance in epigenetic processes.— In: Problems of hydrothermal ore deposition. Stuttgart: Intern. Union Geol. Sci. A. 1970, N-2, p. 38—41.

УДК 551.311.231

РОЛЬ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОЦЕССЕ НАКОПЛЕНИЯ МЕДИ В МОРСКИХ ОСАДКАХ

Г. П. БОНДАРЕНКО, В. В. ЕРМИЛОВ, Г. О. НЕЧИПОРЕНКО

Органическое вещество (ОВ) является важным геохимическим фактором в процессе образования осадочных пород и руд. Его роль в настоящее время общепризнанна, но наши знания о химической сущности процессов, происходящих с участием ОВ, еще весьма неполны. В последнее время исследователи ОВ не ограничиваются определением содержания органического углерода в различных геологических объектах. В них анализируют многие индивидуальные соединения: углеводы, белки, гуминовые кислоты и т. д. Каждая группа этих соединений играет определенную роль в геохимических процессах, выяснить которую трудно, но необходимо.

Среди органических соединений особую группу составляют гумусовые кислоты (гуминовые — ГК и фульвокислоты — ФК) — высокомолекулярные циклические соединения. ГК широко распространены в природных объектах. Они являются составной частью ОВ в почвах, торфах, углях, в современных и древних морских и пресноводных отложениях. Среднее их содержание в ОВ почв — 20—35%, торфов — 5—60%, пресноводных сапропелей — до 40%; в илах соленых бассейнов их количество изменяется от 2 до 55%. Значительные количества ГК обнаруживаются и в ОВ осадочных пород (среднее содержание 32% для глинистых и 40,3% для песчано-алевролитовых разностей). Особенно велико их содержание (до 40%) в ОВ отложений палеоген-неогенового и четвертичного возраста. Таким образом, в балансе ОВ их содержание может колебаться от 2 до 60% [2, 7, 8]. Приблизительно 60—80% органических соединений в пресных водах составляют вещества собственно гумусовой природы [4]. В морях и океанах [14] 90% общего количества растворенного органического углерода составляют щелочнорастворимые вещества.

Интерес, который вызывают у исследователей гуминовые кислоты, объясняется не только их широким распространением и высоким содержанием в природных объектах. Высокая устойчивость этих компонентов к биохимическому окислению и утилизации бактериями, способность образовывать координационные связи с металлами и поверхностно-активные свойства молекул являются предпосылкой для миграции элементов в форме органических комплексов. Обнаружение способности гуминовых кислот к образованию устойчивых органических миграционных форм с рядом элементов (в том числе с медью и кальцием) вносит существенные изменения в представления о процессах их переноса. Диапазон кислотно-щелочных условий, обеспечивающих миграцию металлов в форме комплексных соединений с гуминовыми кислотами, является более широким, а сами механизмы накопления в осадках в этом случае характеризуются иными параметрами [1]. Эти геохимические особенности поведения элементов при миграции в водной среде отличаются от тех, которые выводятся на основе диаграмм Eh—pH и термодинамики неорганических равновесий, что необходимо учитывать при решении вопросов генетической минералогии и формирования гипергенных месторождений. Отсюда возникает необходимость экспериментального изучения поведения комплексов металлов с органическими соединениями в различных средах.

Предыдущими экспериментальными работами [5] были выяснены закономерности миграции и осаждения медьгуминовых комплексов в пресных и морских водах при невысокой карбонатности растворов. При-

родным условиям накопления меди в аридном климате в морских бассейнах соответствует более сложная система, включающая, кроме высокомолекулярных органических кислот, также и карбонаты природных вод. Считается, что именно процессы карбонатообразования способствуют осаждению меди и образованию ее седиментационных концентраций. На это указывает приуроченность рудной минерализации к горизонтам карбонатсодержащих пород. Многокомпонентность таких сложных систем в сочетании с условиями существования карбонатного равновесия в морской воде, а кроме того, одновременное образование органическим веществом комплексов с медью и кальцием при наличии процессов гидролитического осаждения металлов все же затрудняют анализ геохимического поведения меди и условий ее накопления.

Роль карбонатной системы в извлечении меди из морских вод до сих пор исследована недостаточно. Еще более ограниченны данные о значении биохимического фактора в этом процессе. К настоящему времени имеются лишь отрывочные сведения о влиянии некоторых низкомолекулярных кислот на распределение меди между раствором и карбонатными осадками [13]. Во многом неясен механизм взаимодействия карбонатов кальция с ОВ и не изучены формы вхождения меди в карбонатные осадки. Малоисследованным остается вопрос о влиянии природных высокомолекулярных гуминовых кислот на осаждение карбонатов кальция и соосаждение с ними меди.

В данной статье обобщены результаты серий экспериментов, проводившихся в целях выяснения следующих вопросов:

1) при каких физико-химических условиях происходит осаждение меди и соосаждение ее с выпадающими карбонатами в системе с ГК?

2) как влияют на этот процесс ГК?

3) в какой форме происходит осаждение и накопление меди в морских осадках в этих системах?

Методика исследований. Для опытов использовались растворы, содержащие подвижные комплексы меди с ГК (исходная концентрация меди 50,0 мг/л). ГК имели концентрацию 0,01%. Получение и очистка ГК (и их комплексов), а также их характеристика подробно описаны нами в более ранней работе [5]. Опыты были поставлены с использованием морской воды нормальной солености. Исходные величины pH растворов изменялись от 6,95 (область, близкая к начальному pH выпадения осадка карбоната кальция) до 8,80 (область pH, с которой связано значительное осаждение карбоната кальция). Исходные величины pH растворов регулировались медленным (в течение 5 час) прибавлением 0,2 н. раствора $NaHCO_3$. В зависимости от количества добавленного $NaHCO_3$ концентрация HCO_3^- в растворах менялась от $3{,}45 \cdot 10^{-3}$ до $11{,}4 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Схема опытов следующая: в сосуды помещались по 1500 мл искусственной морской воды, приготовленной по рецепту С. В. Бруевича [3], и растворы медьгуминовых комплексов. Общий объем смешиваемых растворов составлял 2 л. С помощью серной кислоты регулировали pH раствора, доводили его до 6,9—7,2. Область pH, в которой происходило осаждение кальция в значительных количествах, создавалась добавлением реагента-осадителя (0,2 н. раствора бикарбоната натрия) без введения в систему серной кислоты. Соотношение масс реагентов $CaCl_2 : NaHCO_3$ изменяли в широких пределах (1 : 0 = 1 : 19). Реагент-осадитель вводился в систему последним. После сливания растворов систему оставляли без последующего перемешивания. Опыты проводились при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ$ С) и атмосферном давлении. Системы выдерживались в течение длительного времени (330 суток), до достижения относительного равновесия, с периодическим определением pH и Eh растворов, концентрации меди и растворенных карбонатов. Так же периодически исследовались твердые фазы в целях выяснения кинетики процессов кристаллизации и других возможных превращений в осадке. Снимки осажденных частиц на электронно-зондовом микроанализаторе «Микроскан-5» были получены при таких режимах:

рабочее напряжение $V=30$ кВ; ток электронного зонда $i=3\cdot10^{-8}$ А. Образцы для съемки готовились следующим образом: отдельные зерна заливались эпоксидной смолой с углеродным наполнителем (сажей). Затем изготовлялся шлиф, причем таким образом, чтобы зерна были вскрыты наполовину. Образцы покрывались углеродной пленкой толщиной 400—500 А. Пленка наносилась термическим испарением в высоком вакууме.

Микрофотографии на растровом электронном микроскопе «Стереоскан С4-10» были получены в режиме: ускоряющее напряжение $V=30$ кВ и ток электронного зонда (i) порядка 10^{-11} А. Для съемки готовились сколы через середину зерна моногидрокальцита. Сколы закреплялись на плоской поверхности эпоксидной смолой так, чтобы плоскость скола была ориентирована параллельно плоскости кюветы. Образцы покрывались при прямом напылении углеродной пленкой и оттенялись золотом. Для выявления характера вхождения гуминовой кислоты в сферолит сколы были протравлены 0,25%-ным раствором HCl в течение одной — трех минут. Глубина протравливания зависит от времени обработки зерна. Соляная кислота была выбрана потому, что она растворяет карбонаты кальция, но не действует на гуматную оболочку.

Результаты исследования. Образование устойчивых комплексов меди с гуминовыми кислотами во многом определяет миграцию и накопление меди в морских осадках. Характер образующихся комплексов — растворимые или нерастворимые — зависит от химического состава и pH среды. В морской воде нормальной солености при невысокой карбонатности растворов ($10^{-2,61}$ моль/л) и значениях pH от 5,0 до 10,0 устойчивость растворимых комплексов снижается в силу ряда причин, и прежде всего из-за коагулирующего действия некоторых катионов и анионов [1]. В присутствии ионов с большим радиусом заряд гуминовых гидрофильных макромолекул уменьшается, что приводит к потере воды из водной оболочки, окружающей макромолекулу. В результате макромолекула приобретает свойства гидрофобного золя, который легко коагулирует согласно правилу Шульца — Гарди. Для одно- и двухвалентных ионов коагулирующая сила увеличивается в следующем ряду: $Li<Na<K$; $Mg<Ca$. Среди анионов наиболее эффективными осадителями гуминовых кислот являются сульфаты, затем нитраты, хлориды и в наименьшей степени карбонаты [15]. Однако, как показали наши исследования, добавление в морскую воду больших количеств $NaHCO_3$ уменьшает коагулирующее действие ионов морской воды. Вероятно, это связано с увеличением степени дисперсности частиц (мицелл) ГК (и их комплексов с медью) под влиянием больших количеств натрия, в результате чего уменьшается молекулярный вес частиц и константа их седиментации [12]. Агрегативная устойчивость такой системы возрастает.

Серия опытов на фоне морской воды нормальной солености, при введении разных концентраций HCO_3^-, была проведена в интервалах исходных значений pH от 6,95 до 8,80 и Eh от 487 до 336 мВ (табл. 1). Растворы, содержащие медьгуминовые комплексы, вводились в морскую воду, а затем величину pH доводили до заданного значения добавлением 0,2 н. $NaHCO_3$. В течение нескольких дней после начала постановки опытов часть гуминовых кислот агрегировала и оседала на дно колбы. Однако полного выпадения гуминовых кислот в осадок не наблюдалось ни в одном опыте и после 330 суток выдержки. Образование труднорастворимых органических осадков предшествовало осаждению карбонатов кальция. Исходные слабокислые и щелочные величины pH растворов устанавливались с течением времени в пределах 8,10—9,15 вследствие возрастающей буферности морской воды. Величины окислительно-восстановительных потенциалов жидких фаз также изменялись: наблюдалась тенденция к выравниванию Eh растворов всех опытов. На рис. 1 представлена зависимость концентрации меди в растворе от исходных величин pH и исходной концентрации HCO_3^-. Как видно из графика,

Таблица 1. Результаты анализа жидких фаз в опытах 619—625

№ опыта	HCO_3^-/CO_3^- в пересчете на HCO_3^-, г-ион/л	Время выдерживания, сутки	pH	Eh, мв	Cu^{2+}		Ca^{2+}		Mg^{2+}	
					мг/л	г-ион/л	мг/л	г-ион/л	г/л	г-ион/л
619	$3{,}45\cdot10^{-3}$	0	6,95	487	50,00	$7{,}87\cdot10^{-4}$	248,5	$0{,}6\cdot10^{-2}$	1,29	$5{,}20\cdot10^{-2}$
		30	8,22	396	0,42	$6{,}56\cdot10^{-6}$	Без изменений			
		60	8,10	401	0,55	$8{,}60\cdot10^{-6}$	То же			
		120	8,10	410	0,48	$7{,}50\cdot10^{-6}$	»			
		180	8,10	410	0,48	$7{,}50\cdot10^{-6}$	»			
		330	8,10	410	0,48	$7{,}50\cdot10^{-6}$	230,0	$0{,}58\cdot10^{-2}$	1,29	$5{,}20\cdot10^{-2}$
620	$4{,}44\cdot10^{-3}$	0	7,20	466	50,00	$7{,}87\cdot10^{-4}$	248,5	$0{,}6\cdot10^{-2}$	1,29	$5{,}20\cdot10^{-2}$
		30	8,35	360	0,66	$8{,}12\cdot10^{-6}$	Без изменений			
		60	8,25	417	0,66	$8{,}12\cdot10^{-6}$	То же			
		120	8,25	417	0,66	$8{,}12\cdot10^{-6}$	»			
		180	8,12	411	0,66	$8{,}12\cdot10^{-6}$	»			
		330	8,12	411	0,66	$8{,}12\cdot10^{-6}$	230,0	$0{,}58\cdot10^{-2}$	1,29	$5{,}20\cdot10^{-2}$
621	$7{,}74\cdot10^{-3}$	0	7,83	416	50,00	$7{,}87\cdot10^{-4}$	248,5	$0{,}6\cdot10^{-2}$	1,29	$5{,}20\cdot10^{-2}$
		30	8,50	393	1,32	$2{,}06\cdot10^{-5}$	Без изменений			
		60	8,44	416	1,00	$1{,}56\cdot10^{-5}$	То же			
		120	8,36	410	0,90	$1{,}48\cdot10^{-5}$	»			
		180	8,30	411	0,85	$1{,}32\cdot10^{-5}$	»			
		330	8,30	410	0,85	$1{,}32\cdot10^{-5}$	195,2	$0{,}5\cdot10^{-2}$	1,29	$5{,}20\cdot10^{-2}$
622	$1{,}38\cdot10^{-2}$	0	8,15	406	50,00	$7{,}87\cdot10^{-4}$	248,5	$0{,}6\cdot10^{-2}$	1,29	$5{,}20\cdot10^{-2}$
		30	8,60	387	1,70	$2{,}66\cdot10^{-5}$	Без изменений			
		60	8,50	411	1,20	$1{,}87\cdot10^{-5}$	То же			
		120	8,50	411	1,00	$1{,}56\cdot10^{-5}$	»			
		180	8,40	405	1,00	$1{,}56\cdot10^{-5}$	»			
		330	8,40	402	1,00	$1{,}56\cdot10^{-5}$	105,1	$0{,}26\cdot10^{-2}$	1,29	$5{,}20\cdot10^{-2}$
623	$1{,}84\cdot10^{-2}$	0	8,65	361	50,00	$7{,}87\cdot10^{-4}$	248,5	$0{,}6\cdot10^{-2}$	1,29	$5{,}20\cdot10^{-2}$
		30	8,75	386	2,20	$3{,}43\cdot10^{-5}$				
		60	8,70	413	1,70	$2{,}65\cdot10^{-5}$				
		120	8,70	413	1,55	$2{,}40\cdot10^{-5}$				
		180	8,70	406	1,55	$2{,}40\cdot10^{-5}$				
		330	8,70	402	1,55	$2{,}40\cdot10^{-5}$	55,0	$0{,}1\cdot10^{-2}$	1,12	$4{,}8\cdot10^{-2}$
624	$4{,}94\cdot10^{-2}$	0	8,80	353	50,00	$7{,}87\cdot10^{-4}$	248,5	$0{,}6\cdot10^{-2}$	1,29	$5{,}20\cdot10^{-2}$
		30	8,95	354	7,60	$1{,}18\cdot10^{-4}$				
		60	9,06	406	6,00	$9{,}37\cdot10^{-5}$				
		120	9,12	390	4,60	$6{,}85\cdot10^{-5}$				
		180	9,08	386	4,20	$6{,}56\cdot10^{-5}$				
		330	9,08	385	4,20	$6{,}56\cdot10^{-5}$	30,0	$0{,}8\cdot10^{-3}$	1,09	$4{,}50\cdot10^{-2}$
625	$11{,}4\cdot10^{-2}$	0	8,80	336	50,00	$7{,}87\cdot10^{-4}$	248,5	$0{,}6\cdot10^{-2}$	1,29	$5{,}20\cdot10^{-2}$
		30	9,20	336	20,00	$3{,}13\cdot10^{-4}$				
		60	9,20	356	20,00	$3{,}13\cdot10^{-4}$				
		120	9,24	385	13,6	$2{,}2\cdot10^{-4}$				
		180	9,15	375	11,7	$1{,}96\cdot10^{-4}$				
		330	9,15	375	11,7	$1{,}96\cdot10^{-4}$	21,0	$0{,}7\cdot10^{-3}$	0,47	$2{,}0\cdot10^{-3}$

Примечание. Система: медьгуминовые комплексы—H_2SO_4 ($NaHCO_3$)—морская вода нормальной солености.

наибольшее количество меди (99% исходного содержания) переходит в осадок в опытах, проведенных в слабокислой, нейтральной и слабощелочной средах при небольших добавках HCO_3^- ($3{,}45\cdot10^{-3}$—$8{,}8\times10^{-3}$ моль/л), наименьшее (84—75% исходного содержания) — в сильнощелочных средах со значительными добавками HCO_3^- ($4{,}93\cdot10^{-2}$—$11{,}4\cdot10^{-2}$ моль/л). Отсутствие резкого падения остаточных концентраций

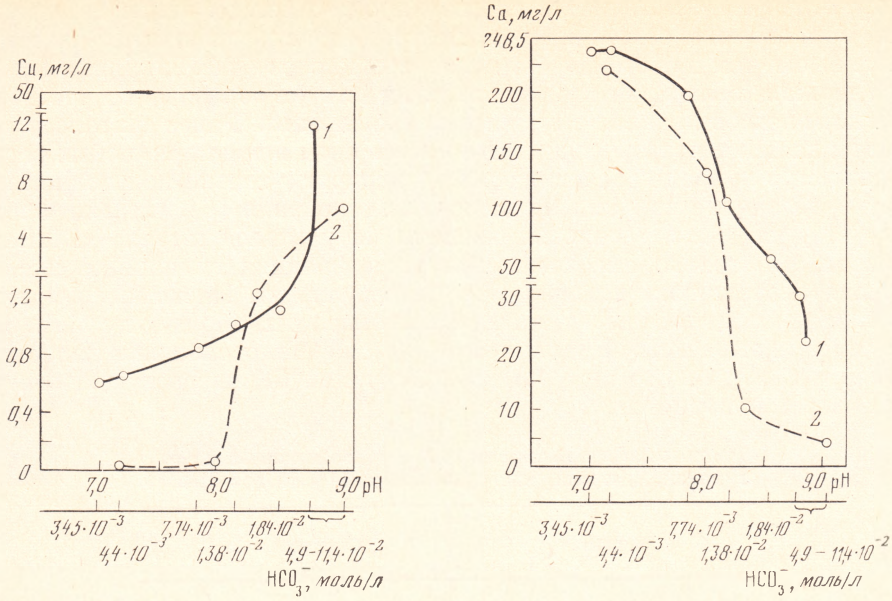


Рис. 1. Влияние эффекта комплексообразования меди с гуминовыми кислотами на осаждение меди в морской воде нормальной солености

1 — система медьгуминовые комплексы — $H_2SO_4(NaHCO_3)$ — морская вода нормальной солености; *2* — система $CuSO_4$ — $H_2SO_4(NaHCO_3)$ — морская вода нормальной солености

Рис. 2. Кривые осаждения кальция из морской воды нормальной солености

Условные обозначения см. на рис. 1

меди в этих опытах, несмотря на образование большого количества карбоната кальция в осадке, можно объяснить тем, что медь находится в растворе в виде комплексных анионов. В проведенных опытах медь могла входить в состав растворимых медьгуминовых комплексов. Высокая устойчивость последних связана, вероятно, с пептизацией гуминовых кислот под влиянием больших количеств натрия.

В отличие от опытов, поставленных без гуминовых кислот, присутствие сильного комплексообразователя ингибирует процесс осаждения и соосаждения меди с выпадающими карбонатами (см. рис. 1, кривые *1* и *2*) во всем рассматриваемом интервале исходных значений pH.

Минералогическое исследование осадков показало, что состав их также отличается от состава осадков, полученных в системах без гуминовых кислот. В последних медь выпадала в форме атакамита $Cu_4(OH)_6Cl_2$, и только в сильнощелочных средах часть ее соосаждалась с выпадающими карбонатами. В осадках, полученных в аналогичных опытах на фоне морской воды, но с исходными растворами, содержащими медьгуминовые комплексы, медный минерал отсутствовал. Медь осаждалась в виде труднорастворимых гуматов (табл. 2), а часть ее соосаждалась с моногидрокальцитом. В нейтральных и слабощелочных средах, при небольшом пересыщении по карбонату, 98% всего количества меди, перешедшей в осадок, связывается гуминовыми кислотами в труднорастворимый комплекс. В сильнощелочных средах с высокими добавками HCO_3^- (опыты 624 и 625) большая часть меди, перешедшей в осадок, (90%), соосаждалась с моногидрокальцитом.

Количественный эффект соосаждения меди с моногидрокальцитами определяется количеством выпавшего карбоната и тем, в какой форме он осаждается (кристаллы или сферолиты). Присутствие органических лигандов в карбонатной системе сильно влияет на скорости образования карбонатных осадков. Если в опытах без ГК основная масса кальция переходит в осадок в течение двух недель со дня постановки, то в

присутствии ГК осаждение в среднем продолжается больше двух месяцев. Равновесные остаточные концентрации кальция в этих системах вдвое выше, чем в системах без гуминовых кислот (рис. 2, кривые *1* и *2*).

Удержанию кальция в растворе способствует образование растворимых комплексов кальция с гуминовыми кислотами. Ранее считалось, что гуматы кальция практически плохо растворимы в воде при любых встречающихся в природе значениях pH и мигрируют только при полной или частичной замене кальция на щелочные основания [6]. Однако Фергусон [11], разделяя гуминовые кислоты на ультрафильтрах («Diaflo»), показал, что только высокомолекулярная фракция гуминовых кислот, вступая в реакцию с катионом Ca^{2+}, коагулирует. Низкомолекулярные фракции гуминовых кислот, как и фульвокислоты, образуют с Ca^{2+} растворимые комплексы. Кроме того, торможение осаждения карбоната кальция может быть и результатом адсорбции ГК на растущей поверхности зерен карбонатов.

Таблица 2. Содержание меди в труднорастворимых гуматах, % к воздушно-сухой навеске

№ опыта	Содержание Cu
619	17,5
621	28,5
622	31,7

Стабилизируя карбонатную систему, ГК влияют и на форму карбонатных осадков. Осаждение в течение длительного срока способствует более раннему образованию в осадке метастабильных форм карбонатов кальция — моногидрокальцита. В рассматриваемой системе начало образования моногидрокальцита сдвинуто в более кислую область pH $\sim$ $\sim$7,2; в системе без ГК он начинает выпадать только при pH=8,34. В слабощелочных средах с небольшим пересыщением по карбонату моногидрокальцит выпадает в форме кристаллов тригональной дипирамиды. Кристаллы прозрачны и равномерно окрашены ГК в коричневато-желтый цвет. Химический анализ показывает, что они содержат 0,5% меди и 1,5% $C_{орг}$. Исследование кристаллов на микрозонде показало, что распределение меди по поверхности скола кристалла неравномерно и, возможно, идет по пирамидам роста (рис. 3, *а*, *б*). В сильнощелочных средах, значительно пересыщенных по карбонату, моногидрокальцит выпадает в виде крупных сферолитов правильной, круглой формы диаметром 0,3—0,4 мм (т. е. в 2—4 раза крупнее, чем в системах без ГК). Их внутреннее строение характеризуется концентрической зональностью. Часто центральные зоны более интенсивно окрашены в темный цвет ГК. Под микроскопом хорошо видно чередование зон, обогащенных гуминовыми кислотами (темные), с зонами менее обогащенными (светлые).

Микрофотография одного из типичных сферолитов, из опыта 624 (рис. 4), показывает, что они состоят из ряда сферических слоев радиально ориентированных кристаллов, разъединенных тонкими темно-коричневыми пленками толщиной около 0,1 мкм. Плотно растущие радиальные кристаллы достигают в длину 8 мкм, в ширину — 2 мкм. Прорастания кристаллов между смежными слоями не происходит. Пленки между карбонатными слоями, которые видны на сколе в виде темных концентрических колец, состоят из гуматных оболочек (мембран), располагающихся на концах растущих кристаллов. Гуматные оболочки покрывают также отдельные зерна карбонатов и заполняют промежутки между ними.

Эти выводы подтверждаются при протравливании сколов сферолитов соляной кислотой. Сферолиты обрабатывались 0,25%-ной HCl. На рис. 5—7 представлены микрофотографии сколов сферолитов, снятых

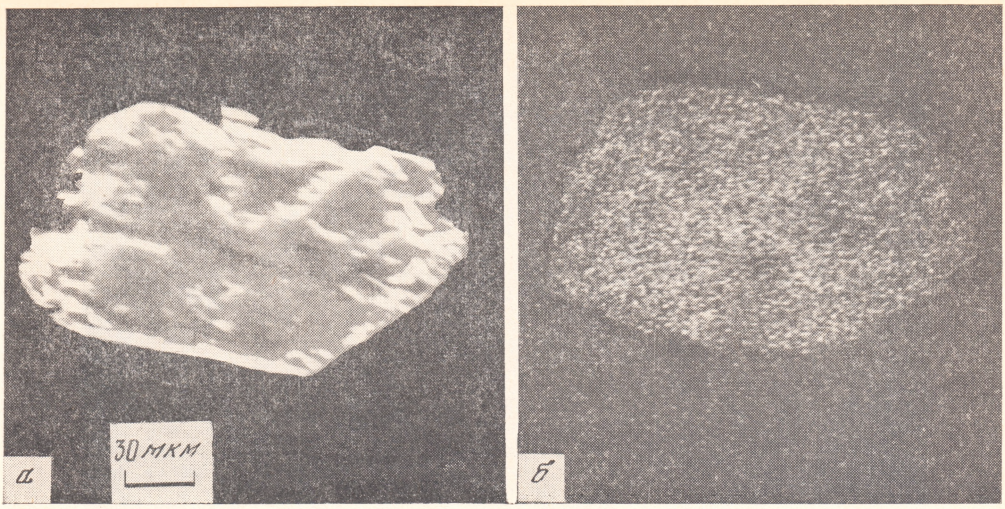


Рис. 3. Поверхность полированного кристалла моногидрокальцита

а — в отраженных электронах; *б* — в рентгеновских лучах $Cu_{K\alpha}$

на растровом электронном микроскопе после минутного (рис. 5, 6) и трехминутного (рис. 7, *а*, *б*) растворения карбонатной фазы. Полное ее растворение происходит в течение 50 мин. На электронных микрофотографиях гуматные мембраны видны в виде светлых опадающих лепестков. Они не только образуют концентрические кольца (см. рис. 6), но и покрывают отдельные кристаллы карбонатов (см. рис. 7, *а*, *б*). Таким образом, для сферолитов моногидрокальцита, полученных в системах с гуминовыми кислотами, гуматные мембраны являются незаменимым строительным компонентом.

Рентгеновский анализ выявил присутствие в сферолитах только одной карбонатной фазы — моногидрокальцита. По данным химического

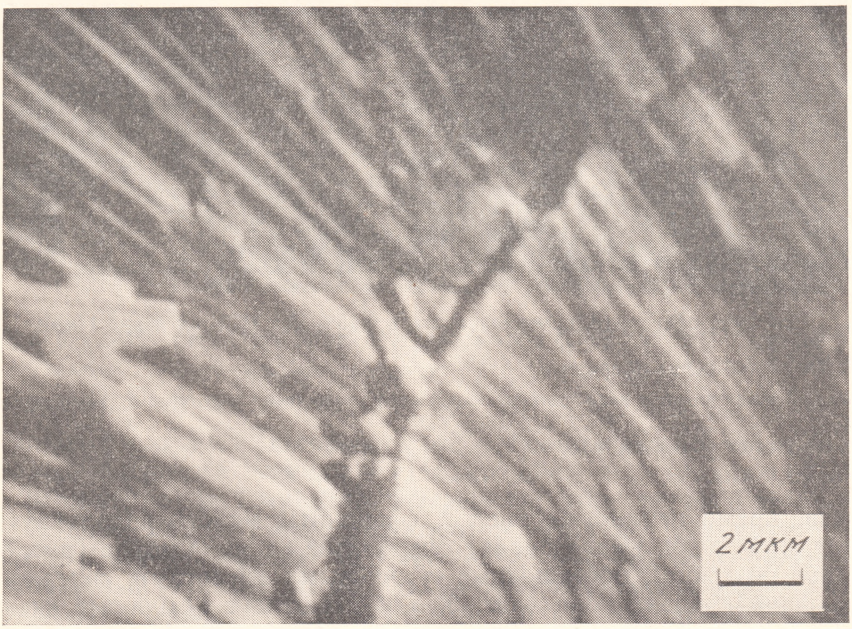


Рис. 4. Скол зерна сферолита во вторичных электронах

Видны чередующиеся слои радиально ориентированных кристаллов карбонатов, разъединенных тонкой гуматной мембраной толщиной 0,1 мкм

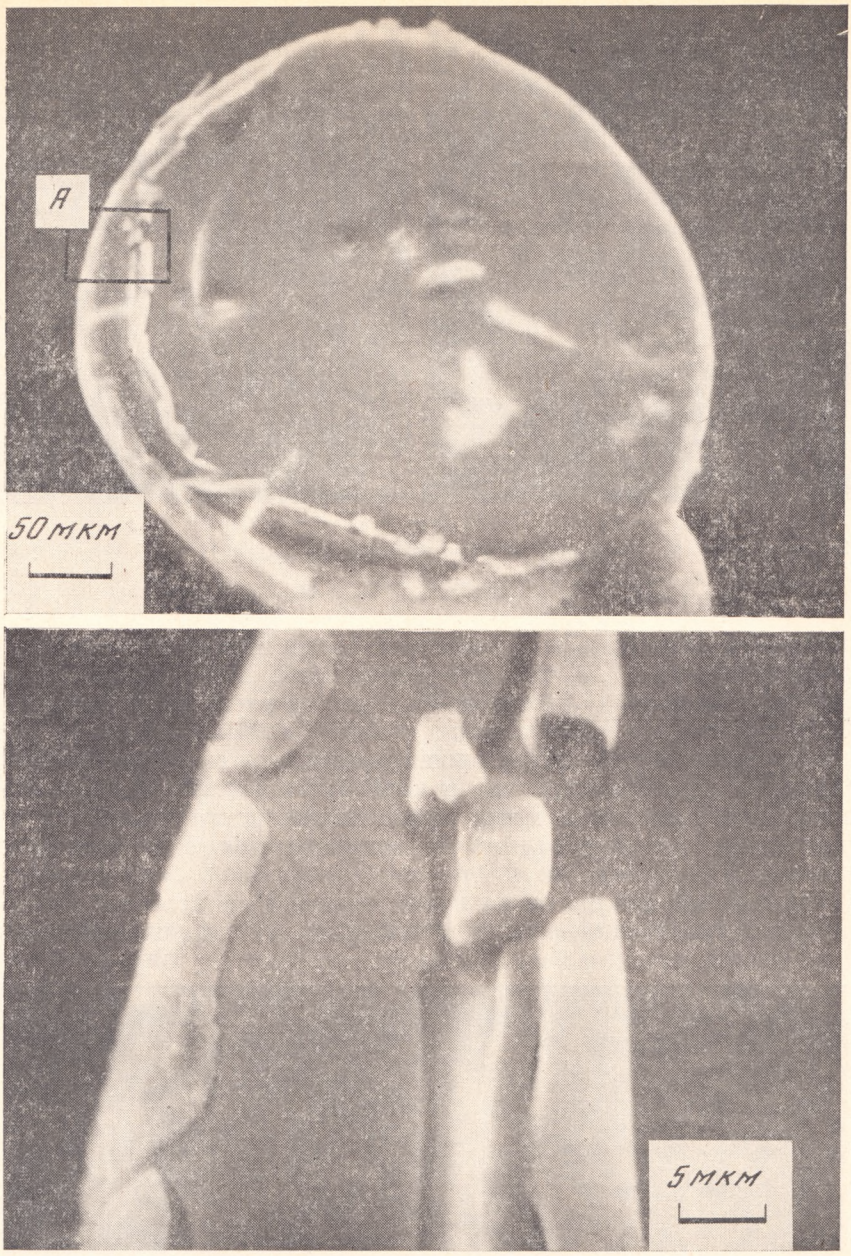


Рис. 5. Скол зерна сферолита, протравленного в 0,25%-ной HCl в течение 1 мин.

Рис. 6. Участок *А* зерна сферолита

Гуматные оболочки видны в виде светлых опадающих лепестков, образующих концентрические кольца

Положение участка см. на рис. 5

анализа, кроме гуминовых кислот, сферолиты моногидрокальцита содержат 3,8% меди. Исследование сферолитов на микрозонде (рис. 8, 9) показало, что зоны, обогащенные гуминовыми кислотами, содержат и наибольший процент меди (рис. 9, *а*, *б*). Так как гуминовые кислоты «заполняют» весь сферолит (см. рис. 7), распределение меди по сечению сферолита (концентрационные кривые) более равномерное, чем в сферолитах, полученных в системах без гуминовых кислот (рис. 10, 11).

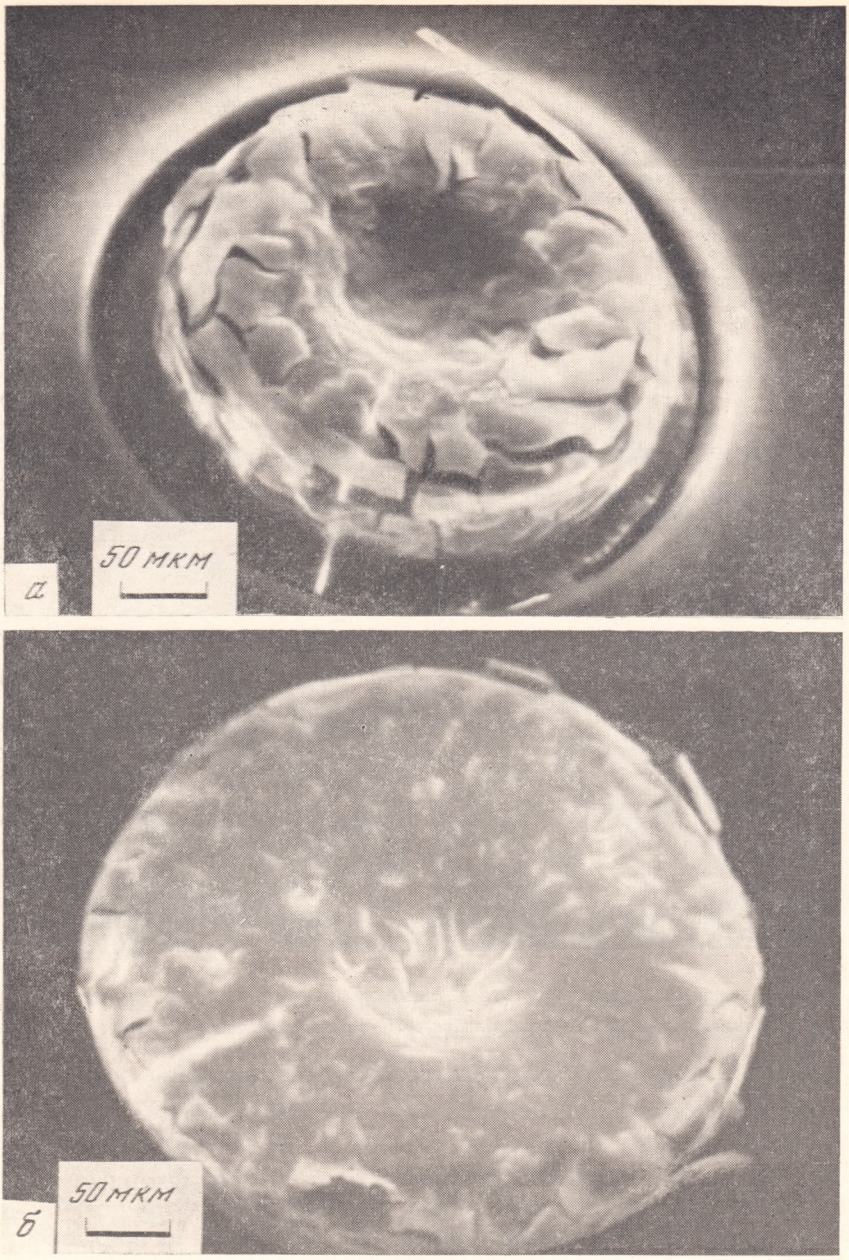


Рис. 7, *а, б*. Сколы зерен сферолитов, протравленных в 0,25%-ной HCl в течение 3 мин. Гуматные мембраны видны в виде белых лепестков

Учитывая высокую способность меди к комплексообразованию с гуминовыми кислотами, можно предположить, что медь входит в сферолиты в форме гуматов. Окончательное решение этого вопроса требует дополнительных исследований. Механизм образования гуматных пленок на поверхности карбонатов пока не совсем ясен. Последние исследования Фергусона [11] свидетельствуют о том, что гуматные оболочки состоят из двух фракций: низкомолекулярной (молекулярный вес 5000—15 000) — 60% и высокомолекулярной (молекулярный вес 15 000—50 000) — 40%. Это позволяет предположить, что образование гуматных пленок на поверхности карбонатов протекает в два этапа, подобно тому как образуются биологические мембраны. Эксперименты Картера, Ми-

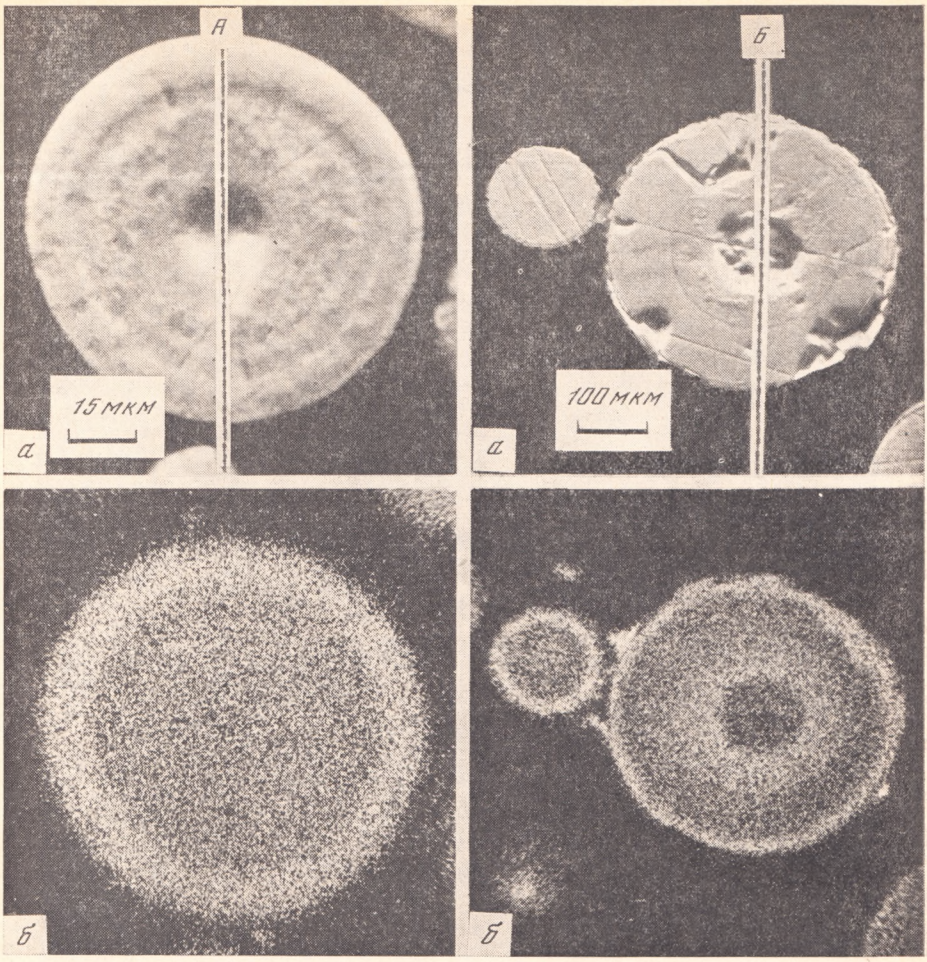


Рис. 8. Полированное зерно сферолита из систем без гуминовых кислот
а — в отраженных электронах (*А* — осевая линия); *б* — в рентгеновских лучах

Рис. 9. Полированное зерно сферолита из систем с гуминовыми кислотами
а — в отраженных электронах (*Б* — осевая линия); *б* — в рентгеновских лучах

терера, Сьюза [9, 10, 16] показали, что низкомолекулярные органические кислоты, имеющие две и более карбоксильные группы, обладают сильным сродством к карбонатам. Вероятно, такая селективность является результатом структурного подобия карбонатных анионов и карбоксильных групп. Молекула ГК содержит три-четыре карбоксильные группы.

Возможно, первоначально происходит закрепление низкомолекулярных растворимых фракций гуминовых кислот в результате взаимодействия их карбоксильных групп, насыщенных кальцием, с определенными местами на поверхности карбонатов (CO_3^{2-}). Поверхность приобретает некоторые свойства гидрофобного коллоида. Для построения прочного пограничного слоя, или мембраны, одних низкомолекулярных кислот оказывается недостаточно. Эту функцию могут выполнять высокомолекулярные гуминовые кислоты, которые в морской воде коагулируют и переходят в осадок. Взаимодействие низкомолекулярной фракции с высокомолекулярной фракцией гуминовых кислот обычно протекает по типу гидрофильно-гидрофобных реакций. Возможно, в этот момент и образуются непрерывные мембраны. Предполагается, что в образовании гуматных мембран важную роль играет кальций (или маг-

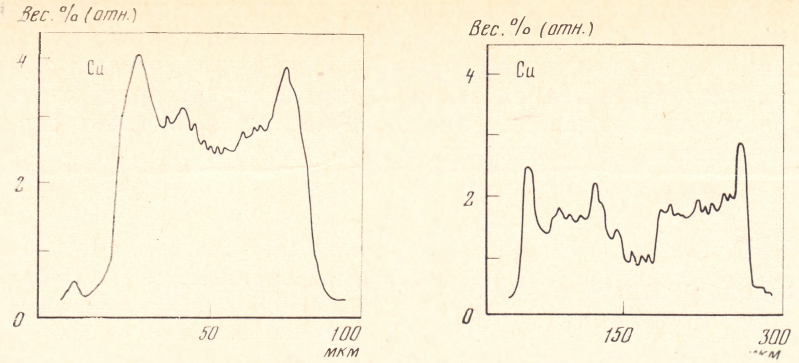


Рис. 10. Концентрационный профиль распределения меди поперек зерна сферолита, изображенного на рис. 8, вдоль линии А

Рис. 11. Концентрационный профиль распределения меди поперек зерна сферолита, изображенного на рис. 9, вдоль линии Б

ний), связывающий функциональные группы соседних молекул. Полученные таким образом мембраны не только разделяют разные по плотности карбонатные слои, но и обеспечивают и регулируют рост карбонатов. Присутствие высокомолекулярных ГК способствует регенерации поверхности, превращая ее из гидрофобной в гидрофильную. Благодаря этому на ней начинает отлагаться новый слой карбонатов. Описанные выше процессы могут повторяться многократно.

Наличие гуминовых кислот в моногидрокальците увеличивает устойчивость метастабильных форм карбонатов в морской воде в диапазоне pH=7,20—8,80. В осадках, полученных в опытах с гуминовыми кислотами (в отличие от систем без гуминовых кислот), не наблюдается признаков замещения и перехода моногидрокальцита во вторичный арагонит.

Кроме моногидрокальцита, в сильнощелочных средах (опыты 624 и 625) осаждаются гидромагнезит $Mg_4(CO_3)_3(OH)_2 3H_2O$ и несквегонит $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Магнезиальные карбонаты появляются в осадках через 100—120 суток со дня постановки опытов. Гидромагнезит представлен мелкими сферолитами (0,03—0,05 мм) белого цвета. Концентрическая зональность в них отсутствует. Показатели преломления соответствуют эталонному гидромагнезиту: $Np \simeq 1{,}524$, $Nq = 1{,}545$. Несквегонит представлен прозрачными бесцветными кристаллами размером 2—5 мм. Благодаря своему облику и низким показателям преломления ($Np = 1{,}42$; $Ng = 1{,}503$) он хорошо диагностируется.

Данные химического анализа показали, что магнезиальные карбонаты, выпавшие в морской воде нормальной солености, не содержат в своем составе меди.

Проведенные исследования позволили установить следующее.

1. Присутствие в морской воде, насыщенной карбонатами, гуминовых кислот оказывает стабилизирующее действие как на карбонатную систему, так и на медь, находящуюся в растворе, задерживая процесс осаждения металла и карбоната кальция. Устойчивость во времени комплексов меди с гуминовыми кислотами в морской воде с различной карбонатной щелочностью экспериментально выявлена впервые.

2. Медь не образует собственных минералов; ее осаждение происходит в форме труднорастворимых гуматов, а часть меди в виде гуматов соосаждается с карбонатом кальция. Распределение меди по сечению сферолита моногидрокальцита точно соответствует распределению зон, обогащенных гуминовыми кислотами. Эти кислоты (а вместе с ними и медь) принимают активное и непосредственное участие в образовании карбонатных осадков. Происходит не просто одновременное выпадение органических соединений и карбонатов, а их взаимодействие.

3. Миграционные свойства элементов и характер минералообразования в сложных минеральных системах зависят не только от значений растворимости образующихся соединений, но и в неменьшей степени от кинетики осаждения элементов, на которую влияет присутствие комплексообразующих гуминовых кислот. Кинетика осаждения определяет и тип формирующегося минерала.

ABSTRACT

THE ROLE OF HUMIC ACIDS ON COPPER ACCUMULATION IN MARINE SEDIMENTS

G. P. BONDARENKO, V. V. YERMILOV, G. O. NECHIPORENKO

The study of carbonate-saturated sea waters established that humic acids act as stabilizers on the carbonate system, as well as on copper, which is an impediment to their precipitation.

The evidence submitted shows that the distinctive traits of mineral-formation in complex mineral systems, depend not only on the solubility factors of the constituents, but also on the kinetics of element solution-precipitation, which is strongly influenced by the presence of complexing humic acids. The type of mineral occurrence is also determined by the kinetics of solution-precipitation. Investigations by scanning electron-microscopy give evidence to the active role and direct participation of humic acids in the formation of carbonaceous sediments.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бондаренко Г. П.* Об устойчивости растворимых комплексных соединений меди с гуминовыми фульвокислотами в различных средах.— Геохимия, 1972, № 8, с. 1012—1023.
2. *Бордовский О. К.* Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. М.: Недра, 1964. 280 с.
3. *Бруевич С. В.* Средний химический состав океанической воды и «нормальная» морская вода по современным данным.— Проблемы Арктики, 1945, № 4, с. 14—37.
4. *Варшал Г. М.* О состоянии минеральных компонентов в поверхностных водах. Проблемы аналитической химии. Т. 5. М.: Наука, 1977, с. 94—107.
5. *Листова Л. П., Бондаренко Г. П.* Осаждение и дифференциация меди, свинца и цинка в условиях зоны осадкообразования. М.: Недра, 1978. 98 с.
6. *Пономарева В. В.* Теория подзолообразовательного процесса. М.: Наука, 1964. 265 с.
7. *Родионова К. Ф.* Изучение органического вещества, рассеянного в осадочных породах. Методы изучения осадочных пород. Т. 2. М.: Гостоптехиздат, 1957, с. 12—29.
8. *Романкевич Е. А.* Органическое вещество в поверхностном слое осадков западной части Тихого океана.— Океанология, 1962, № 5, с. 6—15.
9. *Carter P. W.* Adsorption of amino acid containing organic matter by calcite and quartz.— Geochim. et cosmochim. acta, 1978, vol. 42, p. 1238—1244.
10. *Carter P. W., Mitterer R. M.* Amino acid composition of organic matter associated with carbonate and non-carbonate sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 1978, vol. 42, p. 1231—1238.
11. *Fergusson G., Bubela B., Davies P.* Synthesis and possible mechanism of formation of radial carbonate ooids.— Chem. Geol., 1978, vol. 22, N 4, p. 285—308.
12. *Flaig W., Beutelspacher H.* Research of the humic acid.— In: Isotopes and radi at soil organic matter studies. Vienna, 1968, p. 13—14.
13. *Kitano Y., Tokuyama A., Kanamory N.* Measurement of the distribution coefficient of zinc and copper between carbonate precipitate and solution.— In: The J. of Earth sciences. Nagoya Univ., 1968, vol. 16, N 1, 2, p. 1—196.
14. *Menzel D. W., Ryther G. H.* Distribution and cycling of organic matter in the oceans.— In: Proc. Symp. «Organic matter in natural waters». Univ. Alaska, 1970, N 1, p. 31—54
15. *Ong L. H., Bisque R. E.* Coagulation of humic colloids by metal ions.— Soil Sci., 1968, vol. 106, N 3, p. 1120—1135.
16. *Suess E., Fütterer D.* Aragonitic ooids. Experimental precipitation from seawater in the presence of humic acids.— Sedimentology, 1972, vol. 19, p. 129—139.

УДК 551.311.231

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ (ЛИМОННОЙ) НА ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Е. А. ПАШКОВА

Роль органических лигандов в комплексообразовании металлов в природных водах привлекает внимание многих исследователей. Явление образования металлоорганических комплексов неоднократно использовалось для объяснения различных биологических и геохимических процессов. Однако конкретных исследований в этой области к настоящему времени осуществлено довольно мало. Это связано с трудностями, возникающими при работе с природными объектами из-за крайне низких концентраций взаимодействующих веществ и огромной сложности той физико-химико-биологической системы, какой являются природные воды. В связи с этим для изучения отдельных реакций, протекающих в этой среде, особое значение приобретает проведение модельных экспериментов в достаточно близких к реальным условиях.

Нашей задачей было исследование влияния растворенного органического вещества (ОВ) на поведение меди в сложных процессах, протекающих в морской воде с повышенной карбонатностью, от которых зависит аккумуляция меди в карбонатных осадках.

В качестве органического лиганда была использована лимонная кислота, довольно широко распространенная в природе и способная к образованию устойчивых комплексных соединений меди. Для того чтобы четко выявить действие органической кислоты на процессы, происходящие в морской воде с повышенной концентрацией карбонатных ионов, опыты были поставлены в двух аналогичных системах; одна система содержала растворенную лимонную кислоту (100 мг/л), а в другой лимонная кислота отсутствовала.

Методика исследований. В морскую воду, приготовленную в лабораторных условиях по рецепту Бруевича (соленость 35‰) и содержащую 50 мг/л меди в ионной форме или в составе цитратных комплексов, добавляли по каплям при тщательном перемешивании раствор $NaHCO_3$ (1 н.). Опыты были поставлены в интервале исходных значений pH = =5—9, соответствующих исходной концентрации иона HCO_3^- в морской воде от $2{,}38 \cdot 10^{-3}$ до $1{,}14 \cdot 10^{-1}$ г-ион/л. Растворы выдерживались в течение длительного времени (350 суток) в условиях контакта с кислородом и углекислотой атмосферы при комнатной температуре и атмосферном давлении. Возможное влияние микроорганизмов на моделировавшиеся процессы устранялось путем добавления в растворы небольших количеств тимола. Во время проведения опытов в растворах периодически измерялись pH и Eh, определялась концентрация меди и велось минералогическое исследование образующихся осадков. Концентрация меди определялась дитизоновым методом; в системе с лимонной кислотой органические комплексы меди предварительно разрушались — сначала выпариванием раствора досуха в фарфоровой чашке, а затем обработкой остатка 30%-ной перекисью водорода, концентрированными соляной и азотной кислотами. По истечении 350 суток выдержки растворы были отфильтрованы и в фильтратах определены остаточные концентрации кальция и магния.

Результаты исследований. 1. Система: $CuSO_4$—$NaHCO_3$— морская вода нормальной солености. В отсутствие цитратных ионов обнаруживается отчетливая зависимость между количеством меди, перешедшей в осадок, исходной концентрацией аниона HCO_3^- и соответственно исходными величинами pH растворов (рис. 1, кривая *1*; табл. 1). Из результатов опытов видно, что минимальные остаточные

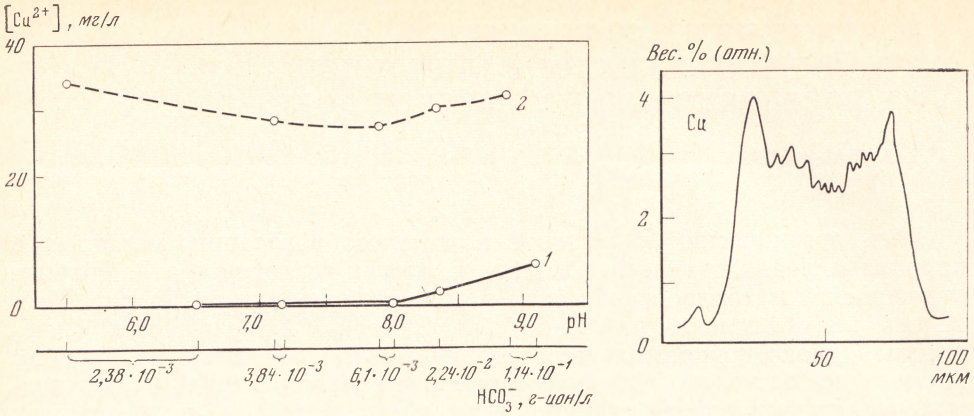


Рис. 1. Осаждение меди в морской воде нормальной солености. Остаточные концентрации в растворе через 350 суток выдержки

1 — система $CuSO_4$ — $NaHCO_3$; *2* — система цитратные комплексы меди — $NaHCO_3(NaOH)$

Рис. 2. Распределение меди в сферолите моногидрокальцита (опыт 244) по данным электронного микрозондирования

концентрации меди (0,015—0,025 мг/л, опыты 240—242) характерны для растворов со сравнительно низкой первоначальной концентрацией HCO_3^-. Медь переходит в осадок в виде своего основного хлорида — минерала атакамита $Cu_4(OH)_6Cl_2$. При повышении концентрации HCO_3^- в опытах 243 и 244 (табл. 1) на порядок, а затем на два порядка ($2{,}24 \cdot 10^{-2}$ и $1{,}14 \cdot 10^{-1}$ г-ион/л) остаточные концентрации меди в растворе увеличиваются соответственно в 100 и 300 раз (2,06 и 6,0 мг/л). В этих условиях из морской воды осаждается большое количество карбоната кальция в виде моногидрокальцита $CaCO_3 \cdot H_2O$ — гидратированной разновидности кальцита. Осаждение атакамита — самостоятельной минеральной фазы меди — прекращается. Начинается соосаждение меди с моногидрокальцитом, который, по-видимому, обладает огромной поверхностной активностью в момент образования минеральных зародышей. Содержание меди в моногидрокальците достигает 4%, при этом, как показало электронное микрозондирование, основная часть меди концентрируется в узких периферических зонах сферолитов, в виде которых моногидрокальцит выпадает из раствора (рис. 2).

Увеличение растворимости меди при повышении концентрации карбонатных ионов в растворе объясняется, по всей вероятности, возрастающей ролью растворимых карбонатных комплексов меди [5, 6].

2. Система: цитратные комплексы меди — $NaHCO_3 \cdot (NaOH)$ — морская вода нормальной солености. Введение в систему цитратных ионов приводит к исчезновению зависимости между растворимостью меди в морской воде и концентрацией карбонатных ионов. В присутствии цитратных ионов остаточные концентрации меди в растворе мало меняются в исследованном диапазоне pH растворов и конценграций HCO_3^- (см. рис. 1 и табл. 2). Следовательно, цитратные комплексы меди в морской воде характеризуются примерно одинаковой степенью устойчивости независимо от величины pH раствора и концентрации карбонатных ионов в нем. При этом степень устойчивости цитратных комплексов меди намного превышает степень устойчивости ее карбонатных комплексов, о чем свидетельствует гораздо более высокая растворимость меди в системе, содержащей цитратные ионы. В присутствии цитратных ионов остаточные концентрации меди в растворе не опускаются ниже уровня 27,0 мг/л, что в 5—1000 раз (в зависимости от условий) превышает остаточные концентрации меди в растворе в отсутствие цитратных ионов.

Таблица 1. Результаты анализа жидких фаз в опытах 240—244

№ опыта	Исходная концентрация HCO_3^-/CO_3^{2-} в пересчете на HCO_3^-, г-ион/л	pH раствора		Концентрация в растворе, мг/л					
				Cu^{2+}		Ca^{2+}		Mg^{2+}	
		исходный	через 350 суток	исходная	через 350 суток	исходная	через 350 суток	исходная	через 350 суток
240	$2{,}38\cdot10^{-3}$	6,50	7,70	50,0	0,015	248,5	248,5	1297,0	1297,0
241	$3{,}84\cdot10^{-3}$	7,16	7,88	50,0	0,025	248,5	232,0	1297,0	1297,0
242	$6{,}1\cdot10^{-3}$	8,0	7,94	50,0	0,025	248,5	150,0	1297,0	1297,0
243	$2{,}24\cdot10^{-2}$	8,34	8,76	50,0	2,06	248,5	28,0	1297,0	1285,0
244	$1{,}14\cdot10^{-1}$	9,10	9,20	50,0	6,0	248,5	6,0	1297,0	460,0

Примечание. Система: $CuSO_4$—$NaHCO_3$—морская вода нормальной солености.

Таблица 2. Результаты анализа жидких фаз в опытах 254—258

№ опыта	Исходная концентрация HCO_3^-/CO_3^{2-} в пересчете на HCO_3^-, г-ион/л	pH раствора		Концентрация в растворе, мг/л					
				Cu^{2+}		Ca^{2+}		Mg^{2+}	
		исходный	через 350 суток	исходная	через 350 суток	исходная	через 350 суток	исходная	через 350 суток
254	$2{,}38\cdot10^{-3}$	5,50	7,35	50,0	34,0	248,5	245,0	1297,0	1297,0
255	$3{,}84\cdot10^{-3}$	7,09	7,96	50,0	28,0	248,5	240,0	1297,0	1297,0
256	$6{,}1\cdot10^{-3}$	7,88	8,20	50,0	27,0	248,5	240,0	1297,0	1260,0
257	$2{,}24\cdot10^{-2}$	8,35	8,68	50,0	29,5	248,5	51,0	1297,0	1127,0
258	$1{,}14\cdot10^{-1}$	8,90	9,22	50,0	31,5	248,5	4,0	1297,0	359,0

Примечание. Система: цитратные комплексы меди—$NaHCO_3$(NaOH)—морская вода нормальной солености.

Таблица 3. Химический состав осадка в опытах 254—256, % к воздушно-сухой навеске

№ опыта	CaO	MgO	CuO	CO_2	H_2O	Сумма
254	4,7	—	53,7	4,5	36,6	99,5
255	5,4	—	52,8	5,7	37,2	101,1
256	5,7	2,4	51,5	8,4	27,4	94,4

В процессе проведенных исследований выяснилось также, что введение в морскую воду цитратных ионов приводит к существенным изменениям состава образующейся в опытах твердой фазы. Как уже отмечалось выше, в интервале сравнительно низких исходных концентраций иона HCO_3^- в растворе ($2{,}38—6{,}1\cdot10^{-3}$ г-ион/л, опыты 240—242) в системе без цитратов из морской воды осаждается практически вся медь в виде атакамита. В аналогичных условиях в системе, содержащей цитратные ионы, в осадок переходит лишь 32,0—46,0% исходного количества меди (опыты 254—256). При этом медь осаждается уже не в виде атакамита, а образует плохо раскристаллизованную массу голубого цвета, химический состав которой приведен в табл. 3. Присутствие в осадках, образовавшихся в опытах 254—256, CaO, MgO и CO_2 можно отнести за счет арагонита и гидромагнезита, которые были обнаружены при минералогическом их исследовании. Повышенное содержание CuO и H_2O может указывать на то, что в наших опытах образовалось соединение типа гидроокиси меди, в составе которого, возможно, находятся и цитратные ионы, препятствующие кристаллизации осадка. Это предположение подтверждается исследованиями способности различных органических кислот, в том числе и лимонной, растворенных в морской воде в количестве 0,1 мг/л, сорбироваться на свежеосажденных гидро-

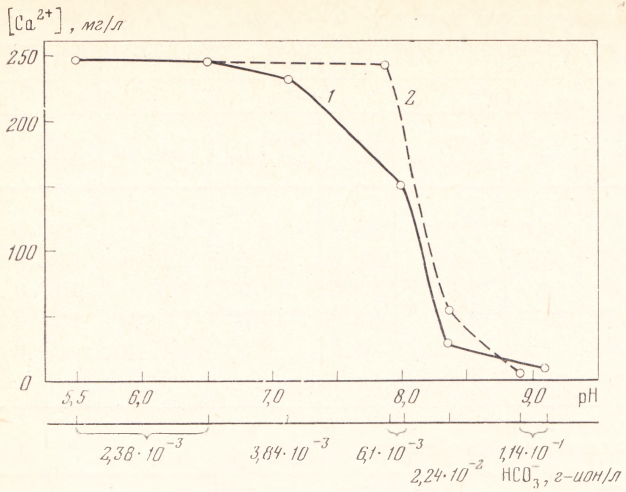


Рис. 3. Осаждение кальция в морской воде нормальной солености. Остаточные концентрации в растворе через 350 суток выдержки

Условные обозначения см. на рис. 1

окисях железа и меди [1]. Было установлено, что на этих минеральных осадителях фиксируется 50—90% растворенного в морской воде ОВ, причем особенностью этой фиксации является образование комплексов между минеральными и органическими компонентами. При высокой концентрации карбонатных ионов в растворе ($2{,}24 \cdot 10^{-2}$—$1{,}14 \cdot 10^{-1}$ г-ион/л) медь как в системе с цитратными ионами, так и в системе без них соосаждается с моногидрокальцитом.

Отметим, что, не оказывая влияния на состав осадка, образующегося в условиях высокой карбонатности морской воды, цитратные ионы тем не менее в 5—15 раз повышают растворимость меди в этих условиях.

Результаты наших опытов соответствуют данным, полученным Китано с соавторами [4], которые исследовали осаждение карбонатов из раствора бикарбоната кальция, содержащего Cu^{2+}, Na^{+}, Mg^{2+}, Cl^{-} и цитратные ионы. Ими было установлено, что с увеличением концентрации цитрата в растворе уменьшался коэффициент распределения меди между раствором и карбонатом кальция, следовательно, цитратные ионы способствовали «удержанию» меди в растворе и препятствовали ее осаждению с карбонатом кальция.

Как показали наши опыты, присутствие в морской воде сильного органического комплексообразователя — цитрата — отражается и на процессе осаждения кальция, который, как известно, также способен к образованию растворимых цитратных комплексов. На рис. 3 видно, что в присутствии цитратных ионов (кривая *2*) в морской воде остаточные концентрации кальция в растворе выше, чем в системе, в которой цитратные ионы отсутствуют (кривая *1*). Исключение представляют лишь опыты, поставленные при максимально высокой концентрации HCO_3^- ($1{,}14 \cdot 10^{-1}$ г-ион/л), где остаточная концентрация кальция в растворе примерно одинакова в том и другом случае. Введение цитрата в морскую воду совершенно иначе отражается на осаждении из нее магния. В отсутствие цитрата в системе магний начинает осаждаться при pH = =8,34, тогда как присутствие цитрата в морской воде способствует его осаждению, и он начинает выпадать уже при исходном pH=7,88. Кроме того, в высококарбонатной морской воде остаточные концентрации магния в системе с цитратом ниже, чем в системе без цитрата.

Итак, лимонная кислота препятствует осаждению из морской воды карбонатов кальция и способствует осаждению карбонатов магния. Однако, определяя до некоторой степени количество выпадающих из морской воды кальция и магния, лимонная кислота не влияет на состав карбонатных осадков. При незначительном избытке карбонатных ионов в растворе кальций осаждается в виде арагонита, при повышении концентрации карбонатных ионов происходит осаждение кальция в виде

моногидрокальцита. Однако необходимо отметить, что присутствие в морской воде цитрата способствует повышению устойчивости моногидрокальцита и его сохранению в осадке при выдерживании в течение 350 суток без всяких следов разрушения и замещения. В растворах, не содержащих цитрата, моногидрокальцит через 180—200 суток частично замещается арагонитом и гидромагнезитом. Меньшая часть магния выпадает в виде гидромагнезита $Mg_4(CO_3)_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$, а большая его часть — в виде несквегонита $MgCO_3 \cdot 3H_2O$.

Результаты наших исследований не противоречат данным других авторов. Так, Китано и Хууд [2] предполагают, что присутствие цитратных ионов в растворе, аналогичном по составу морской воде, замедляет скорость осаждения карбоната кальция вследствие комплексообразования кальция с цитратными ионами. В работах Китано, Канамури и Токуяма [3, 4] сообщается также, что присутствие цитратных ионов в растворе бикарбоната кальция благоприятствует образованию магнезиального кальцита, т. е. способствует осаждению магния из раствора.

Выводы. 1. Повышение карбонатности морской воды приводит к увеличению концентрации меди в растворе вследствие образования растворимых карбонатных комплексов. Следовательно, в тех типах природных морских вод, которые лишены лабильных органических субстанций, высокая концентрация карбонатных ионов должна приводить к повышению миграционной способности меди и препятствовать ее аккумуляции в осадках.

2. Устойчивость цитратных комплексов меди в морской воде практически не зависит от величины pH раствора и концентрации карбонатных ионов. Органические лиганды типа цитратных ионов могут обеспечивать высокую подвижность меди в природных морских водах независимо от условий карбонатного равновесия. При этом они в значительно более высокой степени, чем карбонатные ионы, будут препятствовать аккумуляции меди в карбонатных осадках.

3. В отсутствие лимонной кислоты при сравнительно низкой концентрации карбонатных ионов в растворе происходит почти полное осаждение меди в виде ее основного хлорида — атакамита. Введение в морскую воду лимонной кислоты задерживает кристаллизацию атакамита, приводя к частичному осаждению из раствора меди в виде нераскристаллизованной массы, представляющей собой по-видимому, твердое комплексное соединение, в состав которого входят цитратные ионы.

4. При высокой концентрации карбонатных ионов в морской воде прекращается осаждение меди в виде собственной минеральной фазы и начинается соосаждение ее с карбонатом кальция — моногидрокальцитом. Цитратные ионы снижают количество меди, соосаждающейся с моногидрокальцитом.

5. Присутствие лимонной кислоты в морской воде препятствует осаждению карбонатов кальция вследствие образования растворимых карбонатных комплексов. Однако при очень высоких концентрациях карбонатных ионов влияние лимонной кислоты на процесс осаждения карбонатов кальция нивелируется.

6. Присутствие лимонной кислоты в морской воде приводит к повышению устойчивости моногидрокальцита и сохранению его в осадке при выдерживании в течение 350 суток.

7. Цитратные ионы способствуют осаждению из морской воды карбонатов магния.

ABSTRACT

THE INFLUENCE
OF LOW-MOLECULAR ORGANIC ACID (LEMON ACID)
ON THE BEHAVIOUR OF COPPER IN SEA WATERS

E. A. PASHKOVA

The results of experimental investigations of the solution-precipitation and co-precipitation of copper in sea waters of high carbonate content are described.

Data is presented on the solution precipitation of copper in the presence, as well as in the absence, of a strong organic complexing acid — lemon acid.

Examination of the results established that lemon acid is an impediment to copper precipitation and co-precipitation of copper and calcium carbonate, an encumbrance in the crystallization of atakamite; and helps to preserve monohydrocalcite, which is of low stability.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Chapman R.* Isolation of organic solutes from sea water by co-precipitation.— Nature, 1967, vol. 214, N 6, p. 627—628.
2. *Kitano Y., Hood D. W.* The influence of organic material on the polymorphic crystallization of calcium carbonate.— Geochim. et cosmochim. acta, 1965, vol. 29, p. 29—41.
3. *Kitano Y., Kanamori N., Tokuyama A.* Influence of organic matter on inorganic precipitation.— In: Organic matter on natural waters, Univ. Alaska, 1970, p. 413—447.
4. *Kitano Y., Tokuyama A., Kanamory N.* Measurement of the distribution coefficient of zinc and copper between carbonate precipitate and solution.— In: The J. of Earth sciences. Nagoya Univ., 1968, vol. 16, N 1, 2, p. 1—196.
5. *Long D. T., Angino E. E.* Chemical speciation of Cd, Cu, Pb and Zn in mixed freshwater, seawater and brine solutions.— Geochim. et cosmochim. acta, 1977, vol. 41, N 9, p. 1183—1191.
6. *Mann A. W., Deutsher R. Z.* Solution geochemistry of copper in water containing carbonate and chloride ions.— Chem. Geol., 1977, vol. 19, p. 253—265.

УДК 551.311.231

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О ВЛИЯНИИ ПРИРОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА МИГРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ФОРМЫ ОСАЖДЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Л. А. МАТВЕЕВА

Алюминий является одним из главных породообразующих элементов земной коры. Процессы растворения, миграции и накопления алюминия в корах выветривания, бокситах и продуктах их переотложения обычно трактуются многими исследователями на основании данных растворимости его гидроокисных, аморфных и кристаллических соединений. Однако катионный и в первую очередь анионный состав природных вод существенно влияет на миграционные свойства алюминия, скорость и формы его осаждения. К их числу следует отнести такие анионы, как сульфаты, кремнекислота, фосфаты, а также гумусовые и другие почвенные кислоты. Подробно эти вопросы были рассмотрены в наших предыдущих работах [10, 11]. По-разному и даже с диаметрально противоположных точек зрения подходят геологи к вопросу о влиянии почвенных органических кислот на рудообразование и геохимическую судьбу алюминия в зоне выветривания и осадкообразования. Огромная роль почвенных органических соединений в накоплении алюминия в латерит-

ных почвах и корах выветривания гумидных тропических областей находит признание в работах многих советских и зарубежных, особенно французских, почвоведов и геологов, работавших на территории Африки, Юго-Восточной Азии, на островах Океании и в других тропических районах [6, 23, 24, 26 и др.]. Некоторые исследователи [22, 25] придают большое значение гумусу и другим органическим соединениям в мобилизации и перегруппировке материала кор выветривания в поздний период их развития при деградации латеритных покровов и в процессе возникновения осадочных бокситов с оолит-пизолитовой структурой. Основанием для этого послужили эксперименты по растворению бокситов гумусовыми кислотами. Это же подтверждает и частое присутствие в осадочных пизолитовых бокситах органического углерода ($C_{орг}$) в количестве от 0,48 до 1,5% [2].

Противоположная точка зрения, отрицающая роль органических соединений при формировании бокситов, высказывалась в работах Г. И. Бушинского [4], В. А. Броневого и Б. М. Михайлова [3] и др. Основанием для нее послужили эксперименты Ж. Педро [17] с уксусной кислотой, ссылки на быструю минерализацию органических веществ (ОВ) до CO_2 в тропиках и отсутствие гумусовых веществ в дренажных водах. Последнее явно противоречит данным многолетнего систематического изучения ОВ в сточных и дренажных водах тропических лесов и саванн, полученным французскими исследователями [20] на территории Африки (от Берега Слоновой Кости до Верхней Вольты работало 8 экологических станций). Эти исследования показали, что 2—10% $C_{орг}$, поступающего из подстилки в дренажные воды, мигрируют в форме растворимых органических соединений, среди которых 60—80% составляют гумусовые кислоты с преобладанием в их составе фульвокислот (ФК : ФГ = 2,5—6,0). Присутствие комплексных соединений алюминия с органическими и гумусовыми кислотами обнаружено в поверхностных и почвенно-лизиметрических водах субтропиков [21] и умеренных областей [5, 7, 13].

Существование диаметрально противоположных точек зрения в геологической литературе по вопросу участия органических соединений в образовании бокситов и их дальнейшем преобразовании у большинства исследователей является свидетельством неполноты наших знаний о составе и свойствах органо-минеральных (в том числе и гумусовых) соединений алюминия и широте их распространения в природе.

Что касается гумусовых соединений алюминия и других породообразующих элементов, то благодаря систематическим многолетним исследованиям почвоведов и биохимиков мы располагаем в настоящее время огромной информацией о свойствах этих соединений. Подробные сведения о них можно найти в работах М. М. Кононовой [8], В. В. Пономаревой [18], Л. Н. Александровой с соавторами [1] и многих других исследователей.

Отметим, что, собственно, известно. Так, например, достоверно установлено существование алюмо-гумусовых соединений в истинно и коллоидно растворимых формах и в виде нерастворимых форм, осаждаемых из растворов в слабокислых средах (pH = 4—7). Выяснено, что алюмофульватные соединения более растворимы и подвижны, чем алюмогуматные. Выявлено, что с увеличением степени разбавления и относительным возрастанием в растворе содержаний гумусовых кислот увеличивается растворимость и подвижность алюмогумусовых соединений. Катионы щелочных металлов повышают растворимость этих соединений, в то время как катионы кальция и магния способствуют их коагуляции и осаждению. Органо-минеральные соединения подробно изучались всеми современными методами исследований. Более того, в настоящее время создана современная классификация гумусовых органоминеральных соединений [1], в основу которой положен тип химической связи ОВ с минеральным. Гумусовые кислоты широко распространены в природе, так как являются термодинамически наиболее устойчи-

Химический состав гумусовых кислот, % на беззольное вещество

Кислота из краснозема A_1	C	H	N	O	Зола	$E_{465}^{0,001}$
Фульвокислота	20,48	4,40	5,31	49,81	0,28	0,015
Гуминовая кислота	50,82	4,97	6,33	37,88	0,70	0,068

вой группой природных соединений. Они в большом количестве формируются в почвах, торфах, природных водоемах, при окислении углей и других органических остатков на земной поверхности.

Главная цель наших экспериментов заключалась в уточнении миграционной способности алюминия, условий и форм его осаждения в разных по физико-химическим параметрам средах, содержащих природные органические кислоты. В качестве ОВ были использованы фульво- и гуминовые кислоты из красноземных почв Западной Грузии (Чаква, верхняя территория Батумского Ботанического сада), развитых по коре выветривания основных эффузивов под пологом колхидского леса, и щавелевая кислота, обладающая сильными комплексующими свойствами. Она обнаружена в наибольших количествах среди других низкомолекулярных кислот в составе многих почв и является одним из обязательных продуктов на конечных стадиях минерализации остатков в почвах. Широкая распространенность в природе щавелевой и гумусовых кислот обусловлена их высокой микробиологической [14] и термодинамической [16] устойчивостью.

В таблице приведен элементный состав фульво- и гуминовых кислот из горизонта A_1 краснозема в расчете на беззольное вещество, а также общее содержание золы в воздушно-сухом препарате и коэффициенты поглощения. Оптическая плотность растворов этих кислот измерялась на спектрофотометре СФ-16 в 0,1 н. растворе NaOH по методике Д. С. Орлова с соавторами [15]. Коэффициент поглощения ($E_{465}^{0.001}$) измерен при длине волны 465 нм и концентрации гумусовых кислот 0,001 г/л.

Методы извлечения гумусовых кислот из почвы и их очистки от минеральных компонентов подробно описаны нами ранее [10].

Методика эксперимента заключалась в исследовании кинетики осаждения алюминия из растворов в присутствии органических кислот с определением его концентраций в растворе и изучением твердой фазы через определенные промежутки времени. Далее проводилось сравнение с данными по растворимости гидроокисных соединений алюминия и составу продуктов осаждения в неорганической среде, происходившего в результате простого гидролиза. В качестве исходного раствора алюминия был использован раствор перхлоратной соли $AlClO_4$ (2,7 г/л Al). Концентрации алюминия в опытах были от 0,9 до 90 мг/л при концентрации органических кислот 10^{-4}—10^{-3} н. (и 10^{-2} н. для щавелевой и фульвокислоты), что соответствовало содержанию $C_{орг}$, равному 5,5—54,6 и 546 мг/л для фульвокислот и 18,3—183 мг/л для гуминовых кислот.

После приготовления комплекса алюминия с ОВ растворы в мерных колбах нейтрализовались с помощью 0,1 н. раствора NaOH, доводились бидистиллятом до метки и хорошо перемешивались. Затем опытные растворы хранились в закрытой полиэтиленовой посуде в течение года, периодически из них брались пробы на анализ алюминия и содержание ОВ, которые были предварительно отфильтрованы через мембранные ультрафильтры с размером пор 0,35—0,5 мкм. pH растворов измерялся потенциометрически, алюминий после предварительного сжигания ОВ и последующего сплавления с пиросульфатом натрия определялся колориметрически с алюминием. Постоянно проводился контроль за холостыми пробами. Содержание в растворах фульвокислот и гуминовых кислот определяли по собственной окраске в щелочной среде в 0,1 н. растворе

NaOH по методу, описанному Д. С. Орловым с соавторами [15]. Для исследования комплексов алюминия с щавелевой кислотой использован метод спектрофотометрического изучения спектров поглощения, а с гумусовыми кислотами — метод потенциометрического титрования с изучением pH эффекта. Кроме того, при анализе полученных результатов были учтены данные по электрофорезу, диализу и хромотографии алюмогумусовых соединений.

Результаты эксперимента. Остановимся коротко на результатах эксперимента по изучению растворимости и кинетики осаждения алюминия в присутствии природных органических кислот.

1. Система $Al(CO_4)_3$ — гуминовые кислоты — NaOH. Гуминовые кислоты в концентрациях 10^{-4}—10^{-3} н. способствуют очень быстрому и довольно полному осаждению алюминия из растворов в широком интервале pH — от 4—6 до 8,0—8,5 (рис. 1, *а*). Максимум осаждения алюминия в первые 4 часа наблюдается для pH≈6,7 (совпадает с изоэлектрической точкой гидроокисных соединений алюминия). Здесь минимальные содержания алюминия падают до значений ниже 0,1 мг/л независимо от исходной концентрации алюминия в растворе (от 2,7 до 90 мг/л). Со временем все растворы подкисляются, но особенно сильно в нейтрально-щелочных средах. Это свидетельствует о продолжении гидролиза как растворимых, так и выпавших в осадок алюмогуматных соединений. Вместе с алюминием в осадок уходит более 90% и иногда около 100% гуминовых кислот. Постепенное подкисление растворов говорит о перестройке алюмогуматных аквакомплексов типа

$$(H_2O)_{6-l}\,Al - \left\{ OOC - R \begin{matrix} (COOH)^*_{n-1} \\ (OH^*)_m \end{matrix} \right\}^0_l$$

в алюмогидроксогуматные соединения с заменой части молекул воды на OH-группы раствора, которые характерны для сред с pH от 3 до 8:

$$\begin{matrix} (H_2O)_3 \\ (OH)_1 \end{matrix} \!\!\rangle Al - \left\{ OOC \!\!\langle \begin{matrix} (COOH^*)_{n-1} \\ (OH)_m \end{matrix} \right\}^0_l$$

В связи с подкислением растворов за счет гидролиза акваалюмогуматных комплексов максимум осаждения сдвигается от pH=6,7 к значениям pH=5,0. Растворимость этих соединений в широком интервале природных значений pH, равном 4,5—8,0, не превышает 0,1—0,2 мг/л, а часто меньше 0,1 мг/л, т. е. ниже растворимости аморфных оксигидратных соединений алюминия [11]. Кривая растворимости алюмогуматных соединений близка к кривой растворимости аморфных оксигидратов. Продукты осаждения в течение одного года остаются рентгеноаморфными. Иначе говоря, гуминовые кислоты достаточно прочно связаны с алюминием тригидроокиси алюминия. Заметную растворимость (более 1 мг/л) алюмогуматные соединения сохраняют лишь в средах с pH ниже 4,5 и с pH выше 8.

2. Система Al $(ClO_4)_3$ — фульвокислоты — NaOH. В отличие от гуминовых кислот фульвокислоты дают более растворимые соединения с алюминием. В опытах с исходным содержанием алюминия 0,9 и 2,7 мг/л при концентрации фульвокислот от 10^{-4} и 10^{-3} н. соответственно до 60—80% исходного алюминия остается в истинно- или коллоидно-растворимом состоянии в течение всего опыта (1 год). Хотя видимого осадка не наблюдается, однако некоторая часть алюмофульватных соединений задерживается на фильтрах, особенно в слабокислых средах, что говорит о наличии в растворах укрупненных частиц алюмофульватных соединений. С увеличением доли алюминия (90 мг/л Al+10^{-3} н. ФК) в системе расширяется интервал pH осаждения алюминия и увеличивается полнота его осаждения из раствора. Минимальные содержания в растворах опускаются до значений 0,1—0,2 мг/л. Форма кривой осаждения через 1—2 суток близка к расчетной кривой растворимости аморфных оксигидратов алюминия. Однако в кислой среде фульвокис-

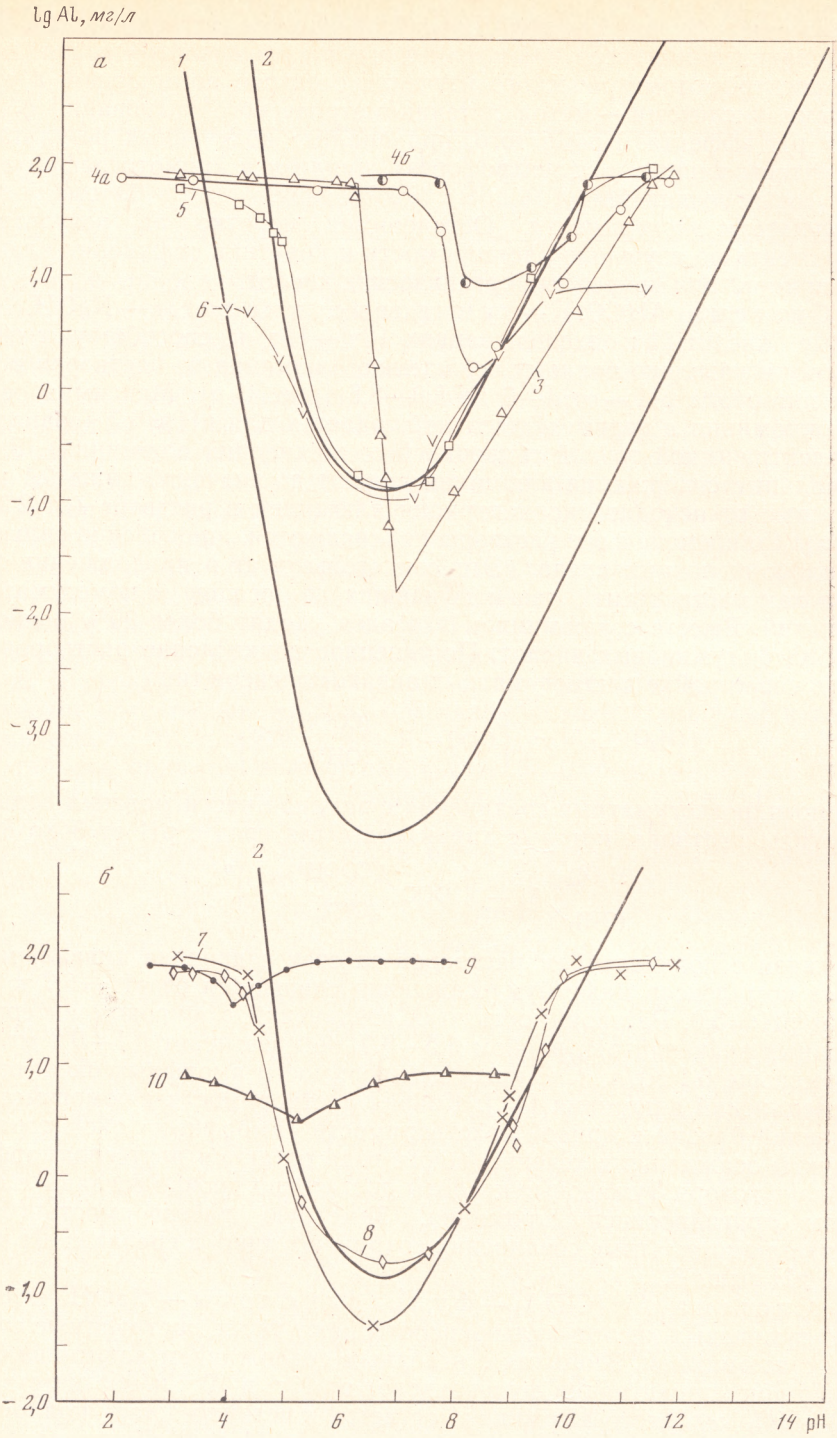
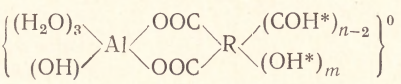


Рис. 1. Кривые осаждения алюминия из растворов в присутствии органических соединений

1, 2 — расчетные кривые растворимости: *1* — гиббсита, *2* — аморфной $Al(OH)_3$; *3—10* — кривые осаждения алюминия: *3* — из раствора $Al(ClO_4)_3$ с концентрацией Al 90 мг/л, *4* — а, б в присутствии щавелевой кислоты (исходный Al=90 мг/л), *5* —в присутствии гуминовых кислот (10^{-3} н.) с Al=90 мг/л, *6* — с исходной концентрацией 9 мг/л в присутствии гуминовых кислот (10^{-4} н.), *7* — из сульфатных растворов, *8* — с исходной концентрацией 90 мг/л в присутствии 0,001 н. фульвокислот, *9* — в присутствии 0,01 н. фульвокислот, *10* — с исходной концентрацией 9 мг/л в присутствии 0,001 н. фульвокислот

лоты, как и сульфаты и гуминовые кислоты, полнее осаждают алюминий (см. рис. 1, *б*). При уменьшении исходной концентрации алюминия в 10 раз (9 мг/л Al) и той же концентрации фульвокислот минимальные содержания алюминия в максимуме осаждения опускаются до 3,5—4,5 мг/л, а сам максимум сдвигается в более кислую сторону, к pH=5—5,5 (см. рис. 1, *б*). В целом высокие содержания алюминия в растворах (от 3,5 до 7—8 мг/л) сохраняются в течение всего эксперимента (1 год) в интервале pH от 3 до 10, что указывает на большую устойчивость фульвокислотокомплексов алюминия, несмотря на подкисление со временем за счет дальнейшего гидролиза алюминия. С повышением в растворе доли фульвокислот в 10 раз минимальная растворимость алюминия пропорционально возрастает почти в 10 раз, до 30—35 мг/л, а максимум осаждения сдвигается к pH=3,5—4. Хотя часть фульвокислот (до 20—50% исходного содержания) соосаждается с алюминием, но в отличие от гуминовых до 80—90% их остается в растворах в области нейтрально-щелочных значений pH.

При изменении кислой среды до нейтральной в ряду pH=3—8 аквафульватные комплексы, построенные по тому же принципу, что и гуматные, перестраиваются в аквагидроксофульватные:



При увеличении концентрации фульвокислот последние перезаряжаются в отрицательно заряженные благодаря возрастанию числа органических лигандов при атоме алюминия, что ведет к повышению растворимости алюмогидроксофульватных соединений и приобретению ими подвижности.

Продукты осаждения представляют собой рентгеноаморфные соединения, в которых алюминий связан с карбоксилами и с OH-группами. Таким образом, фульвокислоты, как гуматы и сульфаты, также препятствуют кристаллизации минералов свободного глинозема и удерживают алюминий в течение долгого времени в форме аморфных соединений, которые легче растворяются в более кислых и щелочных средах (или при добавлении избытка фульвокислот), чем кристаллические соединения алюминия. Это важно для процессов повторной мобилизации и переноса алюминия в природных условиях. Хелатные соединения алюминия с фульво- и гуминовыми кислотами, вероятнее всего, образуются в сильнощелочных средах, где наряду с карбоксильными группами в координационной связи с алюминием участвуют и фенольные OH-группы. Однако такие среды с pH выше 9,0—10,0 менее характерны для поверхностных условий, и потому наиболее распространенной формой соединений алюминия с гумусовыми кислотами следует считать аквогидроксогумусовые комплексы алюминия типа основных солей алюминия, в которых, однако, существует достаточно прочная координационная связь алюминия с ОВ. В классификации Л. Н. Александровой с соавторами [1] они называются комплексно-гетерополярными соединениями.

3. Система $Al(ClO_4)_3$—$H_2C_2O_4$—NaOH. Известно, что щавелевая кислота образует достаточно прочный растворимый оксалатный комплекс $Al(C_2O_4)_3^{3-}$ с pH=16,3. Методом спектрофотометрического изучения спектров поглощения оксалатного комплекса алюминия было установлено, что разрушение его происходит при pH=7 (точнее, 7,75). Изучение кинетики осаждения алюминия из оксалатного комплекса показало, что начало его осаждения задерживается до pH=7—8, а основная масса алюминия осаждается при pH выше 8 и ниже 10 (см. рис. 1, *а*). При этом содержания алюминия в растворах опускаются до 12—13 мг/л через 2 часа — 2 суток, но со временем к концу года они снижаются до 0,2—0,6 мг/л. К этому времени происходило также частичное разрушение комплексов как в кислой (pH=5—7), так и в щелочной (pH ниже 10) среде. Изучение продуктов осаждения алюминия из окса-

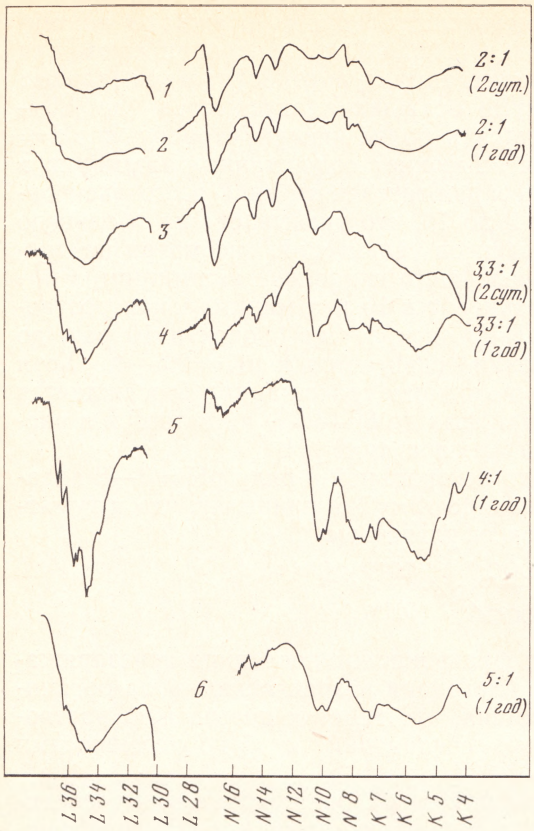


Рис. 2. ИК-спектры осадков Al, полученных в присутствии щавелевой кислоты

1 — OH: Al=2,0 (2 суток); *2* — OH: Al=2,0 (1 год), pH=6,82; *3* —OH: Al=3,3 (2 суток), pH=8,62; *4* —OH: Al=3,3 (1 год), pH=7,8; *5* — OH: Al=4,0 : 1 (1 год), pH=9,77; *6* — OH: Al=5,0 : 1 (1 год), pH=10,33

латных растворов с помощью ИК-спектров и рентгеновской дифракции позволило установить, что первоначально аморфные продукты осаждения содержат в своем составе много молекулярной воды, о чем свидетельствует широкая размытая полоса поглощения в области валентных колебаний гидроксилов при 3600—3300 $см^{-1}$ и оксалат-ион. Последний установлен по наличию в спектре полосы поглощения с максимумом 1700 $см^{-1}$, обусловленной валентными колебаниями карбоксильной группы C=O карбоксила, и наличию двух полос с максимумами при 1300 и 1410—1430 $см^{-1}$, отвечающих валентным колебаниям CO и ионизированного карбоксила COO (рис. 2).

Эта часть спектра идентична известному из литературы ИК-спектру водного оксалата железа. Полоса поглощения с максимумом 1030 $см^{-1}$ отвечает деформационным колебаниям Al—OH связи. Из этого можно сделать вывод, что в продуктах осаждения присутствуют основные оксалаты алюминия. С повышением отношения OH—Al до 4,0—3,3 характер ИК-спектра осадка свидетельствует о появлении в его составе хорошо окристаллизованных тригидратов $Al(OH)_3$ — байерита, гиббсита и, возможно, нордстрандита. С течением времени происходит дополнительное разрушение основных оксалатов в процессе дальнейшего гидролиза до тригидратов алюминия. С помощью рентгеновской дифракции по наличию основных базальных рефлексов в составе осадка устанавливаются: гиббсит (α= =4,84; 4,36; 2,46; 2,39; 1,98 Å), байерит (α=4,76; 3,22; 2,22; 1,72; 1,45 Å) и нордстрандит (α=4,79; 4,32; 3,91; 3,61; 2,46; 2,39; 2,014; 1,905; 1,803 Å).

Весь цифровой материал и более подробное обсуждение вопросов комплексообразования и осаждения алюминия представлены в таблицах ранее опубликованной нами работы [12].

Заключение. Кроме охарактеризованных выше растворимых и осаждаемых соединений алюминия с гумусовыми кислотами, в литературе описан еще один класс соединений, встречающихся в природе, а именно адсорбционные комплексы алюминия. Они возникают при взаимодействии гумусовых кислот с гелями и золями гидроокислов алюминия, а также с глинистыми минералами и гидроокислами. Первые становятся подвижными при повышении относительной концентрации фульвокислот, которые пептизируют минеральные коллоиды вследствие увеличения заряда за счет сорбированных кислот. Кристаллические же формы $Al(OH)_3$ почти не сорбируют органических соединений, но легко растворяются при воздействии гумусовых кислот с переводом в раствор значительных количеств алюминия. Причем фульвокислоты, как показали

наши предыдущие исследования [12], растворяют гиббсит во всем интервале pH, щавелевая кислота — при pH ниже 8,0, в то время как серная начинает растворять гиббсит в средах с pH ниже 4—5. Это можно видеть на рис. 3.

Вышеизложенный материал показывает, насколько разнообразным может быть влияние ОВ на геохимические свойства алюминия и формы его осаждения. Нам хочется подчеркнуть, что в зависимости от количественных соотношений и физико-химических параметров среды гумусовые и другие органические соединения могут как растворять алюминий и повышать его подвижность путем образования растворимых комплексов, так и способствовать его быстрому осаждению и накоплению, например, в тропических латеритных почвах [23]. Последние, в свою очередь, являются источником обогащения алюминием верхних

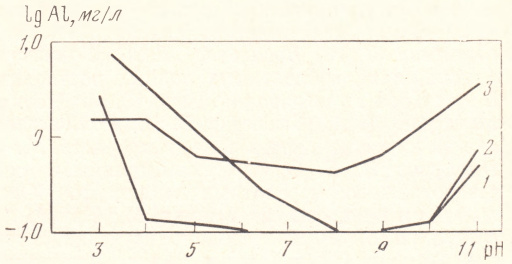


Рис. 3. Кривые растворения гиббсита разными кислотами при различных pH

1 — раствором H_2SO_4; *2* — раствором $H_2C_2O_4$; *3* — раствором фульвокислот из краснозема A_1

зон коры выветривания, как это описано у С. Л. Шварцева [26]. Поскольку гумусовые вещества препятствуют кристаллизации минералов свободного глинозема и удерживают алюминий в виде аморфных соединений, могущих легко растворяться при изменении условий среды, то перенос алюминия в природе является скорее многоступенчатым процессом, т. е. аналогичен тому, который описан для железа А. И. Ромашкевич и Л. А. Кармановой [19].

ABSTRACT

EXPERIMENTAL DATA ON THE INFLUENCE OF NATURAL ORGANIC COMPOUNDS ON THE MIGRATION AND FORMS OF SOLUTION-PRECIPITATION OF ALUMINIUM

L. A. MATVEYEVA

The paper presents the results of experimental investigations on the solubility and kinetics of solution-precipitation of aluminium under different physico-chemical conditions. These experiments were carried out in the presence of oxalic acid, widely spread in soils, and humic acids, that were derived from red earths of West Georgia (horizon A_1). It was established trat, unlike oxalic acid, organic compounds of humus nature prevent the crystallization of aluminium tryhydrooxide minerals. The increase in the rate of dilution and the relative concentration of fulvoacids in solutions, as well as of oxalic acid, cause an increase in the solubility of alumofulvate and alumooxalate — to a few mg/l. It is believed that this may be the cause of the redistribution of aluminium in weathering crusts, soils and in bottom sediments in swamp waters.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Александрова Л. Н., Дорфман Э. М., Юрлова О. В.* Органо-минеральные производные гумусовых веществ в почве.— В кн.: Гумусовые вещества почвы. Ленинград; Пушкин: Зап. Ленингр. с.-х. ин-та, 1970, т. 142, с. 157—197.
2. *Бенеславский С. И.* Минералогия бокситов. М.: Недра, 1974. 168 с.
3. *Броневой В. А., Михайлов Б. М.* Вопросы генезиса месторождений бокситов плат-

форменного типа в связи с прогнозной оценкой бокситоносности территории СССР.— Тр. ВСЕГЕИ. Нов. сер., 1972, т. 178, с. 123—133.
4. *Бушинский Г. И.* Геология бокситов. М.: Недра, 1971. 366 с.
5. *Дьяконова К. В., Булеева В. С.* Особенности миграции органического вещества, железа и алюминия с лизиметрическими водами по профилю подзолистых почв.— В кн.: Тр. X Междунар. конгр. почвоведов. Т. 2. М.: Наука, 1974, с. 145—152.
6. *Зонн С. В.* Введение в изучение почв субтропиков и тропиков. Ч. 2. Главнейшие типы почв. М.: Изд. Моск. ун-та дружбы народов им. Патриса Лумумбы, 1970. 344 с.
7. *Кауричев И. С., Ноздрунова Е. М.* Условия образования и масштабы миграции органо-минеральных соединений в почвах таежно-лесной зоны.— Изв. ТСХА, 1969, вып. 3, с. 103—110.
8. *Кононова М. М.* Органическое вещество почв. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 316 с.
9. *Левашкевич Г. А.* Взаимодействие гумусовых кислот с ионными формами алюминия и железа.— В кн.: Кора выветривания. Вып. 10. М.: Наука, 1968, с. 249—259.
10. *Матвеева Л. А., Васильева Л. А., Неклюдова Е. А., Рождественская З. С.* Влияние почвенных органических кислот на поведение алюминия в разбавленных растворах.— В кн.: Кора выветривания. Вып. 16. М.: Наука, 1978, с. 212—229.
11. *Матвеева Л. А., Васильева Л. А., Рождественская З. С.* Особенности поведения алюминия в разбавленных водных растворах, условия и формы его осаждения.— В кн.: Кора выветривания. Вып. 15. М.: Наука, 1976, с. 201—226.
12. *Матвеева Л. А., Соколова Е. И., Рождественская З. С.* Экспериментальное изучение выноса алюминия в зоне гипергенеза. М.: Наука, 1975. 168 с.
13. *Никитина И. Б.* О формах миграции химических элементов в природных водах северотаежных мерзлотных ландшафтов Южной Якутии.— В кн.: Геохимия ландшафтов и процессы гипергенеза. М.: Наука, 1973, с. 36—44.
14. *Новицкий М. В.* К методике изучения состава низкомолекулярных органических веществ в лизиметрических водах. Ленинград; Пушкин: Зап. Ленингр. с.-х. ин-та, 1973, т. 206, с. 63—70.
15. *Орлов Д. С., Гришина Л. А., Ерошичева Н. Л.* Практикум по биохимии гумуса. М.: Изд-во МГУ, 1969. 112 с.
16. *Орлов Д. С., Розанова О. Н., Матюхина С. Г.* Инфракрасные спектры поглощения гумусовых кислот.— Почвоведение, 1962, № 1, с. 17—25.
17. *Педро Ж.* Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М.: Мир, 1971. 252 с.
18. *Пономарева В. В.* Теория подзолообразовательного процесса. М.: Наука, 1964. 380 с.
19. *Ромашкевич А. И., Карманова Л. А.* Опыт изучения водного, теплового режимов ОВП и вымывания веществ в красноземах.— Почвоведение, 1971, № 2, с. 41—54.
20. *Рооз Ж. Е., Перро А.* Природа гуминовых соединений в стекающих и дренажных водах и опыт по оценке миграции органических веществ под естественной растительностью в тропическом районе.— В кн.: Тр. X Междунар. конгр. почвоведов. Т. 6(1). М.: Наука, 1974, с. 74—80.
21. *Сапрыкина Н. В.* О миграции алюминия в коре выветривания кавказских субтропиков.— Минеральное сырье, 1963, № 7, с. 167—178.
22. *Теняков В. А.* Геохимия и механизм основного акта латеритного процесса. I. C. S. O. B. A., Le Congres International, Nicl. 1973, с. 203—207.
23. *Терсинье Г.* Кристаллохимия ферролитных полностью десилицированных почв переувлажненного района межтропической Океании.— В кн.: Тр. X Междунар. конгр. почвоведов. Т. 7. М.: Наука, 1974, с. 61—68.
24. *Фридланд В. М.* Почвы и кора выветривания влажных тропиков. М.: Наука, 1964. 312 с.
25. *Чухров Ф. В.* Коры выветривания как источник материала некоторых осадочных руд.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 12, с. 5—24.
26. *Шварцев С. Л.* Латериты Гвинеи и геохимические условия их образования.— В кн.: Кора выветривания. Вып. 15. М.: Наука, 1976, с. 51—70.

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МЕТАМОРФИЗОВАННОГО УГЛЕРОДИСТОГО ВЕЩЕСТВА

УДК 550.42

РАССЕЯННОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ДРЕВНИХ ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ ТОЛЩ И МЕТОДИКА ЕГО ИЗУЧЕНИЯ

И. Б. ВОЛКОВА, М. В. БОГДАНОВА

Несмотря на большое внимание, которое уделяется в последние годы черносланцевым, или углеродистым, отложениям, рассеянное органическое вещество (РОВ), содержащееся в них, остается еще слабоизученным. Объясняется это, с одной стороны, сложностью объекта (тонкодисперсное распределение и микронные размеры углеродистых частиц, их высокий метаморфизм), а с другой — отсутствием разработанной химико-петрографической методики изучения РОВ древних, нижнепалеозойских и докембрийских толщ.

В настоящее время в исследовании РОВ осадочных пород нефтегазоносных бассейнов широкое применение нашли углепетрографические и углехимические методы. Они используются для изучения нерастворимого, дебитуминированного органического вещества (ОВ). Особенно широко распространен анализ растворимой части РОВ, битумоидов, находящихся в осадочных породах, сравнительно слабо преобразованных в катагенезе.

На поздних этапах литогенеза и при метаморфизме в ОВ остается все меньше растворимых веществ. Так, на антрацитовой стадии они составляют лишь сотые доли процента всего ОВ. Однако традиционно, как и в нефтяной геохимии, в имеющихся пока еще немногочисленных работах, которые посвящены РОВ метаморфизованных черных сланцев, основное внимание уделяется изучению битумоидов, т. е. весьма незначительной части углеродистого материала [2, 3, 6]. Между тем очевидно, что наибольший интерес представляет нерастворимая часть РОВ метаморфических пород, которая составляет более 99,5% всего заключенного в них углеродистого вещества.

В основе примененной авторами методики лежат углепетрографические и углехимические методы изучения нерастворимой части РОВ древних черносланцевых толщ. Дополнительно используются термический и рентгеноструктурный анализы, изотопия углерода и сканирующая электронная микроскопия.

После макроскопического описания образцов с одновременным отбором проб для химической обработки в них определялось содержание органического углерода ($C_{орг}$). Изготавливались также штуфовые аншлифы. Методом кислотной деминерализации пород, т. е. посредством обработки их соляной и плавиковой кислотами без подогрева, получали концентраты РОВ, из которых также изготавливались аншлифы — брикеты для микроскопического изучения. Одновременно выполнялись элементный и технический анализы. Часть концентратов использовалась для изотопного и термического анализов ОВ, а также для нейтронно-активационного (или рентгеноспектрального) анализа на различные металлы.

Структура органических частиц изучалась в аншлифах и аншлифах-брикетах в поляризованном свете, с иммерсией при увеличениях до

Отражательная способность (R, %) и химическая характеристика РОВ пород древних черносланцевых толщ

Образец и его местоположение	Возраст	$C_{орг}$, %	R^a_{max}	R^a_{min}	R^o_{max}	R^o_{min}	d, г/см³	$C^г$, %	$H^г$, %	Стадия углефикации	Тип ОВ
Уголь, Донбасс	C_2	90	12,9 6,4	11,7* 6,3**	—	—	1,49	93,0	2,9	ПА	С—Г
Уголь, Мичиган (США)	PR_1	69,7	—	—	6,4	3,4	1,93	95,0	0,7	МА	
Шунгитсодержащий алевролит, суйсарская свита	PR_{1-2}	2,8	10,3	9,4	—	—	1,51	84,2	3,7	К—ОС	С
То же, заонежская свита	PR_1	1,8	11,2	9,2	—	—	—	89,4	2,4	Т	С
То же	PR_1	4,4	11,2	9,6	—	—	1,79	93,4	1,5	Т—ПА	С
Шунгит, заонежская свита	PR_1	31,3	13,2	12,7	—	—	1,88	95,0	0,9	ПА—А	С
То же	PR_1	25,7	11,7	10,8	—	—	1,97	95,6	0,7	ПА	С
»	PR_1	31,3	14,7	13,8	—	—	1,92	94,3	0,8	А	С
»	PR_1	32,2	15,0	14,3	—	—	1,90	94,9	0,9	А	С
Филлитовый сланец, Камчатка	PR_1	0,7	—	—	4,4	3,2	1,94	94,8	0,9	А	С—Г
Аргиллитоподобный сланец, Западный Узбекистан	PR_2?	4,8	—	—	5,6	5,2	2,23	97,4	0,3	А	С—Г
То же	PR_2?	3,6	—	—	6,0	4,2	2,21	96,9	0,3	А	С—Г
Углеродсодержащий мрамор, Тува	PR_2?	2,2	—	—	5,9		2,20	97,8	0,3	А	С—Г
То же	PR_2	0,9	—	—		—	2,26	99,5	0,2	Гр	С
Сланец, свита кейв, Кольский полуостров	PR_1	2,1			9,1	7,0	—	99,1	0,4	МА—Гр	Г—С
Сланец, питкярантская свита	PR_1	2,0	—	—	5,4	—	—	99,2	0,3	МА—Гр	—

* Витринит.

** Липтинит и альгинит.

Примечание. Стадии углефикации: К—коксовая, СС—отощенно-спекающаяся, Т—тощая, ПА—полуантрацитовая, А—антрацитовая, МА—метаантрацитовая, Гр—графитовая. Тип ОВ: С—сапропелевый, Г—гумусовый, С—Г—сапропелево-гумусовый.

1350 раз. Замеры отражательной способности были выполнены на приборе ПООС-1 при увеличении 450 раз, в иммерсии (R^0, %) или в воздухе (R^0, %) по методике, принятой для углей [1].

Результаты изучения образцов нижнего палеозоя и докембрия представлены в таблице. Для сравнения в ней приведены аналитические данные, полученные при исследовании полуантрацита Донбасса и так называемого докембрийского «угля» — метаантрацита из Мичигана (США), образцы которого представлены в наше распоряжение профессором Дж. Шопфом. Микрофотографии некоторых морфологических компонентов РОВ древних пород приведены в фототаблице.

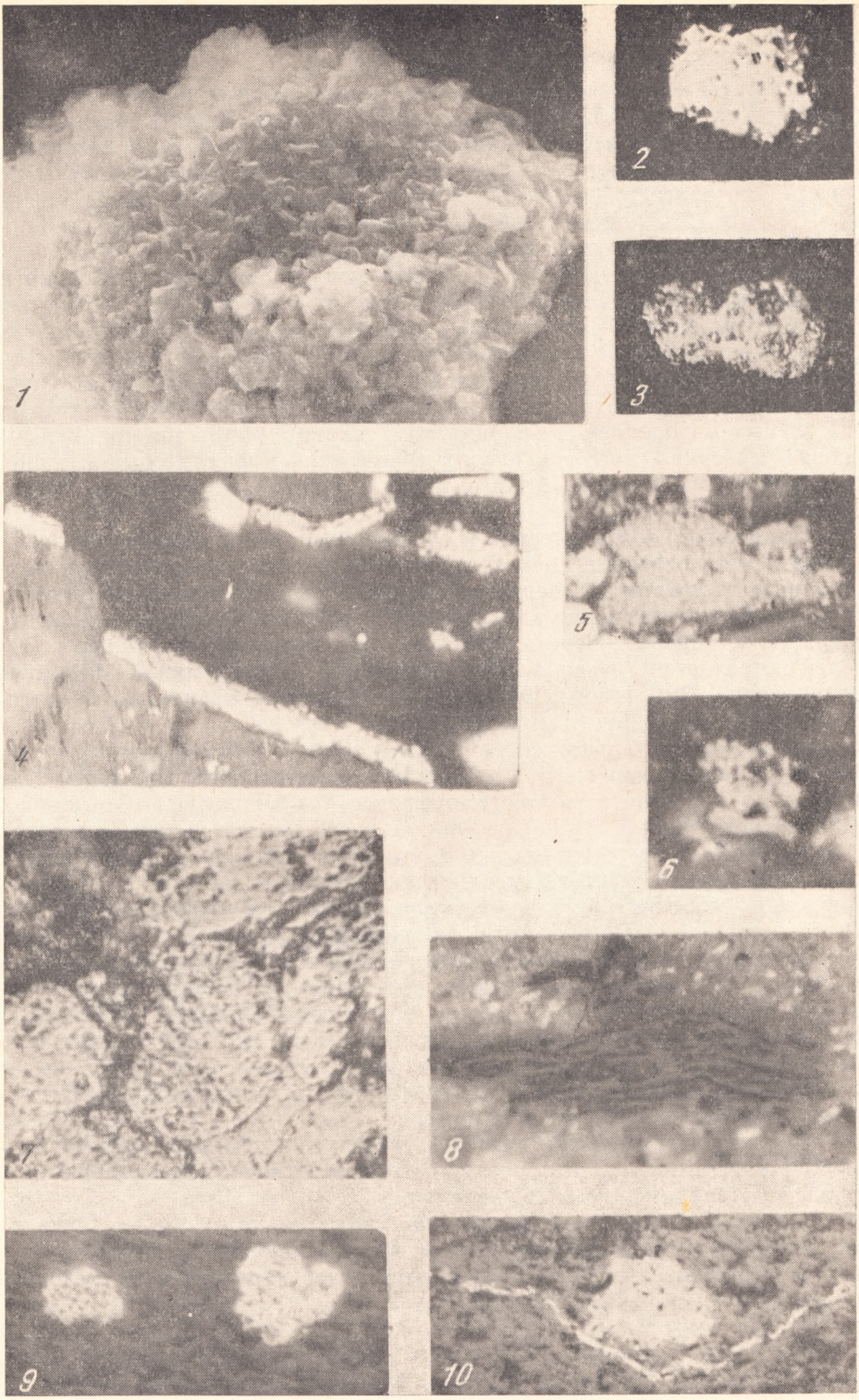
Выполненные исследования показали, что углеродистый материал в изученных образцах является биогенным и представлен большей частью сапропелевым, иногда сапропелево-гумусовым веществом. Как видно на фотографиях, для РОВ докембрийских пород характерны овальные или округлые образования с более или менее отчетливой ячеистой структурой, которые имеют сходство с достоверно установленными остатками синезеленых водорослей в ордовикском сланце (фототаблица, *7*). Гумусовый материал, кроме углей, отмечен также в филлитовых сланцах Камчатки и аргиллитоподобных сланцах Западного Узбекистана (фототаблица, *8*).

Соотношение неорганических и органических частиц в аншлифах показывает, что последние сингенетичны минеральной части породы, ориентированы параллельно первичной слоистости, что исключает вероятность миграционной, иначе аллохтонной, природы ОВ. Только в шунгитсодержащих породах Карелии наряду с рассеянными остатками водорослей встречается углеродистый материал, заполняющий трещины (фототаблица, *10*). Иногда по этим же трещинам наблюдаются пластинки сульфидов и других минералов.

Судя по отражательной способности и данным химических анализов, степень преобразования ОВ в указанных образцах отвечает широкому диапазону катагенеза и метаморфизма — от коксовой — отощенно-спекающейся и тощей стадий (по шкале углефикации) до антрацитовой и графитовой. С увеличением в ОВ углерода, как правило, возрастает отражательная способность органических частиц и часто величина двуотражения, особенно при графитизации. Вместе с тем следует отметить и некоторые отклонения от этой закономерности, которые могут быть обусловлены разным составом и неодинаковым ходом превращения растительного материала (фюзенизация, гелификация). Кроме того, в сильно метаморфизованных породах, на стадии графитизации, РОВ иногда представлено очень тонкодисперсным материалом, в котором определения отражательной способности часто дают заниженные результаты. Степень сохранности исходной структуры ОВ, или степень его гомогенизации, также влияет на точность замеров.

Рассеянное органическое вещество пород, отвечающих зеленосланцевой фации метаморфизма, соответствует по степени преобразования в основном антрациту (R^0_{max} в пределах 3—6%), а иногда частично графиту. В амфиболитовой фации оно представлено графитом или веществом, соответствующим метаантрациту: R^0_{max} возрастает до 9—10%. Графитовые частички в отличие от вещества углей характеризуются значительно большей разницей между R^0_{max} и R^0_{min}, т. е. четко выраженной анизотропией.

Проведенные Дисселом и Оффлером исследования метаморфических пород Австралии показали, что в зеленосланцевой фации R^0_{max} углистых частиц равна 6—6,5%, графит же имеет $R^0_{max}=12\%$ [5]. По данным этих авторов, в амфиболитовой фации встречается только графитизированное углеродистое вещество с R^0_{max} до 15%. Для установления более точных градаций необходимы дальнейшие исследования РОВ пород разных фаций метаморфизма на широком материале с обязательным учетом природы углеродистого вещества и типа его превращения. Как показало изучение сапропелево-гумусовых антрацитов Донбасса,



Микроструктура РОВ пород нижнего палеозоя и докембрия (фото в отраженном свете И. Б. Волковой)

1 — водоросль из кианитового сланца свиты кейв (Кольский полуостров), сканирующий электронный микроскоп, × 2000; *2* — водоросль типа *Gloeocapsomorpha* в углисто-серицит-кианитовом сланце (р. Шуурурта), ×1300 (в иммерсии), размер водоросли около 15 мкм, *1, 2* — коллекция В. В. Жданова и Л. Н. Дуденко; *3* — водоросль в углеродсодержащем мраморе позднего рифея Тувы, × 1300

компоненты группы липтинита — мегаспоры и альгинит — имеют R^0_{max} = =6,7%, тогда как витринит — 15%. Другими словами, различная молекулярная структура липтинита и витринита выявляется по отражательной способности и на высоких стадиях углефикации.

Химическое изучение концентратов РОВ из пород подтверждает данные углепетрографического анализа и позволяет высказать следующие соображения.

По химическим параметрам ОВ, выделеннное из докембрийских пород, которые имеют различный литологический состав и характеризуют разные регионы, разделяется на несколько групп. Каждая из них может быть сопоставлена с гумусовыми углями, отвечающими различным стадиям катагенеза метаморфизма. Расположив выделенные группы в порядке возрастания в РОВ углерода, получаем ряд, каждый член которого имеет свойства, закономерно меняющиеся в том же направлении, что и параметры углей. Крайним членом в ряду углей и в ряду РОВ в большинстве случаев является графит.

В пределах одного региона различия в степени превращенности ОВ связаны с положением пород в разрезе либо с нахождением пород в зонах, отвечающих различным фациям метаморфизма.

Полученные в дополнение к материалам петрографического исследования данные дают основание считать, что ОВ изученных нами пород является биогенным и первично-осадочным по происхождению. Как правило, оно достигло высоких ступеней вторичного преобразования. Лишь для РОВ графитовой стадии, где оно более чем на 99% представлено углеродом, возможность абиогенного происхождения не всегда может быть полностью исключена.

Подобно катагенетическому ряду углей, могут быть подобраны образцы РОВ, находящегося на различных стадиях постдиагенетической трансформации, т. е. ряд собственно РОВ в пределах шкалы катагенез — метаморфизм. Действительно, изученные образцы РОВ по степени углефикации менялись от К—ОС и Т до А и графита.

Сопоставление РОВ древних пород и углей показывает, что наряду с чертами сходства между ними имеются и определенные различия. Во всех случаях ОВ древних пород отличается от углей более низким содержанием водорода и значительно более высокими величинами удельного веса органического материала. Возможно, поэтому РОВ имеет более жесткую конденсированную структуру, чем гумусовые угли соответствующей стадии.

С одной стороны, эти отличия можно связывать с природой и ходом преобразования первичного сапропелевого материала. С другой стороны, весьма вероятно, что указанные структурно-химические особенности РОВ связаны с более жесткими условиями метаморфизма докембрийских пород. В частности, сопоставление РОВ с углями, измененными в результате контактового метаморфизма, дает основание предположить более высокий температурный градиент в докембрии по сравнению с фанерозоем.

Таким образом, на основе изучения нерастворимой части РОВ древних черносланцевых толщ методами углепетрографии и углехимии удает-

---

(в иммерсии), коллекция Б. А. Блюмана; *4* — остатки водорослей удлиненной формы в углисто-серицит-кианитовом сланце, ×1300 (в иммерсии), коллекция Л. Н. Дуденко; *5* — водорослеподобное включение размером около 30 мк в концентрате РОВ из углеродсодержащего сланца Северного Приладожья, питкярантская свита, ×1300 (в иммерсии); *6* — лишайникоподобное образование из этого же образца, размер около 15 мк, ×1300 (в иммерсии), *5, 6* — коллекция М. Н. Суслова и Х. В. Сафонова; *7* — синезеленые водоросли в ордовикском кукерситовом сланце Прибалтики, ×600, коллекция Л. В. Клитиной; *8* — остаток растительной ткани (?) в концентрате РОВ из сланца бесапанской свиты Западного Узбекистана, ×200, коллекция Ю. М. Кузичкиной; *9, 10* — водоросли в шунгитсодержащих породах Карелии, наблюдается также ОВ по трещине, ×270: *9* — суйсарская свита, *10* — средняя часть заонежской свиты, *9, 10* — коллекция А. М. Тарасенкова

ся выявить исходную природу углеродистого вещества и определить степень его катагенетического и метаморфического преобразования. Благодаря разработанной методике были впервые установлены в шунгитсодержащих породах Карелии и сланцах Кольского полуострова, имеющих возраст более 2,5 млрд. лет, остатки водорослей. Такое изучение в отличие от палеонтологического исследования микрофитофоссилий в мацерационном остатке из дробленой пробы [4] дает возможность определить взаимоотношение органических и неорганических частиц, т. е. судить об их сингенности или эпигенетичности (первично- или вторично-аллохтонное РОВ). В сколах породы или в концентрате РОВ с помощью сканирующего электронного микроскопа может быть изучена более детально биогенная структура органических компонентов.

Определение отражательной способности частиц наряду с данными элементного анализа и других методов позволяет оценить степень катагенеза или метаморфизма ОВ и судить о возможных палеотемпературах в соответствии со шкалой, разработанной для углей [1].

И наконец, изучение РОВ имеет важное значение для установления связей ОВ с металлоносностью черных сланцев. Роль ОВ в концентрации многих химических элементов, в том числе золота, урана, меди и других, в настоящее время признается большинством исследователей. На торфяной, буроугольной и раннекаменноугольных стадиях преобразования ОВ обнаружено существование органо-минеральных соединений. Исходя из структурно-химических преобразований углей в ходе катагенеза, теоретически обосновывается возможность лишь сорбционных связей ОВ с металлами на стадиях выше Ж—К. В то же время известно из практики, что даже ОВ, преобразованное до графита, может удерживать металлы, и в частности золото, связями более сильными, чем сорбционные.

Дальнейшие исследования структуры и свойств РОВ, накопление данных о характере распределения и роли в нем гетероэлементов, несомненно, помогут пересмотреть известное мнение об относительной химической инертности ОВ на высоких стадиях метаморфизма и ближе подойти к вопросу о роли ОВ в процессах оруденения.

ABSTRACT

DISPERSED ORGANIC MATTER IN ANCIENT BLACK SCHISTOUS DEPOSITS, AND THE METHODS INVOLVED IN THEIR STUDY

I. B. VOLKOVA, M. V. BOGDANOVA

Coal-petrographical and coal-chemical methods, including isotopic, thermal, X-ray and scanning electron-microscopy tecniques, were applied to the study of the insoluble residue of dispersed organic matter in black schistous deposits. Examination of the results indicates the original biogenic sedimentary nature of the carbon matter and its degree of alteration. The paper presents the first description of algal-fossils from the ore ground-ends of shungite-bearing rocks in Karelia and schists of the Kola Peninsular. The degree of organic matter metamorphism in the black schists was determined by comparison with the rank-scale of humus coal-transformation.

ЛИТЕРАТУРА

1. Метаморфизм углей и эпигенез вмещающих пород. М.: Недра, 1975. 256 с.
2. *Петров В. Г.* Золото и органическое вещество в осадочно-метаморфических толщах докембрия Енисейского кряжа.— В кн.: Минералогия и геохимия рудных месторождений Сибири. Новосибирск: Наука, 1977, с. 21—34.

3. *Скаржинский В. И., Кузнецов Ю. А.* О золоторудной формации «черных сланцев».— Геол. журн., 1977, т. 37, вып. 1, с. 37—45.
4. *Тимофеев Б. В., Герман Г. Н., Михайлова Н. С.* Микрофитофоссилии докембрия, кембрия и ордовика. Л.: Наука, 1976. 106 с.
5. *Diessel C. F. K., Offler R.* Change in physical properties of coalified and graphitised phytoclasts with grade of metamorphism.— Neues Jahrb. Mineral. Monatsh, 1975, H. 1, S. 11—25.
6. *Durand B., Espitalie J.* Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon). Evolution of Kerogen.— Geochim. et cosmochim. acta, 1976, vol. 40, N 7, p. 801—808.

УДК 552.578.3.084 : 543.226

ВОЗМОЖНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА КАК СРЕДСТВА ДИАГНОСТИКИ И ВЫЯВЛЕНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ ПРИРОДНЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

А. М. УРМАНОВА, В. А. УСПЕНСКИЙ

В настоящее время широко развивается геохимическое направление исследований, изучающее закономерности распространения и поведения углеродистых образований в природных средах с помощью методов, использующих различные физические и химические свойства этих веществ [2—4, 6].

Термический анализ, являясь экономичным, эффективным и массовым методом, в течение последних десятилетий использовался для изучения отдельных характеристик и свойств природных углеродистых образований.

За последнее время в отечественной и зарубежной литературе появляется все больше работ, посвященных вопросам термического разложения различных классов высокомолекулярных природных и искусственных соединений. Знакомство с этими работами обнаруживает исключительное разнообразие в аппаратуре и методике регистрирования термографических кривых (скорость нагревания, атмосфера печи, инертное вещество, навеска), что весьма затрудняет использование литературных данных. В связи с этим кажется необходимой стандартизация экспериментальных условий получения термографических характеристик, а также использование серийных приборов с хорошей автоматизацией, позволяющей легко воспроизводить все параметры термографической записи.

Кроме того, при изучении природных углеродистых образований методом термографии актуальным является выделение наиболее информативных диагностических признаков этих веществ, могущих свидетельствовать об особенностях их строения.

Некоторые исследователи при идентификации природного рассеянного органического вещества (РОВ) ограничиваются определением температуры начала экзотермического эффекта разложения вещества и качественным описанием процесса по данным кривых дифференциально-термического анализа. Иногда используют метод сравнения термограмм эталонных смесей углеродистых образований и термопассивного наполнителя с термограммами пород, в порах которого содержится природное рассеянное углеродистое вещество. Такая методика не позволяет получить достаточно достоверную информацию, так как термические характеристики получены при строго определенном содержании в пробе эталонного углеродистого вещества, в то время как в природных смесях содержание РОВ колеблется в основном от 0,5 до 3—5% и более. Наибольшие вариации содержания природных углеродистых веществ в эта-

лонной пробе изменяют термические параметры (температуру и величину экзотермического эффекта, интегральную кривую потери массы). Аналогичным образом сказывается на термических кривых и разнообразие «концентраций» природных смесей, что может привести к значительным трудностям при диагностике природного РОВ.

Авторами была разработана методика проведения термического анализа природных углеродистых образований в окислительной и инертной атмосфере с использованием дериватографа венгерской фирмы МОМ, позволяющего в стандартных воспроизводимых условиях опыта из одной навески получить четыре термические кривые: кривую дифференциального термического анализа, интегральную и дифференциальную кривые потери веса, температурную кривую. При проведении опытов в окислительной среде (воздух) следует употреблять стандартные керамические тигли, оптимальной является навеска в 250 мг при 3%-ной «концентрации» углеродистого вещества. В качестве инертного разбавителя использовалась Al_2O_3, которая, по данным ИК-спектрометрического и рентгенографического анализов, во взаимодействие с углеродистым веществом не вступает. При проведении опытов в окислительной среде (воздух) навеску исследуемого углеродистого вещества следует концентрировать в середине тигля: в нижней части тигля — подложка из Al_2O_3, в середине — навеска исследуемого образца, сверху — насыпается снова Al_2O_3.

При изучении механизма термического разложения природных углеродистых образований, когда необходимо оценить кинетические параметры этих процессов, дериватографические опыты рекомендуется проводить в инертной среде. При записи дериватограмм в атмосфере аргона используется 100%-ная навеска. Если деструкция протекает очень интенсивно и искажает дифференциально-термические кривые (ДТК), то следут «разбавить» исследуемое вещество глиноземом в отношении 1 : 1. Инертный газ подается из баллона со скоростью 55—65 мл/мин. Условия записи дериватограмм следующие: скорость нагревания печи 10°/мин, термопара платиновая — платино-родиевая, параметры ДТА-1/10, ДТГ-1/10, ТГ-50 мг.

Анализ дифференциально-термических кривых природных углеродистых образований, зарегистрированных в окислительной и инертной атмосферах, позволяет выявить индивидуальные диагностические признаки, присущие каждой отдельной разновидности этих объектов.

С помощью предлагаемой методики было проведено изучение углеродистых веществ, отобранных из углей и богатых углистым веществом терригенных пород из двух различных районов. В обоих случаях породы слагают рудоносные горизонты и в минеральном и химическом отношении имеют много общего. Сульфидная минерализация образовалась в результате пластовой инфильтрации рудообразующих растворов, воздействие которых привело к изменению углей и вмещающих пород.

Как показали проведенные термографические исследования, все изученные объекты в соответствии с особенностями химической структуры объединяются в четыре группы.

К первой группе относятся вещества с наиболее высокой (в пределах изучаемых объектов) степенью термостойкости. Для большинства образцов (дериватограмма представлена на рис. 1) вершины максимума первого экзотермического эффекта на кривых дифференциально-термического анализа располагаются в пределах 330—340° С; максимумы второго проявляются в области 480—500° С. Второй экзотермический эффект больше первого, что находит свое объяснение в химическом строении вещества. На термогравиметрических кривых отмечаются четыре стадии потери веса в интервалах: 1) 40—160, 2) 160—360, 3) 360—450, 4) 450—600° С. Первая стадия связана с количеством сорбированных образцов воды и газов. В дальнейшем, принимая во внимание это замечание, не будем упоминать потерю веса, происходящую на первом этапе. Вторая и третья стадии, соответствующие первому экзотермиче-

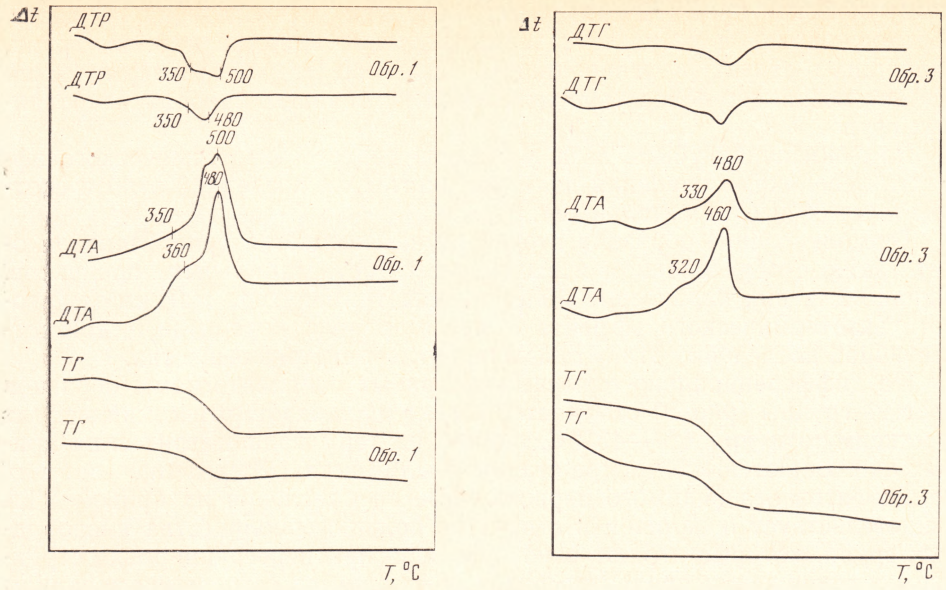


Рис. 1. Дериватограмма образцов первой группы природных углеродистых образований, зарегистрированная в окислительной атмосфере

ДТР — дифференциально-термическая разность, ДТА — дифференциально-термический анализ, ТГ — термогравиметрический анализ образований

Рис. 2. Дериватограмма образцов второй группы природных углеродистых образований, зарегистрированная в окислительной атмосфере

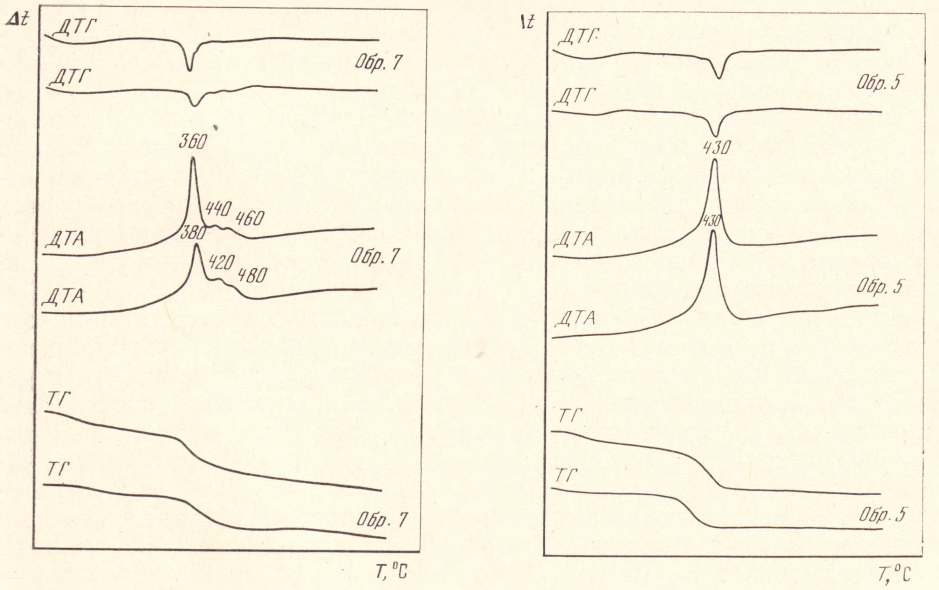


Рис. 3. Дериватограмма образцов третьей группы природных углеродистых образований, зарегистрированная в окислительной атмосфере

Рис. 4. Дериватограмма образцов четвертой группы природных углеродистых образований, зарегистрированная в окислительной атмосфере

скому эффекту на ДТА, связаны с удалением легколетучих веществ, образовавшихся в результате термоокисления периферических групп, входящих в структуру углеродистого вещества. Второй экзотермический эффект возникает вследствие окисления устойчивых карбонатизированных групп.

При окислении убыль веса в области первого экзотермического эффекта невелика, а основная доля приходится на последний этап и соответствует 80% (относительным).

Термоокисление образцов второй группы вещества (рис. 2) происходит также с образованием и выделением метастабильных продуктов. Однако для них характерна более низкая температура максимума второго экзотермического эффекта и меньшая доля потери веса, соответствующая последнему этапу окисления углеродистого вещества.

На дифференциально-термических кривых дериватограмм образцов третьей группы (рис. 3) отмечается только один экзотермический эффект с максимумом при 420—430° С, однако на термогравиметрических кривых наблюдаются все четыре стадии убыли веса. Выделение летучих компонентов без видимого первого эффекта окисления на кривой ДТА свидетельствует о наличии в структуре большого количества кислородных групп, которые играют основную роль при перегруппировке структуры и отторжении продуктов распада в процессе нагревания в данном интервале температур. Следовательно, образцы третьей группы представляют собой сильно окисленное вещество.

Кривые ДТА дериватограмм образцов четвертой группы фиксируют два экзотермических эффекта (рис. 4). Первый — наиболее интенсивный, с температурой максимума при 360° С, второй — слабый, с расплывчатым максимумом при температуре 480° С. Основная убыль веса происходит в интервале 120—420° С и составляет около 55% (относительных), на второй экзотермический эффект приходится до 20%.

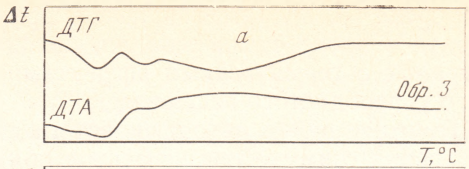
Увеличение первого эффекта окисления и значительный спад второго, перераспределение основной потери веса в область более низких температур свидетельствуют о слабой карбонизации и низкой термостойкости вещества. Удаление большого количества легколетучих компонентов характеризует окисленное вещество.

Таким образом, при изучении представленных образцов в окислительной атмосфере выделены четыре группы веществ разной степени карбонизации, термостойкости и окисленности. В целях выявления детальных характеристик проводилось изучение представленных образцов в инертной атмосфере аргона. Изменение энергии, связанной с пиролизом органического вещества (ОВ), значительно меньше, чем при реакции в окислительной среде.

Все ДТК, зарегистрированные в инертной атмосфере, делятся на два типа (рис. 5, *а*, *б*). Первый тип кривых характерен для образцов с относительно высокой термостойкостью и высоким содержанием углерода. Эндотермические эффекты на ДТК имеют весьма резкие очертания и сопровождаются относительно большими скоростями газовыделения. Второй тип кривых характерен в основном для менее термостойких образцов с более низким содержанием углерода. При этом эндотермические реакции характеризуются меньшей скоростью распада. Для всех образцов изучаемой серии разрушение вещества происходит главным образом в три этапа. Первый приурочен к интервалу 40—80, второй — 180—340, третий — 340—760° С. На первом этапе подводимой энергии не достаточно для того, чтобы вызвать заметные изменения внутри- и межмолекулярных химических связей, хотя они несомненно ослабевают. На этом этапе потеря веса небольшая и обусловлена прежде всего выделением сорбированных воды и газов. Второй этап связан с преобразованием и отрывом наименее устойчивой части вещества. Главное разрушение вещества происходит в том интервале, который отвечает третьему этапу убыли веса. Последнее связано с деструкцией основной структуры макромолекул на малые и большие осколки, с образованием метаста-

Рис. 5. Дериватограммы природных углеродистых образований, зарегистрированные в окислительной атмосфере

а — первый тип; *б* — второй тип



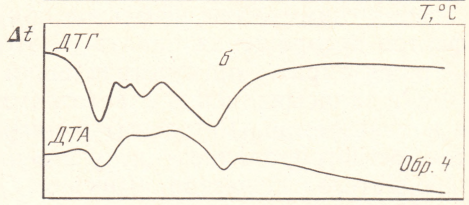
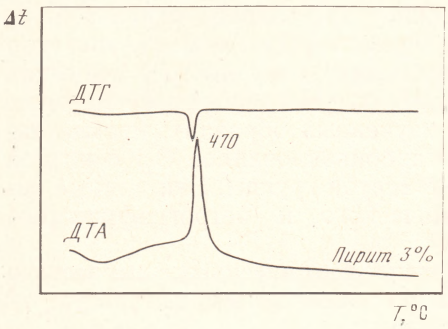
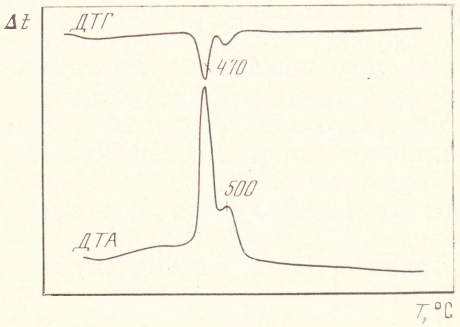


Рис. 6. Дериватограмма искусственной смеси пирита и Al_2O_3 (3 : 97)

Рис. 7. Дериватограмма искусственной смеси пирита, угелродистого вещества и Al_2O_3 (3 : 3 : 94)





бильных продуктов и последующим их удалением. Судя по кривой потери веса, в этом интервале выделяется около 60% летучих от общей потери. На описываемой стадии реакции синтеза начинают преобладать над реакциями разложения, происходит уплотнение остаточного вещества, формирование коксового остатка. Дальнейшее повышение температуры до 850—1000° С приводит к выгоранию коксового остатка, сопровождающемуся потерей веса.

Анализ результатов, полученных при проведении эксперимента в инертной атмосфере, с одной стороны, позволяет выявить общие свойства, присущие всем исследованным образцам: это прежде всего единая последовательность терморазложения и близкие величины потери веса, соответствующие одним и тем же этапам декомпозиции вещества. С другой стороны, следует отметить различную скорость течения реакции разложения для одних и тех же стадий термодеструкции, что обусловлено, вероятно, присутствием микропримесей в образцах.

Особенности термодеструкции образцов в инертной атмосфере позволяют отнести их к одному типу вещества. В связи с тем что сульфидные руды в исследованных горизонтах приурочены к терригенным породам, богатым углеродистым веществом, мы попытались использовать дериватографии для диагностики природного углеродистого вещества, содержащего в виде примеси, кроме термопассивных кварца и КПШ, еще и до 30% пирита, обладающего большой термической активностью. Присутствие минеральных примесей в значительном количестве сильно затрудняет термический анализ углеродистого вещества. Известно, что поведение пирита при нагревании зависит от условий, в которых происходит нагревание (избыток или недостаток воздуха) [1]. Кроме того, скорость разложения крупнокристаллического пирита при всех прочих одинаковых условиях значительно медленнее, чем у поликристаллических образцов, поэтому пириты с различных месторождений имеют различную скорость разложения, а следовательно, и температуру начала диссоциации. Относительное содержание пирита в породе определяет течение процесса окисления этого минерала при нагревании в воздуш-

ной среде [5, 7]. Температурные эффекты, связанные с трансформацией пирита в процессе нагревания, находятся в близких температурных интервалах с термическими эффектами, отвечающими выгоранию изучаемого углеродистого вещества.

Поэтому перед авторами встала задача, связанная с возможностью отделения термических эффектов природного углеродистого вещества от эффектов превращения пирита. С этой целью из исследуемых образцов выделялся пирит, присутствовавший в кристаллической и глобулярной форме, и записывались дериватограммы различных типов пирита (с учетом используемой методики) в инертной и окислительной атмосфере. Затем регистрировались искусственные смеси пирита и природного углеродистого вещества (рис. 6, 7), составленные в соотношении 2,5 : 1,56, 1 : 1,5, 1 : 3, 1 : 6, что отвечало содержанию компонентов в пробе от 3 до 0,5%. На основании данных, полученных при изучении искусственных смесей, проводилась расшифровка дериватограмм природных углеродсодержащих объектов с пиритом. Обработка результатов показала возможность диагностики природного углеродистого вещества в смеси с пиритом на искусственных смесях. Исследование методом термического анализа показало, что в изученных образцах, кроме термоактивного пирита, содержится слабокарбонизированное ОВ с низкой термостойкостью, близкое к образцам четвертой группы. Эти данные хорошо согласуются с результатами химического и петрографического анализов.

Таким образом, на основании применения термического, химического и петрографического методов анализа с привлечением литературных данных были получены следующие результаты:

1. Комплексом методов (термическим, химическим) изучен механизм термического разложения различных образцов и показано, что все исследованные образцы сравнительно однотипны и представляют собой последовательный ряд (четыре выделенные группы) в различной степени измененного углеродсодержащего вещества. В структуре последнего можно выделить две части — основную и периферическую, с преобладанием в образцах первых двух групп ароматической части структуры, а в двух последующих группах — периферической части.

2. Выделенные термические параметры углеродистого вещества показывают, что растворы, воздействовавшие на это вещество, привели к интенсивному изменению как физических, так и химических его свойств, причем характер этих изменений свидетельствует об окисляющем действии растворов. Преобразование углеродистого вещества под действием растворов шло в двух направлениях: с одной стороны, происходило разрыхление, окисление вещества, образование разветвленной сети боковых радикалов, снижение степени полимеризации и термостойкости; с другой стороны, происходило отщепление функциональных групп, удаление летучих компонентов и воды, уплотнение вещества, увеличение степени полимеризации при преобладании реакций структурирования.

3. Показана специфичность и чувствительность термического метода для определения примесей сульфидов железа в природных образцах, содержащих органические материалы. Определенная зависимость между содержанием сульфидов и изменением органического вещества указывает на то, что в процессе окислительного катагенеза происходили мобилизация вещества из пород, обогащенных сульфидами, и отложение его в породах, содержащих в больших количествах углеродистые образования.

Предлагаемой термографической методикой были исследованы производные битумного и угольного ряда, близкие по степени метаморфизма, степени окисленности, результатам элементного и технического анализа. Термический анализ, проведенный в окислительной среде (воздух), показал, что все дериватограммы исследованных образцов в основном сходны между собой. На кривой ДТА зарегистрированы два последовательных экзотермических эффекта, расположенных в близких

температурных областях. Температура максимумов этих эффектов варьирует в интервале 20—40° С. Дериватограммы деструкции углеродистых веществ в инертной атмосфере хотя и имели сходный облик, но отличались по таким термическим характеристикам, как константа скорости реакции и величина энергии активации. Выявленные кинетические различия позволили диагностировать изученные углеродистые образования и отделить образцы отощенных углей гумусового ряда от высокометаморфизованных разностей твердых битумов — керитов, подвергшихся сильному окислению.

Таким образом, изложенные результаты свидетельствуют о том, что применение термического анализа, проводимого по предлагаемой методике, в комплексе с химическим и петрографическим методами, дает возможность уточнить условия формирования сульфидной минерализации, связанной с различными постдиагенетическими изменениями пород, которые содержат природные углеродистые образования; получить более достоверную информацию об особенностях строения углеродистого вещества из двух изученных рудоносных районов; отличить гумусовые угли от твердых битумов, находящихся на близких ступенях метаморфизма.

ABSTRACT

THERMAL ANALYSIS AS A MEANS FOR DIAGNOSTICS AND ESTABLISHING OF SPECIFIC FEATURES OF NATURAL CARBONACEOUS FORMATIONS

A. M. URMANOVA, V. A. USPENSKY

A universal method of thermal analysis employing derivatographs of the «MOM» firm is proposed to the treatment of natural carbonaceous formations. This method helped establish individual thermal diagnostical features of carbonaceous rock-deposits, which were used to determine the kinetic parameters of the destruction processes within the rocks, obtain thermal parametres. On this basis a successive order of alterations in the carbonaceous rock deposits was established. The properties of the natural solutions causing these changes were defined.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розинова Е. Л.* Термический анализ минералов и горных пород. М.: Недра, 1974. 398 с.
2. *Каргин В. А., Слонимский Г. Л.* Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967. 567 с.
3. *Касьянова Н. М., Теодорович Г. И.* Новые данные по изучению влияния примесей пирита на термограммы глинистых минералов.— В кн.: Минералогия и фации битуминозных свит ряда областей СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 229—238.
4. Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973. 454 с.
5. *Радченко О. А., Каперина В. В.* Применение термического анализа к изучению рассеянного органического вещества пород.— ДАН СССР, 1960, т. 135, № 3, с. 135—145.
6. *Умнова Е. Г.* Возможности диагностики битумов дифрактометрическим методом. Рентгенография. М.: Недра, 1977, с. 12—18.
7. *Урманова А. М., Солнцева Л. С., Петропавлов М. П.* Применение дериватографии для исследования растворимых битумов.— В кн.: Исследование строения и фазового состава минеральных объектов комплексом физических методов анализа. М.: Наука, 1976, с. 89—98.

УДК 553.065 : 553.26

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ БИТУМОВ МЕТОДОМ ЭПР

И. Д. РЯБОВ, Л. В. БЕРШОВ, И. Г. ГАНЕЕВ

Углеродсодержащие формации земной коры в последние годы привлекают к себе внимание геологов различных специальностей. Интерес к ним определяется открытием месторождений полезных ископаемых, связанных пространственно и генетически с углеродистыми формациями. Кроме того, последние, вероятно, самым тесным образом связаны с возникновением и эволюцией жизни и накоплением органического вещества (ОВ).

Изучение рассеянного органического вещества (РОВ) в древних глубоко метаморфизованных формациях земной коры представляет собой сложную проблему. В настоящее время исследования химического состава и структуры углеродсодержащих образований проводятся после предварительного извлечения изучаемого объекта из вмещающей породы или минерала с применением термической или химической обработки. Нам представляется подобный путь изучения углеродистого вещества малоперспективным, так как он приводит к неминуемому нарушению структуры ОВ.

Учитывая это, мы поставили перед собой задачу разработать принципиально новый метод оценки состава и структуры углеродистого вещества пород без его предварительного разрушения или химической обработки.

Геохимической особенностью природного РОВ является ассоциация с ним некоторых металлов, чаще всего ванадия. Повышенный интерес к геохимии ванадия в углеродсодержащих соединениях определяется той важной ролью, которую играют ванадилпорфирины в органической геохимии [3].

В последние годы были изучены ванадилпорфирины в различных фракциях нефтей [7], в битумоидах из древних и современных осадков [6], в гуминовых и фульвовых кислотах почв [9, 8].

В качестве эталонного был выбран образец битума, находившегося в трещинах девонского известняка (коллекция Б. А. Богатырева). По данным спектрального анализа, в нем присутствуют следы никеля, молибдена, марганца, железа, меди, кремния, алюминия. Содержание ванадия составляет $0{,}n \cdot 10^{-2}\%$. Дифрактометрический анализ не обнаружил присутствия посторонних минеральных фаз и показал, что битуминозное вещество является рентгеноаморфным.

Для исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) образцы битума были предварительно измельчены до порошка, а затем помещены в специальные кварцевые ампулы фирмы «Вариан» с внутренними диаметрами 3 мм (X-диапазон), 1 и 2 мм (Q-диапазон). Измерения проводились на спектрометре ЭПР «Вариан» Е-115 на частотах 9,5 ГГц (X-диапазон) и 35 ГГц (Q-диапазон). Спектры ЭПР записывались в виде первых производных линий поглощения при различных частотах ВЧ и НЧ модуляции в широком диапазоне уровней микроволновой мощности. Регистрировалась также и вторая гармоника частоты модуляции 50 кГц (частота детектирования 100 кГц). На частоте 35 ГГц (Q-диапазон) использовался также блок дисперсии. В качестве стандартов для измерения g-факторов были выбраны ДФПГ ($g=2{,}0036$) и эталоны фирмы «Вариан» ($g=2{,}0028$). Концентрация определялась по эталону «Вик пич» (10^{13} спинов на 1 см длины ампулы X-диапазона). Значения постоянного поля определялись с помощью измерителя магнитной индукции (ИМИ) Ш1-1 в комплекте с частотомером Ч3-38.

Температурная приставка «Вариан» Е-257-12 позволила варьировать температуру образца в резонаторе от —196° С (кипение жидкого

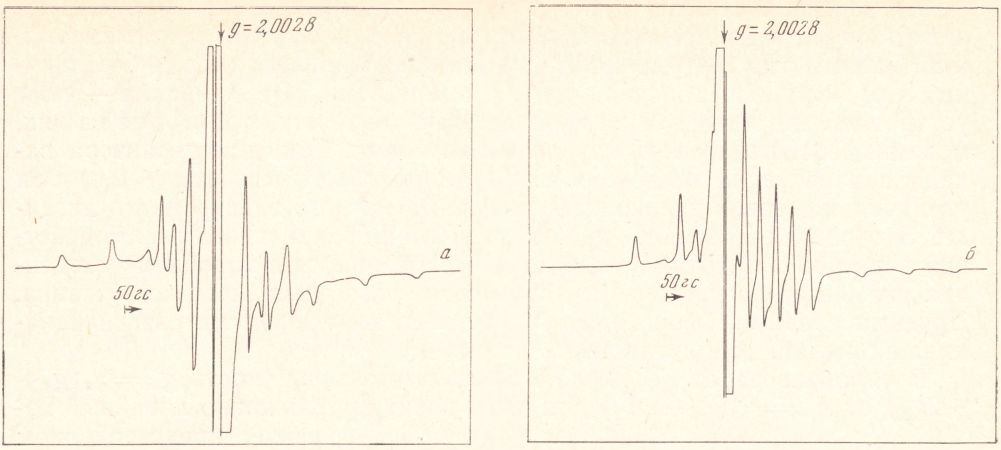


Рис. 1. Спектры ЭПР на частотах 9,5 ГГц (*а*) и 35 ГГц (*б*)

азота) до 300° С. Кроме того, на воздухе в муфельной печи осуществлялось прокаливание образца в течение 0,5 часа при различных температурах в интервале 300—600° С.

Результаты экспериментов. Спектры ЭПР, снятые в *X*- и *Q*-диапазонах при комнатной температуре, приведены на рис. 1, *а*, *б*. В спектрах идентифицирована синглетная линия с $g=2{,}0028$, шириной «от пика до пика» $H_{pp}=5{,}8$ гс, приписанная нами органическому свободному радикалу (концентрация $8\cdot10^{17}$ спинов/см), а также ряд линий, обусловленных двумя экстремальными ориентировками комплекса ванадила. Электронная конфигурация иона V^{4+} $3d^1$, следовательно, электронный спин $S=1/2$. Ядро изотопа V^{51} (распространение в природе 99,8%) имеет спин $I=7/2$. В связи с этим для каждой ориентации имеется $(21+1)$, т. е. восемь линий сверхтонкой структуры (СТС) ЭПР. Измеренная концентрация V^{51} составила $\sim10^{15}$ спинов/см.

При расчете g-факторов и констант СТС за основу был взят эффективный спиновый гамильтониан аксиальной симметрии обычного вида [1]. Рассчитанные по экспериментальным спектрам с помощью теории возмущения и с точностью до второго приближения константы спин — гамильтониана были равны: $g_{\parallel}=1{,}9615\pm0{,}0003$; $g_{\perp}=1{,}9828\pm0{,}0005$; $A_{\parallel}=172{,}7\pm0{,}2$ Гс; $A_{\perp}=57{,}5\pm0{,}5$ гс. Значения $g_{\perp}$ и $g_{\parallel}$ — перпендикулярное и параллельное значения g-факторов, а $A_{\perp}$ и $A_{\parallel}$ соответственно СТС.

Анализ температурной зависимости спектра ЭПР показал, что изученный ванадильный комплекс характеризуется следующими особенностями. Интенсивность сигналов ЭПР от ванадила постепенно падает по мере возрастания температуры от комнатной до 300° С. Уширения линий ЭПР при этом не происходит. Сигнал ЭПР от органического свободного радикала растет с увеличением температуры. При прокаливании образца в интервале 300—600° С интенсивность сигнала ЭПР от органического радикала достигает максимума при температуре 500° С, а в дальнейшем с ростом температуры падает. Спектр ванадила исчезает полностью при 550° С.

С течением времени происходит восстановление спектра ЭПР прокаленного образца.

Обсуждение результатов. Константы, рассчитанные по спектрам ЭПР, которые были зарегистрированы в природных, не измененных химической обработкой образцах, характеризуются достаточно высокой точностью и имеют хорошую воспроизводимость.

Параметры ЭПР для комплекса ванадила

$g_{\parallel}=1{,}9615+0{,}0005$
$g_{\perp}=1{,}982+0{,}001$
$g_{av}=1/3\ (g_{\parallel}+2g_{\perp})=1{,}975+0{,}001$

$A_{||}(^{51}V)=172{,}5+0{,}5$ гс
$A_{\perp}(^{51}V)=57{,}5+0{,}5$ гс
$A_{iso}(^{51}V)=1/3(A_{||}+2A_{\perp})=95{,}0+0{,}5$ гс

Их значения типичны для четырехвалентного ванадия, присутствующего в форме ванадильного комплекса [4]. В настоящее время имеется много данных по ЭПР ванадильных комплексов, находящихся в различных химических соединениях [10]. Для констант ЭПР ванадила — VO^{2+} установлен ряд общих закономерностей. Опираясь на некоторые из них, можно идентифицировать изученный комплекс. Так, для g-фактора ванадила характерна тенденция к возрастанию (до значения $\sim 2{,}0$) при увеличении степени делокализации парамагнитного электрона на лиганды. Это объясняется понижением роли спин-орбитального взаимодействия электрона. С точки зрения химической природы подобная тенденция указывает на увеличение ароматичности лигандного окружения. Другими словами, происходит возрастание ковалентности связей ванадила с ближайшими лигандами.

В одной из работ [10] было показано, что зависимость $g_{av}=\frac{1}{3}(g_{\parallel}+2g_{\perp})$ от $A_{iso}=\frac{1}{3}(A_{\parallel}+2A_{\perp})$ для VO^{2+} носит приближенно линейный характер; на графике, представленном на рис. 2, выделены области для ванадила с лигандами различного состава. В соответствии с полученными нами данными ванадил из исследованного образца битума попадает в область соединений с кислородными лигандами. Однако следует заметить, что нельзя полностью исключить участие в изученном комплексе и азотных лигандов, поскольку, например, константы фталоцианинов [4] достаточно близки к измеренным нами.

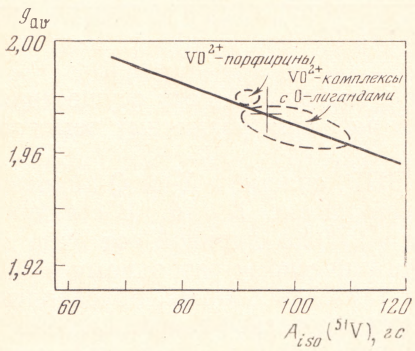


Рис. 2. Зависимость g_{av} от A_{iso} для ванадильных комплексов

В настоящее время в природе известен ряд соединений ванадила в осадочных образованиях. Константы ЭПР, установленные нами, наиболее близки с характеристиками ванадила, которые приводятся в статье В. А. Чиненова с соавторами [7] ($g_{\parallel}=1{,}966\pm0{,}002$; $g_{\perp}=1{,}988\pm0{,}002$; $A_{\parallel}=170\pm2$ гс; $A_{\perp}=55\pm2$ гс).

Проведенные термические исследования битуминозного вещества выявили различия в поведении ванадила и свободного радикала, отчетливо проявляющиеся в спектрах ЭПР. Недавно была обоснована возможность использования отношения интенсивностей сигналов от свободного радикала к ванадилу для характеристики возраста нефти [5]. Соотношение интенсивностей сигналов ЭПР от свободного радикала и ванадила [5] в изученном образце битума указывает на то, что возраст его девонский. Из имеющихся в нашем распоряжении данных следует, что значения указанного соотношения, по-видимому, определяются предшествующей термической историей нефти. Косвенным подтверждением этому служат данные, характеризующие распространенность свободных радикалов в нефтях различного происхождения [2]. Действительно, нефти из более глубоких горизонтов испытали воздействие более высоких температур. Поэтому интенсивность спектров ЭПР свободных радикалов в них должна быть наибольшей, если, конечно, температуры здесь не превышают 500° С.

Выводы. 1. Экспериментальное исследование методом ЭПР в двух микроволновых диапазонах (X и Q) позволило получить достаточно точные значения констант ЭПР ванадиевого комплекса непосредственно в природных образцах битума без их предварительной химической или какой-либо иной обработки.

2. В соответствии с рассчитанными константами и литературными данными наиболее вероятно, что исследованный ванадил представлен комплексом с кислородными лигандами.

3. Высокая термическая устойчивость комплекса ванадила подтверж-

дает его химическую природу и служит доказательством значительной температурной устойчивости природных образований ванадила, которые сохраняют свою индивидуальность по крайней мере до температуры 500° С.

4. Предложена методика ЭПР-исследований, позволяющая проводить идентификацию и полуколичественный анализ соединений ванадила, ассоциирующего с РОВ.

ABSTRACT

PRELIMINARY RESULTS OF BITUMEN INVESTIGATIONS BY EPR TECHNIQUE

I. D. RYABOV, L. V. BERSHOV, I. G. GANEEV

EPR techniques, carried out on the 9.5 GHz (X-diapason) and 35 GHz (O-diapason), in a wide temperature range from —196° C (boiling point of liquid nitrogen) to 600° C, were applied to the treatment of natural bitumens from the Devonian (without preliminary chemical treatment). The EPR-spectra revealed an organic radical with $g=2{,}0028$ and a vanadile complex, for which, according to the theory of perturbation, the calculated second degree spin-Hamiltonian functions are: $g=1.9615+0.0003$; $g=1.9828+0.0005$; $A=172.7+2$ gs, $A=57.5+0.5$ gs. Thermal investigations of the bitumen established differences in the behaviour of the vanadile complex and the organic radical. By comparing these result with data available from previous studies, the vanadile complex was identified as a complex oxygen-containing functional linkage. A new EPR technique is proposed to the investigation of transitional organo-metallic complexes.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. М.: Мир, 1972. 651 с.
2. *Вдовыкин Г. П., Дубров Ю. Н., Маров И. Н.* Свободные радикалы в нефтях Северо-Западного Предкавказья.— Геохимия, 1967, № 7, с. 861—867.
3. *Виноградов А. П.* О происхождении ванадия в нефтях и твердых битумах.— В кн.: Сборник, посвященный академику В. И. Вернадскому. М.: Изд-во АН СССР, 1936. 197 с.
4. *Куска Х., Роджерс М.* ЭПР комплексов переходных металлов. М.: Мир, 1970. 219 с.
5. *Унгер Ф. Г., Яруллин К. С.* О зависимости парамагнетизма нефти от возраста коллектора.— Геохимия, 1978, № 9, с. 1424—1428.
6. *Чиненов В. А., Бабичева Г. Г., Карякин А. В.* Металлы в битумоидах древних и современных осадков.— Геохимия, 1974, № 2, с. 203—211.
7. *Чиненов В. А., Маров И. Н., Беляева В. К.* и др. Изучение ванадия и меди в битумоидах осадочных пород методом ЭПР.— Геохимия, 1975, № 4, с. 112—119.
8. *Cheshire M. V., Berrow M. L., Goodman B. A., Mundie C. M.* Metal distribution and nature of some Cu, Mn and V complexes in humic and fulvic acid fractions of soil organic matter.— Geochim. et cosmochim. acta, 1977, vol. 41, p. 1131—1138.
9. *Goodman B. A., Cheshire M. V.* The bonding of vanadium in complexes with humic acid: an electron paramagnetic resonance study.— Geochim. et cosmochim. acta, 1975, vol. 39, N 12, p. 1711—1713.
10. *Goodman B. A., Raynor T. B.* Electron spin resonance of transition complexes.— Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 1970, vol. 13, p. 135—362.

УДК 553.1 : 543.422.8

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДИФРАКТОМЕТРИИ И ЭВМ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

К. Р. УТСАЛ

Горючие сланцы, как известно, представляют собой весьма сложный объект для аналитического исследования. В настоящей статье предлагается метод определения содержаний органического вещества (ОВ) при проведении количественного фазового рентгеноструктурного анализа горючих сланцев.

Из литературных данных [1, 2, 5—7, 9—12] известно, что органическая, а также неорганическая аморфные фазы дают на дифрактограмме диффузный максимум. Предлагаемый метод основан на том, что по характеру диффузного максимума на дифрактограмме можно установить содержание ОВ и неорганической рентгеноаморфной фазы.

При рентгеновском исследовании горючих сланцев $Fe_{K\beta}$-излучением было установлено, что кероген дает диффузный максимум при угле θ около 12°. Для более точной локализации диффузного максимума и его высоты снимали дифрактограммы исследуемых образцов в пределах углов θ 1—45°.

На рис. 1 показаны характерные дифрактограммы для некоторых минералов, входящих в состав горючих сланцев. Зачастую в научных работах приводятся иллюстративные дифрактограммы для того, чтобы показать, какие значения межплоскостных расстояний характеризуют ту или иную кристаллическую фазу. В данном случае цель автора — обратить внимание на линии фона, особенно на его высоту, и на местоположение диффузного максимума на дифрактограмме. Поэтому уровень фона отмечен непрерывной линией. Все дифрактограммы сняты на дифрактометре ДРОН-05, приспособленном для исследования глинистых минералов [7]. Напряжение на рентгеновской трубке БСВ-6_{Fe} было 25 кВ и сила тока 10 мА.

При исследовании озерно-болотных отложений Эстонии было установлено, что площадь диффузного максимума зависит от количества ОВ, содержащегося в образце [9]. При изучении горючих сланцев с целью определения содержания органического материала измерялась высота диффузного максимума на дифрактограмме (Δf).

Истинное количество ОВ рассчитывалось по формуле $C_{орг}$, % = 100 — (зольность + CO_2 + влажность). Зольность, CO_2, влажность и другие технические показатели горючих сланцев определяли в лаборатории Кохтла-Ярвеской геологической партии.

На графике (рис. 2), где по оси ординат отложены значения Δf и по оси абсцисс — процентное содержание углерода, видно, что между этими двумя параметрами существует нелинейная зависимость. Математическая обработка данных по методу наименьших квадратов показывает, что вышеописанную зависимость можно выразить функцией вида $y = ax^2 + bx + c$, где $y = \Delta f$ и $x = C_{орг}\%$.

В то же время по литературным данным [4, 5] известно, что между содержанием ОВ в горючих сланцах и теплотворной способностью, а также между содержанием ОВ и выходом смолы существует линейная зависимость $y = ax$.

Знание функциональной зависимости дает возможность осуществлять дальнейшие вычисления на ЭВМ с программным управлением. Изучались образцы горючих сланцев Эстонии и имеющиеся у автора образцы сланцев волжского яруса (из материалов Оренбургского и Ухтинского ТГУ).

С помощью рентгенодифрактометрического анализа горючих сланцев были установлены количественные содержания следующих минералов: кварца, кальцита, арагонита, доломита, полевого шпата, гидро-

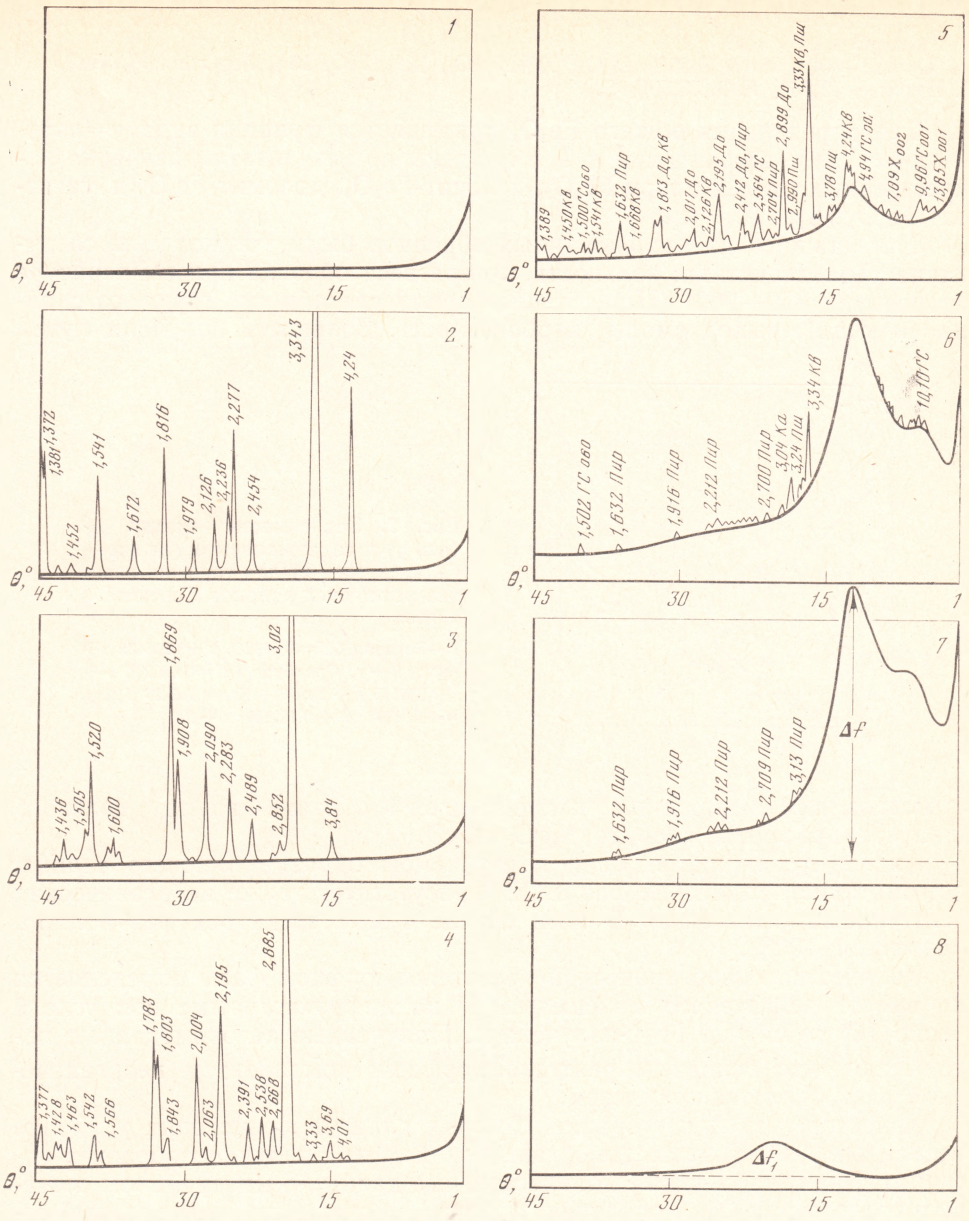


Рис. 1. Дифрактограммы горючих сланцев и карбонатных пород

1 — собственный фон дифрактометра, *2—8* — дифрактограммы: *2* — кварца, *3* — кальцита, *4* — доломита, *5* — горючего сланца Эстонии, *6* — керогена-90, *7* — керогена-90+HCl+HF, *8* — минеральной ваты; Пир — пирит, Гс — гидрослюда, Ка — кальций, Пш — полевой шпат, Кв — кварц, До — доломит, Х — хлорит

слюды, хлорита, пирита, окислов железа. Кроме того, описанным выше методом определялось содержание ОВ в исследуемых образцах. Зная химический состав различных минералов, можно с помощью специально составленной программы рассчитать на ЭВМ «Электроника С-50» содержания следующих компонентов горючих сланцев: SiO_2, CaO, MgO, CO_2, Al_2O_3, K_2O, Fe_2O_3, FeO и S.

Ниже приведен химический состав минералов, который был взят за основу при составлении программы для ЭВМ:

1. Кварц — 100% SiO_2.
2. Кальцит — 56,02% CaO, 43,971% CO_2.
3. Доломит — 30,409% CaO, 21,862% MgO, 47,729% CO_2.
4. Полевой шпат — 65% SiO_2, 20% Al_2O_3, 12% K_2O, 3% Na_2O.

5. Гидрослюда — 50% SiO_2, 25% Al_2O_3, 6% K_2O, 1,9% Na_2O, 4% Fe_2O_3, 2% FeO, 2% MgO и 10% H_2O.
6. Хлорит — 30% SiO_2, 9,20% Al_2O_3, 10% Fe_2O_3, 15% FeO, 15% MgO и 10% H_2O.
7. Пирит — 59,86% FeO, 53,50% S.

Для определения общего Fe_2O_3 применяется функция вида $y=ax^2+bx+c$, где коэффициенты a, b, c найдены по результатам изучения искусственных смесей кварц-Fe_2O_3, кальцит-Fe_2O_3, доломит-Fe_2O_3 и магнезит-Fe_2O_3 [8].

Для каждого из исследованных образцов были установлены следующие характеристики: зольность, потеря веса образца при температуре нагревания 850—900° (Ппп), теплотворная способность горючего сланца (в ккал), выход смолы, карбонатность. Зольность получали путем

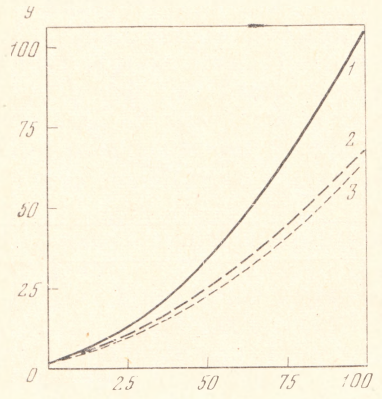


Рис. 2. Зависимость между Δf (ось y) и содержанием органики — $C_{орг}$, % (ось x) для горючих сланцев различных районов Советского Союза

1 — Эстония ($\Delta f=0{,}008245\ x^2+0{,}215432\ x+2$); 2 — г. Оренбург ($\Delta f=0{,}005234\ x^2+0{,}136545\ x+2$); 3 — Коми АССР ($\Delta f=0{,}004207\ x^2+0{,}199257\ x+2$)

суммирования содержаний находившихся в образце кварца, полевого шпата, гидрослюды, хлорита, MgO и CaO.

Анализ усложняется, если в изучаемом образце горючего сланца, помимо кристаллических фаз и ОВ, присутствует также неорганическая рентгеноаморфная фаза. В этом случае сумма всех трех фаз должна равняться 100%.

Количество неорганической рентгеноаморфной фазы определяется по высоте диффузного максимума Δf на дифрактограмме при угле θ около 16° (в случае $Fe_{K\alpha}$-излучения). Полученные автором данные показывают, что основным рентгеноаморфным компонентом неорганической фазы является кремнезем.

Известно, что при сгорании горючих сланцев происходит удаление элементов C, O, N, часть же органической серы с кальцием образует ангидрит. Зная это, а также количественные данные о минеральном составе и содержании ОВ в образцах, можно предсказывать минеральный состав золы горючего сланца и по нему рассчитывать приблизительный химический состав золы.

Таким образом, применение дифрактометрического анализа горючих сланцев с последующей математической обработкой полученных данных позволяет определить:

1) минеральный состав сланцев — содержание (в %) кварца, кальцита, доломита, полевого шпата, гидрослюды, хлорита, пирита, окислов железа;

2) содержание (в %) ОВ и рентгеноаморфной неорганической фазы;

3) содержание (в %) основных химических компонентов минеральной фазы — SiO_2, CaO, MgO, CO_2, Al_2O_3, K_2O, Fe_2O_3, FeO, S;

4) технические показатели — карбонатность, нерастворимый остаток, потерю при прокаливании, зольность, теплотворную способность, выход смолы, плотность.

Для определения достаточно иметь 50—100 мг тонкого порошка исследуемой породы. Затем по дифрактограмме измеряются высоты характерных пиков минералов и три параметра фона (Δf, Δf_1 и $hf_{45°}$). Даль-

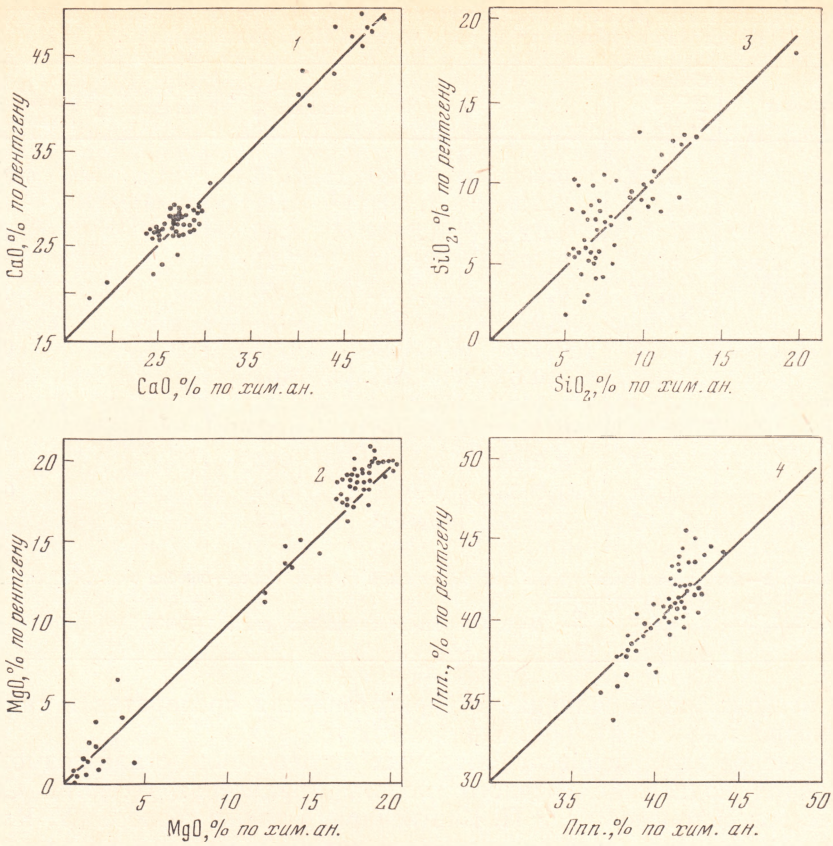


Рис. 3. Сравнение результатов рентгендифрактометрического и химического анализов
1 — CaO; *2* — MgO; *3* — SiO_2; *4* — Ппп

нейшие вычисления проводятся на ЭВМ. Изучение сланцев по данной методике требует сравнительно небольших затрат времени — до 1 часа. Применение других известных методов исследования потребует значительно большего времени.

Таким образом, внедрение вышеописанной методики обеспечивает повышение эффективности аналитического исследования горючих сланцев.

Судить о надежности данного метода можно по графикам рис. 3, где по оси ординат отложены данные химического состава образцов, рассчитанные на основе дифрактометрии, а по оси абсцисс — результаты химического анализа, полученные в химической лаборатории Управления геологии Совета Министров Эстонской ССР. Аналогичные графики составлены для сравнения технических показателей горючих сланцев Эстонии и сланцев волжского яруса, для которых имелись результаты технического анализа.

По высоте и местоположению диффузного максимума на дифрактограмме установлено, что тип ОВ в вышеуказанных месторождениях горючих сланцев существенно различается (см. рис. 2).

Чтобы устранить неточности, обусловленные нестабильностью дифрактометра, с одного препарата снимали шесть дифрактограмм. Часть полученных результатов приведена в таблице. Как видно из этой таблицы, «коридор ошибок» при повторных исследованиях рентгендифрактометрическим методом заметно меньше, чем допустимые нормы для химического анализа.

Для получения по вышеописанному методу высококачественных результатов необходимо проводить все операции при дифрактометриче-

Оценка стабильности работы дифрактометра ДРОН-05 при определении минерального и химического состава карбонатных пород (образец П. А. Вингисаара)

Компонент	Средний состав $\bar{x}$, %	σ^2	σ	Относительная ошибка, %	По химическим анализам, %	Средняя абсолютная ошибка, %
Кварц	3,52	0,0951	0,3083	8,76		0,31
Кальцит	54,74	1,4164	1,1901	2,17		1,19
Доломит	36,48	1,2242	1,1064	3,03		1,11
Полевой шпат	0,89	0,0041	0,0642	7,21		0,06
Гидрослюда	4,37	0,2604	0,5103	11,66		0,51
CO_2	41,5	0,0735	0,2711	0,65		0,27
CaO	41,78	0,1725	0,4154	0,99	6	0,42
MgO	7,98	0,0587	0,2424	3,04	16	0,24
Ппп	41,9	0,0527	0,2296	0,40	4	0,23
SiO_2	6,28	0,1712	0,4137	6,58	16	0,41
Al_2O_3	1,27	0,0106	2,1227	9,66	36	0,12
K_2O	0,40	0,00067	0,0259	6,47	25	0,02
Карбонат	91,22	0,3629	0,6024	0,66		0,60

Примечание. $\bar{x}$—допустимые расхождения при химическом анализе пород—ошибка относительная. Дисперсия: $\delta^2=\frac{\Sigma (x-\bar{x})^2}{N}$; $\delta=\sqrt{\frac{\Sigma (x-\bar{x})}{N}}$; $N=6$. Относительная ошибка равна $\frac{6}{\bar{x}}\cdot 100$.

ских исследованиях, начиная от приготовления препаратов и снятия с них дифрактограмм в строго одинаковых условиях.

Успешное завершение описываемых исследований стало возможным благодаря поддержке главного геолога Управления геологии Совета Министров Эстонской ССР П. Вингисаара, а также геолога У. Каттая, которые предоставили в распоряжение автора образцы и данные их химического и технического анализов.

Все аналитические исследования осуществлены при участии химика-аналитика В. И. Ужал.

ABSTRACT

ON THE EFFICIENCY OF X-RAY DIFFRACTION AND ELECTRO-COMPUTING TECHNIQUES IN COMPLEX INVESTIGATIONS OF OIL SHALES AND CARBONACEOUS ENVIRONMENTAL ROCKS

K. R. UTSAL

For quantitative phase analyses of bituminous black shales, a method of determining the organic content by the pattern of the diffusion maximum on the X-ray diffractogram is proposed. Subsequent electron-computing of the acquired data provides the means for rapid determination of the chemical, as well as the mineral composition of the shales, the organic content and other properties (calorific capacity, resin yield, density, ash content). Data on the shale composition may be used for quantitative predictions of the major ash constituents. The proposed method increases essentially the efficiency of laboratory investigations of bituminous shales.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дубовик В. И., Носов Г. И.* Дифрактометрическое определение содержания конденсированной ароматики в органическом веществе осадочных пород.— В кн.: Рентгенография минерального сырья. М.: ВИМС, 1977, с. 133—139.
2. *Дубовик В. И., Четвериков О. П.* Рентгеноструктурные исследования небитуминозной части рассеянного органического вещества.— ДАН СССР, 1974, т. 219, № 2, с. 454—457.

3. *Каттай В. А., Морозов О. В.* Изучение качественных показателей горючих сланцев при геологоразведочных работах.— В кн.: Состояние минерально-сырьевой базы сланцевой промышленности СССР и перспективы развития добычи горючих сланцев. Таллин, 1978, с. 73—86.
4. *Каттай В. А., Юргенрелдт Г. Ю.* Добыча, использование горючих сланцев и требования промышленности к их качественной характеристике.— В кн.: Состояние минерально-сырьевой базы сланцевой промышленности СССР и перспективы развития добычи горючих сланцев. Таллин, 1978, с. 86—97.
5. *Куприн П. Н., Сорокин В. М.* Нерастворимая часть органического вещества осадков Черного моря.— Литол. и полезн. ископ., 1976, № 5, с. 35—48.
6. *Умнова Е. Г., Успенский В. А.* Применение дифрактометрического метода при диагностике природных рентгеноаморфных органических образований.— В кн.: Рентгенография минерального сырья. М.: ВИМС, 1977, с. 120—132.
7. *Утсал К.* О технике и методике исследования глинистых минералов рентгеновскими методами.— Уч. зап. Тарт. гос. ун-та, 1971, вып. 286, с. 3—51.
8. *Утсал К. Р., Утсал В. И.* О возможности определения количества гематита, корунда и кварца в их бинарных смесях рентгендифрактометрическим методом: Тез. докл. VII Всесоюз. совещ. по рентгенографии минер. сырья. Ч. 2. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1977, с. 17—18.
9. *Утсал К. Р., Утсал В. И., Лыокене Э. А.* Рентгендифрактометрический метод исследования количества аморфной органики и соединений железа в современных озерных и болотных осадках: Тез. докл. VII Всесоюз. совещ. по рентгенографии минер. сырья. Ч. 2. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1977, с. 36—37.
10. *Klug H. P., Aleksander L. E.* X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. N. Y.; L., 1954.
11. *Mezosi I., Mucsi M.* Data on the geology and mineralogy of the oil shale occurrence at Pula, Hungary.— Acta mineral.-petrogr. Szeged, 1976, k. XXII/2, old. 195—220.
12. *Otolora G., Heiss H. H., Jarosewich E.* Modal analysis of igneous rocks by X-ray diffraction methods with examples from St. Paul's rock and an olivine nodule.— Amer. Sci., 1969, vol. 267, p. 822—840.
13. *Varsanyi I., Liszkai M.* Sediment volume of the Hungarian OIOil shales in organic solvents.— Acta mineral.-petrogr. 1976, k. XXII/2, old. 221—229.

УДК 549.212

О ВЛИЯНИИ МЕТАМОРФИЗМА НА ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДИСТОГО ВЕЩЕСТВА В ОСАДОЧНО-МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ УКРАИНСКОГО ЩИТА

В. Е. ЗАКРУТКИН

В последнее время уделяется значительное внимание изучению графита в докембрийских осадочно-метаморфических комплексах. Интерес к этому минералу определяется прежде всего многочисленными данными, свидетельствующими об определенной зависимости между степенью метаморфизма пород и свойствами захороненного в них углеродистого вещества. Графит—особенно благоприятный объект для подобных исследований, так как, обладая постоянным составом, он способен реагировать на метаморфические преобразования лишь посредством изменений агрегатного и структурного состояний [3].

Основная масса углеродистого вещества в осадочно-метаморфических породах Украинского щита представлена графитом. В соответствии с классификацией, предложенной Св. А. Сидоренко [4], встречающиеся здесь формы графита можно отнести к трем морфогенетическим типам — тонкодисперсному, межзерновому (межкристаллическому) и трещинному. Первый из названных типов характерен для первично-осадочных пород Криворожского района, измененных в условиях зеленосланцевой фации метаморфизма. Мельчайшие (размером 0,002—0,006 мм) частицы графитового вещества более или менее равномерно распределены в породах. Кроме того, тонкодисперсный графит нередко концентрируется в слойках, обогащенных слюдистыми минералами, что

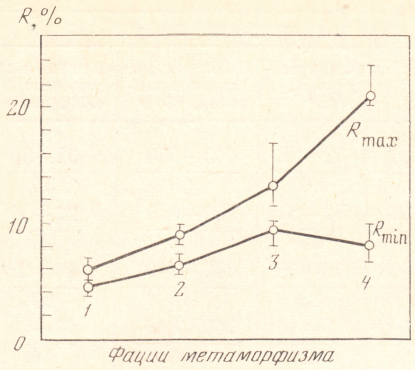
подчеркивает тонкую полосчатость пород. Морфологически графит встречается в виде хлопьевидных и лапчатых выделений, лишенных четкой кристаллографической огранки, реже — в виде удлиненных чешуек и гексагональных кристаллов, фиксирующихся только под электронным микроскопом.

Межзерновая (или межкристаллическая) форма выделения графита является наиболее распространенной. Она свойственна широкому литологическому спектру первично-осадочных пород, метаморфизированных в условиях от эпидот-амфиболитовой фации до гранулитовой включительно, и встречается в пределах Криворожского, Приазовского и Побужского районов. Детальные исследования ориентированных аншлифов позволили выявить связь морфологии межзернового графита с определенным типом метаморфических пород. Так, в кварцитах и кварцито-гнейсах, в мраморах и кальцифирах он представлен нечетко выраженными ромбоэдрическими кристаллами, реже — древовидными и роговидными (ласточкин хвост) сдвойникованными агрегатами. В биотитовых гнейсах графит тесно ассоциирует с биотитом, а в амфиболовых — с зернами роговой обманки и встречается в виде гексагональных чешуек и пластинок. Размеры кристаллов межзернового графита варьируют от 0,006 до 1 мм и более, закономерно увеличиваясь с ростом степени метаморфизма.

Последняя из изученных форм проявлений графита — трещинная — свойственна, как правило, наиболее метаморфизованным породам Приазовского и Побужского районов (амфиболитовая и гранулитовая фации метаморфизма). Размеры выделений, относящихся к этому морфогенетическому типу, изменяются от микроскопических (сотые и десятые доли миллиметра) до гигантских (первые десятки сантиметров). В такой форме находится углеродистое вещество большинства графитовых месторождений Украинского щита.

Различные типы углеродистого вещества в осадочно-метаморфических породах связаны одни с другими постепенными переходами, но, как показал анализ их взаимоотношений, первичной следует считать точечную (тонкодисперсную) форму выделений. Остальные являются производными от нее, т. е. вторичными, и связаны, вероятно, с определенной подвижностью углерода при метаморфизме. Следует напомнить, что графит устойчив в кислой среде и подвижен в щелочной. Этим обстоятельством можно объяснить увеличение размера чешуек графита в зонах гранитизации метаморфических толщ, характеризующихся проявлением щелочного метасоматоза. Углерод, приобретая в щелочной среде некоторую подвижность, не вступает в соединения с другими минеральными фазами [2] и образует более крупные кристаллы, поскольку играет в этом случае роль избыточного компонента. В ходе метаморфизма происходила, очевидно, не только сегрегация и перекристаллизация графита, но и его миграция за пределы пласта, содержащего исходное углеродистое вещество, с образованием трещинно-прожилкового типа минерализации.

Известно, что эволюция форм выделений углеродистого вещества в процессе регионального метаморфизма сопровождается его определенными структурными преобразованиями. Последние, как показали исследования Уббелоде и Льюиса [6], выражаются в формировании и росте гексагональных сеток атомов углерода, в упаковке их в параллельные слои с образованием пакетов различной толщины и, наконец, во взаимной ориентации углеродных гексагонов в параллельных плоскостях с образованием максимально упорядоченной структуры графита. Отмеченные структурные изменения углеродистого вещества, происходящие при метаморфизме, априори должны выражаться в соответствующих изменениях его физических параметров, что позволяет использовать их в качестве показателя принадлежности вмещающих пород к определенной фации метаморфизма. Такими показателями в настоящее время служат данные рентгеноструктурного и термографического анализов. Ис-



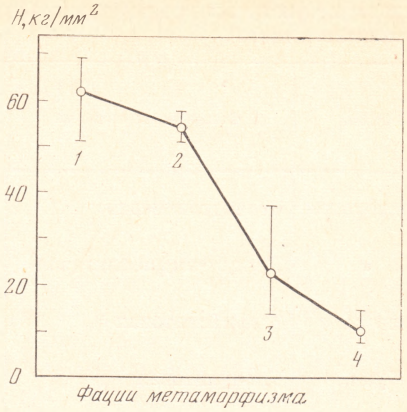


Рис. 1. Зависимость отражательной способности графита от степени метаморфизма вмещающих пород

Фации метаморфизма: *1* — зеленосланцевая, *2* — эпидот-амфиболитовая, *3* — амфиболитовая, *4* — гранулитовая

Рис. 2. Зависимость микротвердости графита от степени метаморфизма вмещающих пород

Условные обозначения см. на рис. 1

пользуются также методы инфракрасной спектроскопии, но они, как выяснилось [1, 5], эффектны только при изучении слабо метаморфизованного органического вещества (ОВ).

В угольной геологии для определения степени катагенетического преобразования углей, как известно, широко применяются отражательная способность и микротвердость. Учитывая, что графит представляет собой конечный продукт метаморфизма ОВ, мы предприняли попытку выяснить возможность использования этих показателей для определения степени метаморфизма графитсодержащих толщ докембрия.

Измерение отражательной способности производилось в стандартных условиях на фотоэлектронной установке ПООС-1 с минераграфическим микроскопом в поляризованном свете при длине волны 546 мк. Измерялись максимальный и минимальный показатели отражения в двух взаимно перпендикулярных срезах. Микротвердость графита определялась методом статического вдавливания четырехгранной алмазной пирамиды с углом при вершине 136° и квадратным основанием на приборе ПМТ-3 по методике, разработанной во ВНИГРИуголь.

Количество точек измерения отражательной способности и микротвердости графита в каждом аншлифе составляло около 30, по которым определялись средние арифметические величины. Каждая фация метаморфизма охарактеризована 15—30 образцами. Измерения, проведенные на больших сериях аншлифов, показали, что графит каждой из изученных фаций метаморфизма характеризуется вполне определенными значениями отражательной способности и микротвердости, пределы колебаний которых для каждой фации сравнительно невелики. Оценка достоверности среднего, произведенная с помощью критерия температуры (t) по Стьюденту, показала высокую достоверность этих параметров: во всех случаях вычисленные значения t превосходили значения t при 5%-ном уровне значимости.

Результаты изучения отражательной способности и микротвердости графита в метаморфических породах Украинского щита позволяют сделать следующие выводы.

1. Отражательная способность графита увеличивается в метаморфическом ряду от зеленосланцевой фации до гранулитовой включительно с 5,8 до 21,1% по максимальному показателю отражения (R_{max}; рис. 1). Минимальный показатель отражения возрастает вплоть до ам-

Некоторые физические параметры графита из метаморфических пород Украинского щита

Район	Фация метаморфизма	Физические параметры графита			
		Отражательная способность R_{max}, %	Микротвердость H, кг/мм²	Температура начала выгорания, °С	Полуширина рефлекса (002), мин
Криворожье	Зеленосланцевая	5,1—6,8 / 5,8	52—68 / 60	440—550 / 500	32—38 / 35
»	Эпидот-амфиболитовая	8,1—9,2 / 8,7	52—57 / 54	550—650 / 600	22—30 / 26
Приазовье	Амфиболитовая	11,2—16,8 / 13,4	15—38 / 23	680—740 / 710	18—22 / 20
Побужье	Гранулитовая	20,9—24,0 / 21,1	8—16 / 12	760—840 / 800	12—16 / 14

Примечание: В числителе—пределы колебаний, в знаменателе—среднее.

фиболитовой фации метаморфизма, а затем несколько снижается в гранулитовой. Такое снижение отражательной способности по минимальному показателю следует связывать с резким возрастанием ее анизотропии, которое, по-видимому, является следствием усиления взаимной ориентации углеродных гексагонов в параллельных плоскостях, что и имеет место на конечных стадиях структурных преобразований графита [6].

2. Микротвердость графита и степень его метаморфизма связаны обратной зависимостью (рис. 2). Максимальные ее значения характерны для пород зеленосланцевой фации метаморфизма; меньше они в образцах, представляющих эпидот-амфиболитовую и амфиболитовую фации, и минимальные — в породах гранулитовой фации.

3. Границы между фациями метаморфизма, определенные по отражательной способности и микротвердости графита, иногда несколько перекрываются. Это объясняется, по-видимому, неоднородностью изометаморфного графита, что и фиксируется иногда на некоторых стадиях метаморфизма.

Результаты измерений отражательной способности и микротвердости графита в породах разных фаций метаморфизма представлены в таблице. Здесь же для сравнения приведены данные рентгеноструктурного и термографического анализов графита, выполненные нами для контроля. Эти результаты, несомненно, свидетельствуют о наличии устойчивой связи между степенью метаморфизма пород и отражательной способностью и микротвердостью заключенного в них графита.

Таким образом, проведенные исследования отражательной способности и микротвердости графита выявили возможности их использования в качестве новых надежных критериев для определения степени метаморфизма графитсодержащих толщ докембрия. Следует отметить, что как показатели метаморфизма они имеют очевидные преимущества перед другими используемыми в настоящее время параметрами в связи с простотой аналитических операций и большой производительностью методов.

ABSTRACT

ON THE INFLUENCE OF METAMORPHISM ON THE FORMS AND PHYSICAL PROPERTIES OF CARBON MATTER IN SEDIMENTARY-METAMORPHIC ROCKS OF THE UKRAINIAN SHIELD

V. E. ZAKRUTKIN

An attempt is made to determine the degree of metamorphism of graphite-containing rocks by the rate of reflectivity and microhardness of graphite. Measurements carried out on a number of ground-end samples served to establish individual rank-indexes of graphite in each metamorphosed facies. The simplicity of the analytical apparatus and the high efficiency of the techniques in determining the rate of reflectivity and microhardness of graphite have and obvious advantage of the proposed indexes, as compared to other indicators of the degree of metamorphism employed to-day.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Глебовская Е. А., Мельцанская Т. Н., Сургова Н. З.* Инфракрасные спектры битумоидов рассеянного органического вещества пород.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1971, № 5, с. 110—124.
2. *Кейльман Г. А.* Мигматитовые комплексы подвижных поясов. М.: Недра, 1974. 200 с.
3. *Мельник Ю. П., Ярощук М. А., Русько Ю. А.* и др. Графит в железисто-кремнистых породах Криворожья и его эволюция при метаморфизме.— Геол. журн., 1975, № 3, с. 25—33.
4. *Сидоренко Св. А., Сидоренко А. В.* Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия. М.: Наука, 1975. 140 с.
5. *Соколова Н. Т., Моторина З. М., Успенский В. А.* и др. Преобразования рассеянного органического вещества под воздействием процессов контактового метаморфизма и урановосных гидротермальных растворов.— Геохимия, 1972, № 1, с. 110—123.
6. *Уббелоде А. Р., Льюис Ф. А.* Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. 256 с.

УДК 550.4 : 547.9(474)

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ПРИБАЛТИЙСКИХ ГРАПТОЛИТОВЫХ СЛАНЦЕВ

И. Ф. ЮСУПОВА

Диктионемовые (граптолитовые) горючие сланцы Прибалтики входят в состав так называемой комплексной полезной толщи, включающей в себя также фосфориты и глауконитовые песчаники. Это темно-коричневые аргиллиты с содержанием органического вещества (ОВ) (керогена) около 15%, равномерно распределенного в породе. Свое название они получили по найденным в них остаткам граптолитов *Dictyonema* и присущей им сланцеватости. Диктионемовые сланцы представляют интерес как слабо измененный аналог широко распространенных граптолитовых сланцев. Последним, как известно, принадлежит видное место среди отложений раннего палеозоя, они занимают обширные площади на всех континентах [3] и привлекают внимание геологов разнообразием полезных ископаемых.

Прибалтийский сланценосный бассейн (кроме диктионемовых, здесь развиты еще и кукерситовые горючие сланцы) в структурном отношении приурочен к северо-восточному борту Балтийской синеклизы, наложенной на южный склон Балтийского щита. Большинство исследователей выделяют структурный комплекс фундамента, представленный кристаллическими образованиями архейского и протерозойского возраста, и

комплекс осадочного чехла платформы, который сложен породами ранне- и среднепалеозойского возраста. Диктионемовые сланцы слагают тюрисалускую пачку пакерортского горизонта нижнего ордовика; местами они входят в состав орасоясской и маардусской пачек того же горизонта [11]. Нами изучалось ОВ диктионемовых сланцев тюрисалуской пачки, там, где они выходят на поверхность в пределах Эстонской ССР и Ленинградской области; мощность ее уменьшается с запада на восток от 7 до 1 м, в этом же направлении возрастает и количество прослоев песчано-алевритового материала. По всей площади распространения диктионемовых сланцев в них отмечаются многочисленные конкреции сульфидов.

При изучении ОВ диктионемовых сланцев применялся комплекс петрографических, химико-битуминологических и других методов исследования. Микроскопическое изучение проводилось с использованием методики А. И. Гинзбурга, разработанной для петрографического анализа ОВ горючих сланцев [1]. В проходящем, отраженном и ультрафиолетовом свете изучались двусторонне-полированные шлифы (покрытые и непокрытые) из горючих сланцев, вмещающих пород и концентратов нерастворимого (в органических растворителях и щелочах) органического вещества (НОВ), а также аншлифы — брикеты из НОВ.

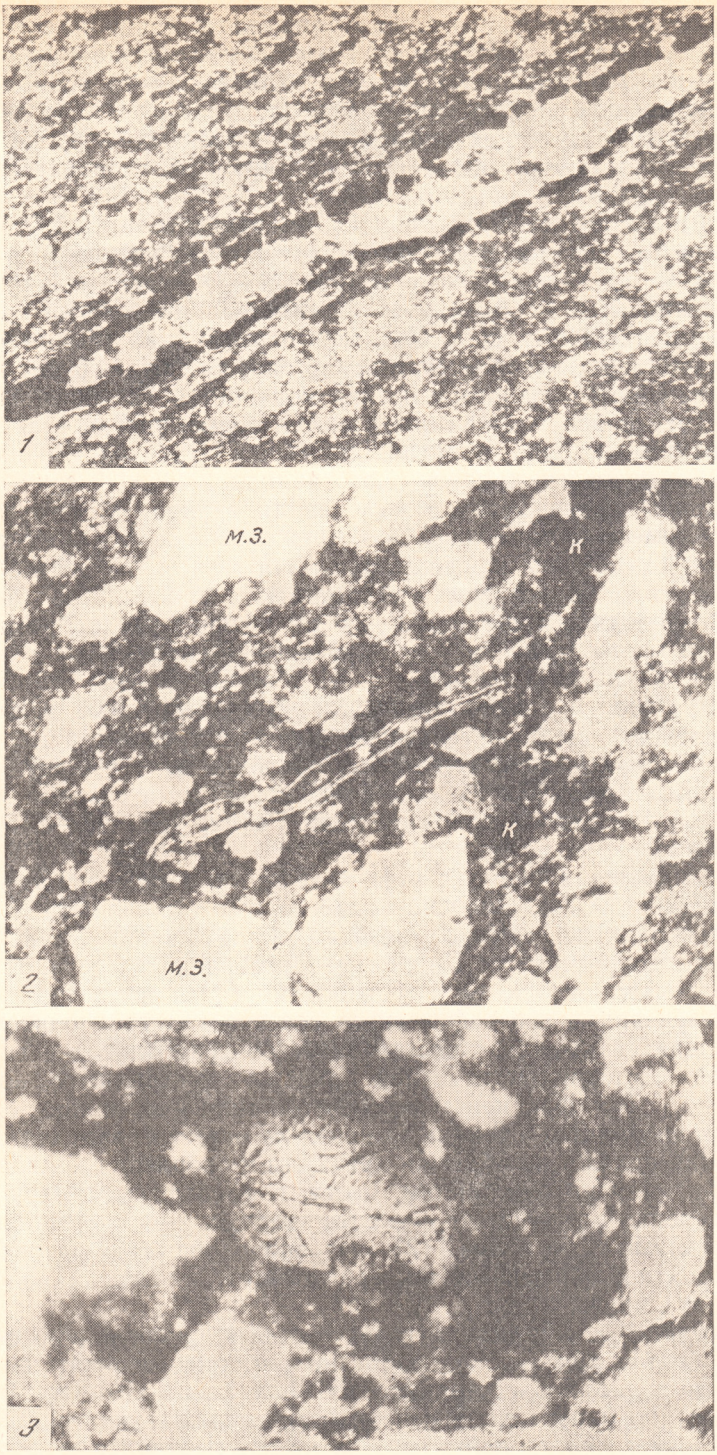
Под микроскопом в прибалтийских граптолитовых сланцах различаются (как и в других горючих сланцах) органо-минеральная основная масса и рассеянные в ней минеральные зерна и органические микрокомпоненты.

Органо-минеральная основная масса представляет собой тонкодисперсную смесь бесструктурного ОВ с глинистым материалом. Это бесструктурное ОВ относится к коллоальгиниту, имеет в концентрированной форме (нерастворимое ОВ, полученное в результате химико-битуминологического анализа) темно-коричневый или шоколадный цвет и пропитывает глинистую массу, что обусловило коричневую и коричневато-черную окраску породы. Глинистая составляющая органо-минеральной массы породы представлена в основном гидрослюдой, иногда с примесью каолинита [11].

Органические микрокомпоненты, включенные в органо-минеральную основу породы, представлены в основном остатками граптолитов различной сохранности. Последние отнесены к органическим микрокомпонентам на основании близости их к ОВ самих сланцев [5] по элементному составу и некоторым оптическим свойствам: характерному для ОВ осадочных пород цвету в проходящем свете, изотропности и т. д.

Граптолиты — вымершие колониальные морские организмы. Остатки их колоний — рабдосом — состоят из хитиноподобного вещества серацина, являющегося азотно-углеродистым соединением [7]. Некоторые данные, однако, не подтверждают присутствие хитина в скелетных образованиях граптолитов [3]. Рабдосомы граптолитов имеют вид ветвей, образованных сообщающимися между собой ячейками — теками, в которых помещались отдельные зосиды [7]. Род *Dictyonema*, давший название сланцам, представлен главным образом псевдопланктонными и отчасти бентосными формами. Жили и размножались граптолиты в мелководных прибрежных районах, в зоне накопления глинистых илов у низких участков побережий лагун [6]. При микроскопическом изучении различаются остатки собственно граптолитов и «оболочки яиц». Последние выделены условно на основании работ А. М. Обута [7] и и В. Н. Павлинова [8].

Остатки собственно граптолитов состоят, как правило, из отдельных оболочек или их скоплений, расположенных параллельно напластованию, а также из бесформенных мелких обрывков (крошки). Среди остатков хорошей сохранности различаются две разновидности. Первая представлена оболочками тек эллипсоидальной формы с острыми слегка оттянутыми концами, черными, непрозрачными, иногда просвечивающими в проходящем свете, изотропными, нелюминесцирующими,



Диктионемовые сланцы

1 — Эстонская ССР, коллоальгинитовый тип керогена, тека граптолитов (первая разновидность) в коллоальгинитовой органо-минеральной основной массе, ×300; *2* — тека граптолитов (вторая разновидность) в коллоальгинитовой органо-минеральной массе (*к* — коллоальгинит, пропитывающий глинистый материал породы, *м.з.*— минеральные зерна), ×400; *3* — «оболочка яйца» в коллоальгинитовой органо-минеральной массе, ×200

обычно рассеченными поперечными трещинами (подобными трещинам усыхания в линзочках витринита). Полость тек обычно выполнена глинисто-кремнистым веществом, причем интересно, что тонкодисперсное ОВ, пропитывающее окружающую породу, здесь в полости теки, обычно отсутствует. Размер тек первого типа колеблется в пределах 0,01—0,06 мм. Содержание их в шлифах, как правило, незначительное (фототаблица, *1*, *2*).

Второй тип представлен оболочками тек сплюснутой, чечевицеобразной формы, светло-желтого, желтого и темно-красного цвета, обычно изотропными, но иногда просвечивающими в скрещенных николях желтым и красноватым цветом, цвет люминесценции желтый, темно-желтый. Полость тек в отличие от остатков первого типа обычно выполнена тем же веществом, которое составляет окружающую органо-минеральную массу. Размер тек второго типа колеблется в пределах 0,02—0,25 мм. Такие оболочки тек встречаются редко, иногда в виде разрозненных обломков. Это, вероятно, другой вид граптолитов или только начинающие развиваться особи (фототаблица, *2*).

«Оболочки яиц» — условно выделенная группа тел органической природы — имеют обычно округлую, реже овальную форму с четкими контурами. Такие тела иногда встречаются внутри тек граптолитов, что и дало возможность отнести их к остаткам граптолитов (фототаблица, *3*). В проходящем свете для них характерны разнообразные оттенки желтого цвета, реже буровато-красного, в скрещенных николях они изотропны, в ультрафиолетовом свете люминесцируют темно-желтым свечением. «Оболочки яиц» обычно гладкие, однородные, реже встречаются мелкокомковатые, петельчатые, местами трещиноватые, часто похожие на смоляные тела. Отдельные оболочки имеют черную оторочку (которая, вероятно, представляет собой поперечный разрез теки граптолита), заключающую описываемое тело. Размер тел 0,05—0,15 мм, иногда до 0,3 мм.

В граптолитовых сланцах отмечены органические включения невыясненной природы. Это удлиненные прямоугольные обломки (до 0,3 мм), в центральной части которых нередко обнаруживается узкая полоска более светлого материала. Подобные образования встречаются редко и имеют, вероятно, отношение к граптолитам (фрагменты немы, сикулы).

При изучении петрографического состава ОВ граптолитовых сланцев обращает внимание сходство остатков граптолитов с некоторыми микрокомпонентами растительной природы (витринитом, коллоальгинитом и др.). Так, фрагменты тек первого типа напоминают линзочки и прожилки витринита, а тонкие удлиненные остатки граптолитов второго типа иногда похожи на обрывки кутикулы и скопления коллоальгинита. «Оболочки яиц» по очертаниям, цвету, размерам, характеру люминесценции нередко напоминают смоляные тела, а иногда и талломоальгинит. Описанные нами ранее [12] «витреноподобные» образования являются, вероятно, обрывками тек граптолитов, а остатки водорослей — «оболочками яиц».

Петрографический анализ граптолитовых сланцев показывает, что они отличаются довольно однообразным микрокомпонентным составом ОВ, почти полностью состоящего из коллоальгинита, находящегося в составе органо-минеральной основной массы. Остатки граптолитов немногочисленны, лишь в единичных случаях их содержание достигает десятков процентов. Минеральные компоненты не отличаются разнообразием и представлены чешуйками гидрослюд, зернами кварца, полевых шпатов, фрамбоидами пирита и др.

Химико-битуминологическое изучение граптолитовых сланцев показало, что ОВ представлено в основном нерастворимыми в органических растворителях и щелочах компонентами. Общая сумма битуминозных компонентов составляет около 5%. В изученных сланцах они сингенетичны породе. Наличие гуминовых кислот, особенности состава хлороформенного битумоида, невысокий показатель преломления коллоальги-

нита свидетельствуют о незначительной степени постседиментационного преобразования ОВ диктионемовых сланцев [4].

Представляет интерес геохимическая роль ОВ этих сланцев в образовании сульфидов тяжелых металлов. Среди сульфидных проявлений в диктионемовых сланцах особое внимание обращает так называемая плита — пластовое конкреционное образование, приуроченное к контакту сланцев и подстилающих оболовых песчаников. Конкреционный пиритовый прослой прослеживается во всех обнажениях Эстонской ССР, мощность его составляет 5—15 см, в отдельных случаях до 25 см. Наряду с таким прослоем в диктионемовых сланцах отмечаются отдельные конкреции пирита разнообразной формы. В статье А. К. Пылиной [9] подчеркивается связь конкреционных тел в диктионемовых сланцах с прослоями, сложенными песчаным и песчано-алевритовым материалом (мощность последних не более 1—2 см); в меньшей мере пиритизация захватывает сами сланцы в местах их переслаивания с более грубозернистыми породами. Такая приуроченность конкреций свидетельствует об интенсивном перераспределении подвижных компонентов ОВ между тонкодисперсными и пластическими прослоями. В самих сланцах отмечаются фрамбоидальные выделения пирита, которые заметны лишь при микроскопическом изучении. Автор [9] считает ядра конкреций в диктионемовых сланцах раннедиагенетическими образованиями, а формирование радиальных оболочек конкреций относит к периоду обезвоживания осадка. Процессы обезвоживания и литификации, по ее мнению, остановили рост этих конкреций.

Однако, помимо описанных сульфидных минералов явно диагенетического происхождения, ОВ диктионемовых сланцев могло участвовать в образовании более поздних («эпигенетических») сульфидов. Об этом свидетельствует большое количество мелких сульфидных проявлений в Прибалтийском сланценосном бассейне, приуроченных к нижнепалеозойским отложениям [2, 10], причем некоторые из них носят явно наложенный, «эпигенетический» характер [2]. Специальные геохимические исследования показали, что ОВ диктионемовых (и вышележащих кукерситовых) сланцев в определенных условиях (при контакте с подземными водами, наличие сульфатов и т. д.) было затронуто процессами сульфатредукции. Образовавшийся при этом сероводород, взаимодействуя с реакционноспособными формами вещества, способствовал и приводил к сульфидной минерализации пород.

ABSTRACT

THE ORGANIC MATTER OF THE GRAPTOLITIC SHALES OF BALTIC

I. F. YUSUPOVA

A microscopic investigation of graptolitic (dictyonemal) shales has enabled to ascertain the main part of kerogen is formless organic matter (colloalginite) and the least of all it consists of form zoogenic microcomponents. The chemical-bituminological (?) data give evidence of the insignificant transformation of the organic matter in these rocks. Some of sulfide deposits from dictyonemal shales are described.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гинзбург А. И.* Органическое вещество петрографических типов горючих сланцев (на примере некоторых месторождений СССР).— Литол. и полезн. ископ., 1969, № 4, с. 39—52.
2. *Гриненко В. А., Газизов М. С.* О природе сульфидов в Прибалтийском сланцевом бассейне по данным изотопного состава серы.— Геохимия, 1966, № 12, с. 1421—1430.

3. *Давиташвили Л. Ш.* Эволюция условий накопления горючих ископаемых. М.: Наука, 1971. 295 с.
4. *Корчагина Ю. И., Юсупова И. Ф.* Особенности состава органического вещества горючих сланцев.— В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М.: Наука, 1974, с. 165—169.
5. *Манская С. М., Дроздова Т. В.* Геохимия органического вещества. М.: Наука, 1964. 315 с.
6. *Обут А. М.* Дендроидеи северо-запада Русской платформы.— Тр. ВНИГРИ. Нов. сер., 1953, вып. 78, с. 26—57.
7. *Обут А. М.* Тип Hemichordata. Гемихордовые.— В кн.: Основы палеонтологии. Т. 10. М.: Наука, 1973, с. 288—298.
8. *Павлинов В. Н.* О начальной стадии развития граптолитовой колонии.— Тр. МГРИ, 1940, т. 20, с. 308—309.
9. *Пылина А. К.* Пиритовые конкреции в диктионемовых сланцах.— Уч. зап. Ленингр. пед. ин-та, 1966, т. 290, с. 156—179.
10. *Судов Б. А.* Свинцово-цинковые рудопроявления на территории Эстонской ССР и их перспективы.— Разведка и охрана недр, 1973, № 3, с. 16—19.
11. Формация горючих сланцев. Таллин: Валгус, 1973, с. 160.
12. *Юсупова И. Ф., Емец Т. П., Стефанова Е. И., Филиппова В. А.* Некоторые петрографические особенности органического вещества прибалтийских диктионемовых сланцев.— Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология, 1972, № 4, с. 91—93.

УДК 552.57 : 551.352

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МОРСКИХ УГЛЕРОДИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В РАЗЛИЧНЫЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЭПОХИ

А. И. КОНЮХОВ

Углеродистые образования занимают важное место среди морских и океанических отложений. Исследования последних десятилетий значительно уточнили ту позицию, которую эти, существенно обогащенные органическим веществом (ОВ), осадки занимают в фациальном спектре эпиконтинентальных и окраинных (котловинных) морей, зон переходов от континентов к океану, а также абиссальных равнин океана [1, 3, 6]. Все более проясняется роль климатических факторов, в том числе глобальных циркуляционных процессов в атмосфере и Мировом океане, определявших масштабы эвстатических колебаний уровня вод, интенсивность действия поверхностных и придонных течений, широту распространения явлений апвеллинга.

Анализ накопленных к настоящему времени знаний о локализации обстановок формирования морских углеродистых отложений приводит к выводу о тесной связи этих последних с зонами перехода от континента к океану, точнее, с материковыми окраинами. Дело в том, что именно на окраинах континентов существуют условия, благоприятные не только для накопления ОВ в осадках, но и для сохранения его на последующих этапах литогенеза. Огромная протяженность материковых окраин, благоприятный тектонический фон (общая тенденция к прогибанию) на многих участках, а также поступление значительных количеств питательных веществ, приносимых как с суши, так и из глубин океана,— все это обусловило широкое распространение и разнообразие углеродистых отложений на границе между континентальной и океанической стратисферой. Впрочем, строение материковых окраин весьма многообразно. Нередко они характеризуются совершенно противоположной направленностью развития тектонических движений. Поэтому неверно было бы рассматривать любую окраину как область преимущественного накопления углеродистых отложений.

Динамика тектоносферы во многом определяет объемы выносимой с континента взвеси, пути ее распространения, а следовательно, и состав накапливающихся осадков, скорости седиментогенеза и условия сохранения осадочных образований. Поэтому необходимо рассматривать от-

дельно обстановки формирования углеродистых отложений в зонах перехода с пассивным и активным тектоническим режимом. На пассивных окраинах происходит сложение материала, поступающего с континента, т. е. терригенного, и вещества, рожденного в толще вод океана, иначе, биогенного. На активных окраинах к этим двум источникам добавляется еще и третий — вулканический, который во многих регионах приобретает, особенно в некоторые эпохи, едва ли не основное значение. Хемогенная садка вещества становится заметной лишь в специфических условиях зон регионального апвеллинга да в некоторых прибрежно-морских обстановках, например на прибрежных сабкхах или в мелких лагунах. Лишь на отдельных этапах эволюции материковых окраин хемогенные отложения оказывались важнейшим компонентом разрезов осадочных толщ (например, на ранних этапах раскрытия Атлантического океана).

Среди пассивных окраин материков наибольшим многообразием фациальных обстановок отличаются окраины пенепленизированных участков кратонов, примером которых в современную эпоху являются атлантические окраины Северной Америки, Аргентины и Сенегала, а также окраина Австралии в Южном океане и др. [4]. Детальное описание материковых окраин этого типа, как и фациальную характеристику осадков, можно найти в ряде работ [5, 9]. Здесь отметим лишь несколько важнейших черт, свойственных зонам перехода этого типа. Это прежде всего огромная ширина шельфа (250—350 км) и прибрежной равнины (150—200 км); наличие многочисленных эстуариев, в которых оседает бо́льшая часть приносимого с суши терригенного кластического материала; формирование протяженных береговых баров, которые отчленяют от шельфа значительные участки литорали и сублиторали, превращающиеся в приливно-отливные равнины; активность волновых процессов, приводящих к многократному перемыву и переотложению осадков открытого шельфа; широкое распространение подводных каньонов, по которым осуществляется основной перенос и перераспределение взвеси с шельфа в глубоководные части окраины.

Важнейшей зоной, с которой связано формирование углеродистых отложений на окраинах пенепленизированных кратонов, являются отшнурованные барами приливно-отливные равнины. Песчаные острова — бары — защищают их от прямого воздействия штормовых волн и океанской зыби. Через проходы между барами на равнины периодически устремляются морские приливные течения, которые по разветвленной сети приливных русел распространяются по всей их площади. Относительная изолированность от океана наряду с периодическим притоком свежих вод (в том числе паводковых и дождевых вод с суши), несущих питательные вещества и препятствующих возникновению застойных явлений,— все это превращает приливно-отливные равнины в своего рода питомники, где в зависимости от климатических условий могут бурно развиваться различные формы организмов. В составе макрофациального комплекса приливно-отливной равнины наибольший интерес представляют так называемые соляные марши, высокие и низкие,— своего рода приморские заливные луга, затопляющиеся в приливы и осушающиеся в отливы. Помимо них, можно выделить фации приливных русел, прирусловых валов, небольших или обширных участков, не осушающихся во время отливов. Для каждой из упомянутых обстановок типичны своеобразный состав осадков, специфические текстурные признаки и характерные органические компоненты.

Так как окраины пенепленизированных кратонов расположены в различных климатических поясах, состав отложений и типы биоценозов, встречающихся на приливно-отливных равнинах, значительно меняются. В умеренных широтах это преимущественно терригенные кластические образования: на соляных маршах — песчано-алевритовые осадки, в неосыхающих впадинках — глинисто-алевритовые и/или алевритовые илы, в приливных руслах — пески, а в составе прирусловых валов —

пески с включениями гальки и гравия. В семиаридных зонах кластический терригенный материал уступает место биогенно-детритусовому карбонатному. Преобладающими типами осадков здесь становятся глинисто-карбонатные и карбонатные (биоморфно-детритусовые, оолитовые, пеллетовые пески и алевриты, тонкоотмученные глинисто-карбонатные илы с интракластами и т. д.) отложения, превращающиеся после захоронения в различные типы известняков, иногда доломитизированных. В аридной зоне на осушаемой части приливно-отливных равнин в поровом пространстве карбонатных осадков формируются кристаллы гипса, доломита, иногда даже галита. В один из последующих приливов они частично растворяются, но в ряде случаев, например при осаждении в так называемых эфемерных озерах, способны захороняться.

Важнейшей особенностью приливно-отливных равнин является концентрация в осадках значительных количеств органических остатков. В умеренном климатическом поясе это остатки галофитов, высших травянистых растений, корни и стебли которых обогащают глинисто-алевритовый матрикс. В результате образуются отложения, близкие по типу к торфяникам, с содержанием органического углерода ($C_{орг}$) от 2—3 до 15—18% и более. Наивысшие концентрации ОВ характерны для осадков соляных маршей, в составе которых вместе с корнями и стеблями галофитов находятся компоненты фито- и зоопланктона, бентосных организмов и бактерий.

Соляные марши, которые расположены в пределах приливно-отливных равнин, протягиваются вдоль почти всей атлантической окраины США, результатом чего является образование почти сплошного пояса углеродистых осадков. Благодаря колебаниям уровня океана комплексы описанных выше обстановок мигрируют либо к кромке шельфа, либо в глубину суши. При этом углеродистые отложения частично размываются, но в большинстве своем оказываются погребенными под слоем более молодых морских либо континентальных наносов. Вследствие этого за период времени в несколько десятков — сотен тысяч лет на окраине формируется широкая полоса близких по составу отложений, регионально обогащенных $C_{орг}$.

Совершенно уникальные углеродистые отложения накапливаются в обстановках приливно-отливных равнин в аридных зонах, примером которых в современную эпоху является лагуна Куронг на южной окраине Австралии. Здесь в полосе приливов и сверхприлива аккумулируются остатки *Botryoccocus braunii* — бурой водоросли, способной концентрировать в себе огромное количество жировых веществ, спасающих ее от высыхания в период длительного осушения приливно-отливных площадок. После отмирания остатки водорослей образуют густую темную массу [7], которая после уплотнения и литификации трансформируется в горючие сланцы типа торбанита или тасманита. Эти образования встречаются в ассоциации с известняками, доломитами и редкими эвапоритами — отложениями приливно-отливных равнин и пересыхающих озер. Миграция во времени этих обстановок реализуется в виде комплекса регионально обогащенных ОВ карбонатных и карбонатно-глинистых отложений.

Интересно, что если в умеренных и тропических широтах на окраинах пенепленизированных кратонов накапливается в основном ОВ гумусового состава, то в осадках аридных зон абсолютно преобладает типично сапропелевое ОВ.

Важными зонами накопления углеродистых отложений являются окраины авлакогенов. Это области развития региональных зон дробления, протягивающиеся в глубь континента, к которым приурочены зоны устойчивого и длительного прогибания. Со многими окраинами этого типа связаны крупные речные системы, и именно на этих участках происходит разгрузка основного объема взвеси, выносимой в океан. В мезозойско-кайнозойское время здесь возникли наиболее мощные линзы отложений преимущественно глинисто-песчано-алевритового состава.

Наиболее известными участками такого рода на современных окраинах материков являются дельты Нигера, Амазонки, Нила, Конго, Лимпопо и др.

Дельтовые и авандельтовые осадки, как правило, регионально обогащены ОВ смешанного гумусово-сапропелевого (алино-арконового по Вассоевичу и др. [2]) типа. В пределах вновь образующихся намывных участков выдвигающихся в сторону океана дельт широкое распространение получают озерно-болотные обстановки, огражденные от моря заливы и лагуны и описанные выше приливно-отливные площадки. Непрекращающееся поступление приносимых речной и морской водой биогенных соединений, а также флокуляция органо-глинистых агрегатов в зоне смешения пресных и соленых вод стимулируют широкое развитие организмов-фильтраторов. В тропиках обширные участки дельт покрыты мангровой растительностью. И хотя концентрации $C_{орг}$ в осадках здесь редко превышают 2—4%, огромная мощность формирующихся на описываемых участках окраин осадочных толщ делает их важными узлами накопления углеродистых отложений.

На продолжениях речных русел в подводной части окраины зачастую расположены крупные каньоны, по которым осуществляется перенос огромного количества терригенной и биогенной взвеси. Периодический сход подводных лавин, при котором образуются высокоплотностные суспензионные течения, приводит к развитию подводных конусов выноса, иначе, глубоководных фэнов. В составе этих конусов формируются циклично построенные комплексы отложений: песчаников с градационной слойчатостью, алевритов и алевритовых глин со следами течения и оползания, глин, завершающих единичные циклиты — наиболее мелкую единицу на шкале различных типов повторяемости в разрезе этих подводнодельтовых формаций. Средние, а иногда и верхние слои в составе таких циклитов во многих случаях оказываются обогащенными ОВ. Как правило, это гумусовый (арконовый) материал, перенесенный в глубоководную часть окраины при перемыве дельтовых и приливно-отливных отложений. Содержание $C_{орг}$ может подниматься в подобных осадках до 4—6%. Протяженность же горизонтов, регионально обогащенных органическим материалом, достигает многих десятков и даже сотен километров. Примером могут служить подводные конусы Инда или Нила. Черные, обогащенные ОВ глинистые и алевритово-глинистые илы были обнаружены на материковом подножии Африки в Гвинейском заливе. И в данном случае их появление можно связать с переотложением древних дельтовых и авандельтовых образований в эпохи крупных эвстатических колебаний уровня моря (плейстоцен), когда вслед за регрессией море начинало продвигаться в сторону суши, размывая на своем пути недавно отложенные дельтовые и авандельтовые осадки.

Взвесь, выносимая крупными реками, разносится вдольбереговыми поверхностными течениями на огромные расстояния. Так, влияние взвеси р. Инд прослеживается на тысячи километров южнее его устья. Вместе с глинистыми частицами преимущественно хлорит-гидрослюдистого состава вдоль континентального склона п-ова Индостан разносится и тонкий органический детрит. Однако формирование углеродистых отложений с концентрациями $C_{орг}$ от 5 до 10% в данном случае определяется не столько растительным детритом, выносимым с суши р. Инд, сколько остатками фитопланктона, массовому развитию которого в поверхностных водах этого района способствует региональный подъем глубинных вод, обязанный действию муссонов.

О роли апвеллинга в формировании не только углеродистых осадков, но и целого парагенеза своеобразных отложений говорится в специальной статье, помещенной в книге 1 данного сборника. Здесь же следует подчеркнуть лишь следующее. Региональный подъем глубинных вод, иначе апвеллинг, приурочен как к пассивным, так и активным окраинам материков, расположенным в районах с пассатным или муссонным типом атмосферной циркуляции. В современную геологическую эпоху зоны

апвеллинга находятся в пределах окраин эпиплатформенных орогенных сооружений (окраины Западной и Юго-Западной Африки, Индостана) или активных окраин в Тихом океане (окраина Перу или Калифорнии).

Углеродистые отложения зон регионального апвеллинга — наиболее яркий пример взаимодействия литосферы, гидросферы и биосферы в зонах перехода от континента к океану. Здесь формируются комплексы высокоуглеродистых отложений — горючих сланцев с горизонтами фосфоритов, глауконититов, кремнистых и терригенно-(либо карбонатно-)кремнистых пород, обогащенных редкими землями.

Еще один тип пассивных окраин, широко представленных в наше время,— это упомянутые выше окраины эпиплатформенных орогенных сооружений. Специфическими чертами таких окраин являются обрывистые побережья, многочисленные выходы скальных пород в прибрежной части шельфа, относительно крутой материковый склон, отороченный не очень широким материковым подножием. В ряде районов к указанным признакам следует добавить обилие узких извилистых заливов — фьордов (Скандинавия) либо лагунообразных бухт, заполненных речными или приливными осадками (Восточная Австралия). Формирование углеродистых осадков в умеренных или субтропических широтах в данном случае связано именно с полуизолированными участками моря, где возникают застойные условия либо образуются неширокие приливно-отливные площадки, заселенные высшей, в том числе мангровой, растительностью (залив Баунд Саунд в Восточной Австралии). Отмирание высшей растительности либо фитопланктона приводит к накоплению углеродистых илов с высоким содержанием $C_{орг}$. В некоторых фьордах Скандинавии последнее достигает 10—12% (алиновое ОВ). В тропическом поясе преобладает, по-видимому, гумусовое (арконовое) ОВ.

В последнем случае глинистые углеродистые илы с концентрациями $C_{орг}=3—5\%$ могут накапливаться и на открытых участках шельфа на глубинах от 40—50 до 80—100 м (аравийская окраина п-ова Индостан). Образование органического материала происходит, вероятно, в пределах литорали, занятой манграми. Черный углеродисто-глинистый ил, в который погружены корни мангровых деревьев, обнажается во время отливов. В отличие от окраин пенепленизированных кратонов эти отложения не защищены от действия волн и зыби. В периоды редких штормов и ураганов часть черного ила смывается в океан и оседает в прибрежной части шельфа. Вместе с ОВ гумусового ряда в монтмориллонитовых и каолинитовых глинистых илах этой зоны концентрируются остатки фитопланктона и других морских организмов. Поэтому здесь формируется, по-видимому, алиново-арконовый тип углеродистых илов, которые протягиваются широкой полосой от Камбейского залива вдоль Малабарского побережья Индии, занимая площадь примерно 15—20 тыс. км^2.

Значительно беднее морскими углеродистыми отложениями активные окраины материков. Помимо осадков зон регионального апвеллинга (окраины Перу и Калифорнии), обогащенные ОВ образования известны в устьях небольших рек; на соляных маршах вдоль внутренних участков небольших заливов и лагун; в узких, напоминающих фьорды заливах (Сааниш в Британской Колумбии). В этом отношении более благоприятные условия для накопления ОВ складываются в сложнопостроенных зонах перехода от континента к океану, в состав которых входят островные вулканические дуги и отгороженные ими от океана окраинные моря. Региональное распространение углеродистые отложения здесь получают в вершинах глубоко вдающихся в сушу заливов (Амурский залив в Приморье) и у подножий материковых склонов в глубоководных впадинах окраинных морей (Берингово, Японское и Восточно-Китайское моря [3]). Правда, содержания $C_{орг}$ в упомянутых выше случаях редко превышают 2—3%. В остальном можно говорить о мозаичном распреде-

лении осадков с локально повышенными концентрациями ОВ (например, во впадине Кариако, расположенной за Антильской вулканической дугой).

Совершенно особыми обстановками седиментогенеза характеризуются внутренние котловинные моря, являющиеся реликтами древнего океана Тетиса либо возникшие в результате схождения древних литосферных плит. Речь идет о Черноморской впадине и впадине Ионического моря, позднечетвертичная и голоценовая история которых изобиловала эпизодами нарушения обычной циркуляции вод, результатом чего было возникновение сероводородного заражения осадков и толщи вод. В условиях повышенной биопродуктивности поверхностного слоя этих бассейнов в осадках халистаз и материковых склонов накапливались тонкие пропластки сапропелей с содержанием $C_{орг}$ от 5 до 22%. Природа подобных явлений достаточно полно раскрыта Н. М. Страховым [7]. Следует лишь подчеркнуть определенную уникальность подобных событий, обусловленных благоприятным сочетанием многих тектонических и климатических факторов.

В эпиконтинентальных морских бассейнах, которые в периоды крупных морских трансгрессий занимают обширные площади на древних и молодых платформах, накопление углеродистых осадков приурочено, как и на окраинах пенепленизированных кратонов, к огражденным барами приливно-отливным равнинам, широко распространенным в настоящее время вдоль голландского участка побережья Северного моря. Нередко перемыв и переотложение более древних прибрежно-морских комплексов отложений приводили к региональному обогащению аллохтонным ОВ осадков центральных частей эпиконтинентальных морей.

Благодаря изучению осадков современных материковых окраин в последнее время появились достаточно надежные критерии для воссоздания обстановок аккумуляции древних углеродистых образований. Вследствие этого стало возможным не только распознавать фациальные условия формирования указанных отложений, но и через них определять состояние древних материковых окраин. Иначе говоря, появилась возможность выделять тот или иной из упомянутых выше типов пассивных и активных окраин. Исследования такого рода гораздо легче проводить на фанерозойских объектах [12]. Однако в последнее время предпринимаются попытки понять историю накопления различных докембрийских осадочных формаций, анализируя особенности их строения через призму современных знаний о развитии материковых окраин [9, 11].

Безусловно, что основная масса углеродистых отложений прошлого формировалась в зонах широкого взаимодействия литосферы, гидросферы и биосферы, которое, как показывает современный опыт, реализуется главным образом в пределах материковых окраин. Уже сегодня мы в состоянии выделять не только древние зоны апвеллинга, но и комплексы отложений глубоководных конусов выноса, системы приливно-отливных равнин и т. д. Так, в настоящее время можно с достаточной долей уверенности говорить о том, что так называемые параллические угленосные формации, получившие широчайшее распространение в позднем палеозое, являются в значительной части отложениями соляных маршей и были приурочены либо к окраинам пенепленизированных кратонов в гумидных поясах климата, либо к внутриплатформенным эпиконтинентальным водоемам. Однако и до появления высшей наземной растительности области приливно-отливных равнин были освоены жизнью. Можно предположить, что за промежуток времени, прошедший с момента происхождения жизни, указанные экологические ниши последовательно занимали те или иные группы организмов, так как именно здесь (а также в зонах регионального апвеллинга) существовали почти идеальные условия для их развития и размножения. Образовывавшие-

ся углеродистые осадки нередко избегали последующего размыва вследствие общей тенденции к прогибанию, характерной для большинства материковых окраин.

В раннепалеозойское время приливно-отливные равнины, по-видимому, были зоной обитания граптолитов, а в аридных поясах — бурых водорослей. Граптолиты вытеснили какую-то другую группу низших растений и сопутствующих им организмов, заселявших приливно-отливные равнины в позднем докембрии. Возможно, что это были цианобактерии либо красные водоросли. Нельзя исключать и того, что именно отсюда, из области распространения соляных маршей, растения начали осваивать сушу. Дело в том, что именно здесь, в зонах периодического осушения, могли впервые потребоваться растениям ткани, обладающие опорной функцией. Частое же смешение соленых и пресных вод подготовило некоторые из растений к жизни в пресноводных водоемах. В эпохи до появления фотосинтеза приливно-отливные равнины, вероятно, долгое время оставались зонами обитания хемосинтезирующих бактерий.

Таким образом, углеродистые отложения древних окраин пенепленизированных кратонов, которые, несомненно, имели широчайшее распространение в геологическом прошлом, формировались за счет накопления остатков разных групп организмов и, следовательно, должны иметь неодинаковый состав ОВ. Лишь в аридных зонах уже в позднем докембрии в описываемых обстановках, возможно, утвердились бурые водоросли. Изучение углеродистых отложений докембрия с актуалистических позиций может привести не только к лучшему пониманию условий формирования этих образований, но и позволит лучше понять геологическую историю континентов и обрамляющих их окраин.

ABSTRACT

THE CONDITIONS OF THE CARBONACEOUS DEPOSITS FORMATION DURING VARIOUS GEOLOGICAL PERIODES

A. I. KONJUKHOV

The environments of accumulation of sediments enriched in organic carbon are described for the areas of passive continental margins, complicated zones of transition from continents to oceans and epi-continental marine basins. It is shawn that carbonaceous sediments are widely distributed in tidal plains on the margins of peneplain type cratons. It is represented by humic organic matter, concentrated mainly in terrigenous formations in moderate and tropical latitudes and by sapropelic ogranic matter, confined to the areas of development of calcareous deposits in the arid climate. The zones of regional upwelling are of the most importance. Here high concentrations of alinic material are accumulated in siliceous-terrigenous and calcareous-siliceous-terrigenous muds. The evidences of existance of similar environments during various epochs of geological history of the Earth are also listed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бордовский О. К.* Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. М.: Недра, 1964. 128 с.
2. *Вассоевич Н. Б., Конюхов А. И., Лопатин Н. В.* Общее и особенное в образовании углей, нефти и углеводородных газов.— В кн.: Горючие ископаемые. М.: Наука, 1976, с. 7—19. (Междунар. геол. конгр. 25-я сессия. Докл. сов. геологов. Проблема 5).
3. *Гершанович Д. Е., Горшкова Т. И., Конюхов А. И.* Органическое вещество современных осадков подводных окраин материков.— В кн.: Органическое вещество современных и морских осадков и методы его изучения. М.: Наука, 1974, с. 63—80.

4. *Конюхов А. И.* Типы материковых окраин и зон перехода от континента к океану.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 3, с. 5—18.
5. *Конюхов А. И.* Зональность осадкообразования на пассивных материковых окраинах.— Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология, 1980, № 4, с. 32—41.
6. *Романкевич Е. А.* Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977. 256 с.
7. *Страхов Н. М.* Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 298 с.
8. *Cane R. F.* Coorongite and the genesis of oil shale.— Geochim. et cosmochim. acta, 1969, vol. 33, n. 2, p. 257—266.
9. *Eriksson K. A.* Transitional sedimentation styles in the Moodies and Fig Tree groups, Barberton mountain land, South Africa. Evidence favoring an archean continental margin.— Precambrian res., 1980, vol. 12, n. 1—4, p. 141—160.
10. *Friedman G. M., Sanders J. E.* Principles of sedimentology. N. Y.— Toronto, J. Wiley and Sons, 1978. 792 p.
11. *Levell B. K.* A late precambrian tidal shelf deposit, the lower Sandfyord formation, Finnmark, North Norway.— Sedimentology, 1980, vol. 27, n. 5, p. 539—557.
12. *Wilson R. C.* Upper jurassic oolite shoals, Dorset coast, England.— In: Tidal deposits. Berlin — N. Y., Springer Verlag, 1975. 428 p.

РУДОНОСНОСТЬ УГЛЕРОДИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

УДК 553.4.43.44.411

РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОБРАЗОВАНИИ СТРАТИФОРМНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОТЛОЖЕНИЯХ ДОКЕМБРИЯ И НИЖНЕГО ПАЛЕОЗОЯ

В. М. ПОПОВ, М. К. САРТБАЕВ, Т. В. ПОПОВА

Рассматриваемые стратиформные месторождения генетически связаны с определенными типами углеродистых отложений: с углеродистыми породами в терригенных формациях; собственно черносланцевыми формациями; карбонатными формациями с подчиненными горизонтами черносланцевых пород.

Терригенная формация. Медистые песчаники Кызыл-Бель (Таласский район, Киргизия) приурочены к пестроцветной флишоидной толще венда [12]. Оруденение в пределах малиновой свиты концентрируется в пластах и линзах двух рудоносных горизонтов серо-зеленых аргиллитов, содержащих повышенные количества органического вещества (ОВ), присутствующего в виде обособленных сгустков и стяжений. Степень и характер оруденения контролируются ОВ. В верхнем рудоносном горизонте оруденение связано с отдельными маломощными прослоями и проявляется лишь на локальных участках, что можно объяснить неравномерным распределением органического материала. В нижнем горизонте богатое медное оруденение, как правило, приурочено к тем линзам серо-зеленых аргиллитов, которые отличаются наибольшим содержанием ОВ.

По данным Л. Ф. Наркелюна с соавторами [4], нижнепротерозойские отложения удоканской серии Кодаро-Удоканской зоны вмещают графит и другие остатки органического происхождения. Графит сосредоточен в хорошо прослеживающихся пластах и линзах мощностью до 1—2 м, залегающих среди тонкослоистых черных кварцевых и серицитовых сланцев икабийской свиты, а также среди кварцитов и тонкозернистых песчаников александровской свиты. Нижние горизонты бутунской свиты Икабийского района содержат плохо сохранившиеся остатки строматолитов типа Conophyton, а также остатки животных, которые А. Г. Вологдиным предположительно отнесены к древнейшим губкам. При изучении пород александровской свиты, обогащенных сульфидами железа и меди, устанавливается прямая корреляционная зависимость между остаточным ОВ и сульфидной серой. Удоканское месторождение, приуроченное к отложениям кеменской подсерии, характеризуется повышенным содержанием органического углерода по сравнению с вмещающими безрудными породами.

Обогащение серы сульфидов Удоканского месторождения легкими изотопами является подтверждением того, что медное оруденение генетически связано с субаквальными осадками, изначально насыщенными органическими остатками. В накоплении докембрийских медистых отложений большая роль принадлежала не только водорослям, но и анаэробным бактериям типа Desulphovibrio de sulfurican, которые участвовали в генерации сероводорода, необходимого для формирования сульфидов.

Золотоносные пласты древних конгломератов Витватерсранд (Южная Африка) обнаруживают тесную связь золота с углеродистым веществом. Исследования Холлбауэра [19] позволяют сделать вывод о том,

что углеродистое вещество представлено фоссилизированными остатками докембрийских водорослей, грибов, бактерий и лишайниковидных растений. Изотопный состав углерода, находящегося в конгломератах Витватерсранда, свидетельствует о его биогенном происхождении. Формы нахождения углерода многообразны. Это либо очень мягкое, тусклое, черного цвета вещество, своим обликом и физическими свойствами напоминающее фюзинит, либо массивные скопления зерен от 1 до 2 мм, по внешнему виду и физическим свойствам сходные с витринитом; встречаются также столбчатые волокнистые образования. Описаны, кроме того, небольшие черные непрозрачные сферические и почковидные зерна с тусклой внешней поверхностью, а также окремненные структуры, происхождение которых связывают с жизнедеятельностью грибковых организмов. Углеродистое вещество с реликтами биогенных структур бактериального и водорослевого происхождения образует отдельные прослои в основании золотоносных пластов. Прослои варьируют по толщине от одного до нескольких миллиметров и прослеживаются по простиранию от нескольких сантиметров до нескольких метров.

Золото, ассоциированное с углеродистым веществом, представлено несколькими морфологическими разновидностями. Это небольшие сферические, иногда волокнистые или неправильной формы образования, как бы повторяющие внутреннюю структуру различных типов выделений углеродистого вещества. Столбчатые агрегаты углеродистого вещества, представляющие собой скопления фоссилизированных остатков ископаемых организмов, близких к современным лишайникам, сыграли особую роль в концентрации золота. Так, тухолит иногда образует скопления, характеризующиеся столбчатой или пластинчатой формой.

Черносланцевая формация. Серноколчеданное месторождение Ачик-Таш (Киргизский хребет) приурочено к толще интенсивно метаморфизированных пород раннепротерозойского возраста, главным образом кристаллических сланцев. Оруденение локализуется в двух стратиграфических горизонтах графитистых сланцев, разделенных 150-метровой пачкой кварц-мусковит-хлоритовых сланцев. Это пластовые и линзовидные согласно залегающие тела. Графитистые сланцы образовались в результате интенсивного метаморфизма глинисто-песчанистых отложений, обогащенных ОВ, которое в рудовмещающих сланцах метаморфизировано до графита [1].

Хотя графит находится в тонкорассеянной форме, содержание его иногда достигает 15—16%. Наблюдается прямая корреляционная зависимость между графитом и глобулярным пиритом — скоплениями мелких кристаллов, размеры которых не превышают 0,001 мм. Г. Шнейдерхен [17] считает подобные выделения оруденелыми телами бактерий. Отсутствие графита влечет за собой полное исчезновение пирита.

Весьма близки к графитистым пиритоносным сланцам Ачик-Таш породы пирито-марганцевого месторождения Хвалетице (Чехословакия), которые принадлежат к альгонскому комплексу (рифей). По нашим данным [9], рудная формация содержит в своей средней части горизонт марганцевых карбонатных руд, который с постепенным переходом залегает на графитистых сланцах, содержащих небольшие количества тонкорассеянного пирита. Вверху рудный горизонт по резкому контакту перекрывается также графитистыми сланцами, обогащенными пиритом. На этом контакте сформировались массивные пиритовые руды, образующие крупное месторождение серного колчедана.

Свинцово-цинковое Линейное месторождение (Енисейский кряж) приурочено к черным сланцам шунтарской свиты верхнего рифея [3]. С углеродистыми сланцами связан пирит, который, как правило, тяготеет к прослоям, обогащенным ОВ, причем между количеством сульфидной серы и $C_{орг}$ устанавливается прямая корреляционная зависимость.

Углеродистое вещество присутствует в рудовмещающих черных сланцах в виде расщепленных нитей и волокон, нередко гофрированных,

плойчатых, «лестничных» вследствие многочисленных секущих трещин, которые часто выполнены углеродистым веществом. Для аналогичных пород за пределами месторождения характерно дисперсное или дисперсно-послойное распределение углеродистого вещества.

Элементный и групповой химический состав хлороформенного битумоида углеродистого вещества указывает на принадлежность его к сапропелевому типу. Значение δC^{13} варьирует от —1,84 до —2,86‰, т. е. в пределах, отвечающих биогенному углероду [15]. Источником ОВ могли быть только остатки морского фитопланктона.

Серноколчеданные месторождения Хаутаваарское, Нялмозерское, Парандовское и другие в пределах Балтийского щита (Карелия) и их аналоги в Финляндии и Центральной Швеции приурочены к нижнепротерозойским вулканогенно-осадочным образованиям. По данным Г. В. Ручкина с соавторами [13], в пиритовых рудах Карелии постоянно наблюдаются прослои хемогенных кварцитов, графитистых сланцев и известняков и постепенный переход от этих пород, несущих густую вкрапленность пирита, к массивным рудам, образующим линзообразные и пластовые залежи. По нашему мнению [11], рудовмещающие толщи Карелии имеют флишоидное строение, с ними связаны сингенетические скопления сульфидов. Для разреза рудовмещающих пачек характерна циклическая повторяемость пород, в том числе и рудоносных горизонтов. Можно думать, что в формировании продуктивных отложений принимали участие мутьевые потоки. Периодичность проявлений вулканической активности, важнейшего ритмообразующего фактора, также способствовала появлению цикличнопостроенных толщ, в строении которых отразились прежде всего колебательные тектонические движения — осцилляции.

Графитистые и графитсодержащие сланцы являются обязательным компонентом разреза продуктивной части вулканогенно-осадочных метаморфизованных толщ. Согласно Г. В. Ручкину с соавторами [13], формирование рудовмещающих пород Хаутаваарского месторождения происходило в специфических условиях затухания вулканической деятельности, благоприятных для накопления ОВ, следствием которого явилось образование графитистых и графитсодержащих сланцев докембрия [14]. Известняки Парандовского и Нялмозерского месторождений в значительной мере имеют органогенное происхождение. Карбонатные стяжения, встреченные в мраморизованных известняках Парандовского месторождения, по заключению З. А. Журавлевой (устное сообщение), представляют собой онколиты — продукты жизнедеятельности синезеленых водорослей.

Особый интерес вызывают пиритовые оолитовые руды, широко представленные на Нялмозерском и иногда Парандовском месторождениях. Оолитоподобные стяжения сульфидов обычно образуются при раннем диагенезе осадков, богатых ОВ, в результате бактериальной сульфатредукции [16]. Состав оолитов Парандовского месторождения характеризуется широким разбросом δS^{34} и присутствием легкого изотопа S^{32}, что свидетельствует о биогенном происхождении серы.

Для докембрийских месторождений Брокен-Хилл, Маунт-Айза, Мак-Артур Ривер (Австралия) характерен один и тот же тип оруденения. Однако они различаются по степени метаморфизма рудовмещающих пород и содержащегося в них ОВ. Ниже в таблице дается сравнительная характеристика упомянутых выше месторождений [20].

Согласно данным Гамильтона и Мюира [20], серебро-свинцово-цинковое месторождение Марк-Артур Ривер, находящееся на территории Северной Австралии, представлено слабо метаморфизованной рудной залежью стратиформного типа. Оруденение приурочено к битуминозным доломитовым сланцам. В пределах этого месторождения отмечаются значительные содержания неметаморфизованного ОВ. Особенно интересно, что в слабо метаморфизованных рудах Мак-Артур Ривер сохранились реликты клеточных структур древних организмов. Они на-

Сравнительная характеристика трех месторождений Австралии стратиформного типа

Месторождение	Метаморфическая фация	Размер зерен	Количество ОВ	Характер ОВ
Мак-Артур Ривер	Цеолитовая	Микроны	Обильное	Эквивалент битумов
Маунт-Айза	Зеленосланцевая	Миллиметры	Умеренное	Эквивалент антрацита
Брокен-Хилл	Гранулитовая	Миллиметры, до сантиметра	Редкое	Графит

ходятся в составе минерализованных сланцев, имеющих определенное сходство с рудами месторождений Маунт-Айза и Брокен-Хилл. Из сланцев было выделено нерастворимое ОВ (кероген) с несомненной клеточной структурой. Клетки небольшие по размерам, длиной 2,6 мк, имеют форму удлиненных ооидов. Крупные колонии разрушались во время мацерации. Колониальная природа организмов, к которым принадлежат скопления клеток, подтверждается наличием перегородок между смежными клетками. Никаких дифференцированных клеток внутри индивидуальных колоний не наблюдается, а количество клеток различных размеров невелико. Предполагается, что нерастворимое ОВ как Мак-Артур Ривер, так и Маунт-Айза образовано остатками фотосинтезирующих водорослей или бактерий, но главным образом анаэробными сульфатредукторами, жившими в придонных глинистых осадках, которые после были изменены до черных сланцев. Наиболее распространенный из сульфидов — глобулярный пирит также связан с жизнедеятельностью бактерий. С керогеном он ассоциирует более тесно, чем другие сульфиды.

Для района месторождения Мак-Артур Ривер характерно широкое распространение водорослевых строматолитов и большое разнообразие микрофоссилий в горизонтах с оруденением.

Руды месторождения Маунт-Айза локализуются в толще кремнистых, доломитизированных и слабоизвестковистых глинистых сланцев среднего протерозоя [5].

О господстве восстановительных условий при накоплении первичных осадков, благоприятствовавших образованию сульфидов, свидетельствует широкое распространение графита, который выделяется в форме лучистых волокнистых образований, окружающих зерна пирита, мелких пластиночек в сфалерите, а также мельчайших выделений, примазок, лучистых сростков до 1 см величиной в амфорном кремнеземе. Значение δS^{34} свидетельствует о бактериальном происхождении сульфидов [20].

Полиметаллическое месторождение Брокен-Хилл относится к первично-осадочным, позднее глубоко метаморфизованным образованиям древнейшего архейского возраста [5]. Графит, ассоциирующий с рудой, имеет биогенное происхождение. Отношение C_{12}/C_{13}, определенное в трех образцах, находится в пределах, характерных для биогенного углерода.

Возможно, что и в пределах месторождения Брокен-Хилл, как в районе Мак-Артур Ривер, находились значительные количества ОВ. Однако бóльшая его часть была, вероятно, преобразована на стадии метаморфизма при взаимодействии с водой до CO_2 и метана. Косвенным подтверждением этому служат присутствие метана внутри рудного тела и распространение углеродистого вещества, с которым связаны сульфиды, в породах по простиранию рудного тела в зоне с более низким уровнем метаморфических изменений [20].

Золоторудное месторождение Колар (Индия) приурочено к докембрийской сланцевой формации дхаварской системы (верхний архей).

Рудные залежи локализуются в виде строго выдержанных по всему рудному полю горизонтов, сложенных главным образом сланцеватыми амфиболитами. Непосредственно вблизи залежей располагаются зоны развития мощных слюдистых сланцев.

Зоны развития слюдистых пород имеют, на наш взгляд, важное значение для выяснения генетической природы золота и сопровождающих его сульфидов. В отличие от амфиболитов, являющихся продуктом метаморфизма основных вулканических пород, слюдистые сланцы, располагающиеся в непосредственной близости от рудных тел и нередко их окаймляющие, представляют собой метаморфизованные глинистые осадки, обогащенные ОВ. Таким образом, историю формирования продуктивной толщи Колар можно представить [8, 9] как цепь периодических подводных излияний лав, разделенных спокойными периодами, когда отлагались глинистые, обогащенные ОВ осадки. С этими тонкодисперсными осадками и связаны рассеянные хемогенные концентрации золота. Восстановительная обстановка, обусловленная разложением и захоронением ОВ, была благоприятна для осаждения сульфидов железа (пирита, марказита, мельниковита) и других металлов, за счет перекристаллизации и переотложения которых в процессе метаморфизма образовались пирротин, арсенопирит и другие сульфиды.

На участие ОВ в формировании рудоносных горизонтов указывает присутствие в основании продуктивной толщи Колар отграниченного от других горизонта графит-сульфидных залежей смешанного типа, а также находки графита в составе золоторудных залежей.

Карбонатная формация. Западно-Прибайкальский свинцово-цинковый пояс приурочен к отложениям верхнего протерозоя (рифея), выделяемым для всего Прибайкалья под названием байкальского комплекса.

Исследование разрезов этого комплекса позволило установить [10] цикличность его строения и выделить в истории формирования основные седиментационные циклы — микроритмы.

На наиболее изученном и разведанном участке Таборном Барвинского месторождения оруденение приурочено к отложениям среднеулунтуйской подсвиты и локализуется в тальково-карбонатных породах верхнего карбонатного горизонта этой подсвиты. Оруденение распространяется также в более молодые, перекрывающие улунтуйскую свиту кочергатские сланцы.

В пределах Прибайкальского рудного пояса прослеживается одна общая и характерная закономерность, выраженная в преимущественной приуроченности оруденения, которое сопровождается нередко флюоритом и баритом, к магнезиальным разностям карбонатных пород, а не к чистым известнякам. Черные талькиты в составе продуктивной улунтуйской свиты, по нашему мнению, представляют собой метаморфизованные и рассланцованные в надвиговых зонах доломитовые породы, обогащенные ОВ (в виде углеродистого ОВ, битума, антраксолита) и являющиеся первично-седиментационными образованиями. В низах кочергатской флишоидной свиты рудная минерализация приурочена к черносланцевым породам (мергели, углисто-глинистые сланцы), содержащим прослои алевролитов и доломитов, и является сингенетичной и одновозрастной вмещающей толще.

Скопления антраксолита, на наш взгляд, связаны с динамометаморфизмом битуминозных пород, содержащих в своем составе не только СВ, но также и сингенетичный флюорит. Об этом свидетельствует факт тесного парагенеза этих двух образований, выраженный в том, что антраксолит образует сфероидальные обособления во флюорите, а последний, в свою очередь, выделяется в антраксолите в виде множества каплевидных сгустков. При метаморфизме (а не метасоматозе) содержавшееся в породе ОВ превратилось сначала в углеродистое вещество, а затем в антраксолит, а рассеянный флюорит одновременно перекристаллизовывался и переотлагался в тесной парагенетической ассо-

диации с антраксолитом, образуя крупнокристаллические агрегаты и обособления.

Свинцово-цинковое Горевское месторождение, которое рассмотрено детально в другой работе [7], является примером стратифицированных месторождений цветных металлов, несомненно, первично-седиментационного происхождения, но подвергшихся позднее глубокой трансформации на постседиментационном этапе эволюции. По типу оно во многом аналогично оруденению в рассмотренном выше Западно-Прибайкальском рудном поясе. Рудное поле сложено в основном карбонатными породами с прослоями углеродисто-карбонатных и кварцево-слюдисто-карбонатных сланцев, залегающих в низах известняков и обнажающихся за пределами месторождения. Преобразование первичного рудного вещества до сульфидов происходило в диагенезе под влиянием процессов трансформации ОВ, позднее метаморфизованного. Углеродистый материал часто фиксируется как в породах продуктивной свиты, так и в других, более молодых свитах верхнепротерозойского комплекса.

Свинцово-цинковые месторождения Майско-Кылахской зоны (юго-восточная часть Якутии) — Сардана, Уруй, Перевальное — приурочены преимущественно к отложениям рифея, венда и кембрия. Типичным объектом в рассматриваемом рудном районе является месторождение Сардана. По данным Иогансена [2], рудоносная юдомская свита (венд) в зоне месторождения подразделяется на две подсвиты — терригенно-карбонатную (нижнюю) и существенно карбонатную, известково-доломитовую (верхнюю). Последняя разделена на пять пачек. Оруденение приурочено к доломитам верхней подсвиты и известно во всех ее пачках, кроме пятой. Выделены три фациальные зоны для главной рудовмещающей пачки: зона формирования крупного водорослевого доломитизированного массива («южный тип»); зона преимущественного накопления хемогенных слоистых доломитово-известковых осадков («северный тип»); переходная между ними зона краевой части водорослевого биострома, в которой ответвления массива и изолированные органогенные постройки чередовались с участками накопления хемогенных доломито-известковых осадков («промежуточный» тип разреза).

Более 90% оруденения локализовано в органогенных постройках, ловушках, связанных с двумя фациями: в верхней части — крупного биострома, а в краевой части массива — в узких изолированных постройках и ответвлениях.

Распространение свинцово-цинковой минерализации в центральной и северо-западной частях территории контролировалось битуминозными доломитами и известняками — отложениями застойных участков мелководного бассейна.

В целом оруденение в Майско-Кылахской зоне приурочено к светлым кристаллическим доломитам верхней подсвиты, причем нередко оно локализуется на контакте с черными битуминозными карбонатными породами и в зонах замещения доломитов известняками.

Близким аналогом рассмотренного выше района Майско-Кылахской зоны является свинцовый пояс Юго-Восточного Миссури в районе Бонн-Терр, посещенный нами [6]. Особый интерес представляет связь оруденения с палеоподнятиями дорудного рельефа. По данным Джеймса [21], Ойла и Брауна [24], свинцовое оруденение приурочено здесь к толще доломитов Бонн-Терр позднекембрийского возраста и локализуется вокруг погребенных выступов и поднятий докембрийского фундамента, возникших при эрозии докембрийских пород в период накопления кембрийских осадков. После трансгрессии моря эти поднятия превратились в подводные отмели и банки на морском дне, с которыми было связано формирование водорослевых построек. Именно эти участки стали наиболее благоприятными для рудоотложения, в связи с чем они и получили название «структурных центров» оруденения [25]. Около 90% всей добываемой на площади руды извлекается именно на участках, отвечающих этим «структурным центрам». Последние в некото-

рых районах характеризуются почти непрерывной минерализацией более чем на 70 м по вертикали, которая захватывает почти все слои нижней части формации Бонн-Терр.

В пределах рифов рудолокализующими структурами являются так называемые роллы — валообразные ответвления от основного тела рифа, сформировавшиеся в процессе последовательного разрастания водорослевых колоний, которые разделены в разрезе либо прослойками кластических осадков, либо поверхностями нарастания водорослей.

Рудоносными породами часто являются черные сланцы, образующие маломощные пласты и линзообразные прослои, подчиненные карбонатной продуктивной толще и тесно связанные с рифогенными фациями. С черными сланцами часто связано богатейшее оруденение. Их черная окраска, как показали наши исследования [6], обусловлена обилием органического битуминозного вещества, темно-коричневого и бурого под микроскопом. Свинцовая и пиритовая минерализация в черных сланцах возникла в условиях определенной узколокализованной геохимической фации на фоне более обширной рифовой фации.

Посещенный нами [7] цинково-рудный район Джефферсон-Сити (Восточный Теннесси, США), по данным Кендалла [22], находится в пределах 50-метровой толщи доломитовых известняков формаций Кингспорт и Лонгвью. Последние входят в состав группы Нокс, возраст которой определяется как поздний кембрий — ранний ордовик. Продуктивная толща характеризуется многоярусным строением. Обнаруживается тесная связь оруденения со строматолитовыми образованиями, которые в рудоносных горизонтах представлены слоистым грубозернистым доломитом.

Весьма характерным является то, что строматолитовые тела имеют сверху «сфалеритовую шапку», образованную сплошным слоем сфалерита толщиной до 0,3 м и более. Практически вся руда в грубозернистых доломитах в основных рудоносных горизонтах локализуется в брекчиях, состоящих из блоков крупнокристаллического доломита, сцементированных грубозернистым доломитом. Эти брекчии рассматриваются как седиментационные образования, связанные с оползанием и обрушением осадков.

Краускопф [23] указывает, что цинк легко извлекается из морской воды организмами и водорослями. Каннон [18] также отмечает, что водоросли обладают способностью адсорбировать и концентрировать цинк. Указанный автор полагает, что цинк, широко распространенный в доломитах Локспорта, был отложен из морской воды, содержавшей необычно высокие количества металла. Извлечение цинка из морской воды организмами и обусловливает чистоту минералогии этих месторождений; адсорбция тех или иных металлов могла иметь селективный характер. Последующий переход цинка из ионной формы или металлоорганического комплекса в сульфид цинка мог произойти после захоронения осадка.

Рудообразование и формирование стратиформных месторождений были обусловлены обстановками накопления вмещающих осадков. Продолжительность и низкие скорости седиментогенеза (фактор времени) способствовали завершенности процессов тонкой химической дифференциации вообще и металлов особенно. Последнее наиболее полно реализовывалось в условиях застойного режима осадконакопления, устанавливавшегося в депрессионных участках морского дна, и сероводородного заражения, которое, в свою очередь, было связано с разложением органики и деятельностью сульфатредуцирующих бактерий.

ABSTRACT

THE ROLE OF ORGANIC MATTER IN THE FORMATION OF STRATIFORM NON-FERROUS METAL DEPOSITS IN PRECAMBRIAN AND LOWER PALEOZOIC ROCK-SERIES

V. M. POPOV, M. K. SARTBAYEV, T. V. POPOVA

A study is presented on the role of organic matter in stratiform metallization. The study was carried out on data available on the carbonaceous formations in different areas of the Soviet Union and other countries. Attention is focussed on organic matter as the major geochemical factor in the formation of specific metalliferous geochemical facies that favor high concentration of various metals in the sediments.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Байбулатов Э. Б.* Ачик-Ташское серноколчеданное месторождение и его генезис. Фрунзе: Илим, 1964. 192 с.
2. *Иогансен А. К.* Закономерности размещения стратиформных свинцово-цинковых месторождений Майско-Кылахской зоны (юго-восточная Якутия): Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. Л.: ВСЕГЕИ, 1978. 23 с.
3. *Мирошников А. Е., Бровков Г. Н., Голышев С. И., Охапкин Н. А.* Углеродистое вещество в рифейских сульфидоносных черных сланцах Линейного свинцово-цинкового месторождения (Енисейский кряж).— Литол. и полезн. ископ., 1977, № 3, с. 52—64.
4. *Наркелюн Л. Ф., Безродных Ю. П., Трубачев А. И., Салихов В. С.* Медистые песчаники и сланцы южной части Сибирской платформы. М.: Недра, 1977. 223 с.
5. *Попов В. М.* О благоприятных и экранирующих горизонтах в пластовых месторождениях цветных металлов.— В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых. Т. 5. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 353—384.
6. *Попов В. М.* Рудообразующие геохимические фации и связанные с ними концентрации в карбонатных осадках свинца, цинка, барита, флюорита.— В кн.: Физические и химические процессы и фации. М.: Наука, 1968, с. 126—133.
7. *Попов В. М.* Проблема генезиса стратифицированных месторождений цветных металлов на примере Горевского свинцово-цинкового месторождения.— Изв. АН КиргССР, 1969, № 2, с. 3—12.
8. *Попов В. М.* Проблема происхождения стратиформных месторождений и пути ее решения.— Литол. и полезн. ископ., 1970а, № 2, с. 89—106.
9. *Попов В. М.* Стратифицированные рудные месторождения Богемского массива (Чехословакия) и Силезско-Краковского района (Польша).— Литол. и полезн. ископ., 1970б, № 5, с. 70—85.
10. *Попов В. М.* Западно-Прибайкальский свинцово-цинковый пояс и вопросы его генезиса.— Изв. АН КиргССР, 1971, № 2, с. 13—22.
11. *Попов В. М.* О генетической связи стратиформных месторождений с осадкообразованием флишоидных толщ.— Изв. АН КиргССР. Сер. Физ.-техн. и мат. науки, 1975, № 5, с. 41—53.
12. *Попов В. М., Байбулатов Э. Б.* Медистые песчаники древних толщ Таласского хребта.— Изв. АН КиргССР. Сер. Естеств. и техн. науки, 1962, т. 4, вып. 3, с. 41—56.
13. *Ручкин Г. В., Конкин В. Д., Сергеева Н. Е.* Колчеданное рудообразование в нижнепротерозойских осадочно-вулканогенных толщах Карелии.— Геол. рудн. месторожд., 1972, № 5, с. 56—66.
14. *Сидоренко А. В., Сидоренко Св. А.* О распространенности предположительно биогенного углерода в докембрии.— ДАН СССР, 1968, т. 183, № 1, с. 181—184.
15. *Сидоренко Св. А., Сидоренко А. В.* Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия. М.: Наука, 1975. 117 с.
16. *Страхов Н. М.* Основы теории литогенеза. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 212 с.
17. *Шнейдерхен Г.* Рудные месторождения. М.: ИЛ, 1958. 501 с.
18. *Cannon H. L.* Geochimical relation of zinc-bearing peat to the Lockport dolomite, Orleans country, New-York.— Geol. Surv. Bull., 1955, vol. 1000-D, p. 69—81.
19. *Hallbaer D. K.* The plant origin of the Withwatersland «carbon».— Miner. Sci. and Eng., 1975, vol. 7, N 2, p. 218—225.
20. *Hamilton L. H., Muir M. D.* Precambrian microfossils from the McArtus River. Lead-zinc-silver deposit of Northern territory, Australia.— Miner. deposita, 1974, Bd. 9, S. 12—13.
21. *James J. A.* Structural environments of the deposits in the Southeastern Missouri mining district.— Econ. Geol., 1952, vol. 47, N 6, p. 74—78.
22. *Kendall D. L.* Ore deposits and sediments features Jefferson city mine, Tennessee.— Econ. Geol., 1960, vol. 55, N 5, p. 24—29.
23. *Krauskopf K. B.* Factors controlling the concentrations of thirteen rare metalls in sea water.— Geochim. et cosmochim. acta, 1956, vol. 9, p. 270—278.

24. *Ohle E. L., Brown J. S.* Geologic problems in southwest Missouri lead district.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1954, vol. 65, N 3, p. 67—80.
25. *Snyder F. G., Emery J. A.* Geology in development and mining Southeast Missouri lead belt.— Mining Eng., 1956, N 12, p. 64—65.

УДК 552.57+553.2

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В УГЛЕРОДИСТЫХ ТОЛЩАХ

В. А. БУРЯК

Приуроченность к углеродистым толщам промышленных месторождений металлов (меди, свинца, цинка, золота, ванадия, вольфрама, молибдена и др.) привлекает в последнее время все большее внимание специалистов. Несомненно, что по мере широкого вовлечения в эксплуатацию все более бедных руд практическое значение этих месторождений будет все более возрастать, тем не менее в настоящий момент изученность месторождений оставляет желать лучшего. Достаточно сказать, что до недавнего времени все подобные месторождения считались, как правило, магматогенно-гидротермальными. Роль осадочных и метаморфических процессов изменения первично-осадочных толщ вообще не учитывалась либо считалась весьма несущественной. В последние годы наметилась тенденция противоположного характера: все подобные месторождения рассматриваются как сингенетичные вмещающим толщам. Обе эти точки зрения, по нашему мнению, являются крайними и не охватывают всего многообразия условий формирования таких месторождений.

Накопленные нами данные и анализ материалов многих других исследователей позволяют говорить о том, что месторождения, находящиеся в углеродистых толщах, могут иметь различный генезис. Предлагается выделять следующие пять основных генетических типов таких месторождений: 1) осадочно-диагенетический; 2) вулканогенно-осадочный и осадочно-гидротермальный; 3) метаморфогенно-гидротермальный; 4) постмагматически-гидротермальный (магматогенный); 5) полигенный.

Осадочно-диагенетические месторождения формируются на стадии накопления и диагенеза осадков за счет поступления рудогенных компонентов, в том числе серы, мышьяка, фтора и различных металлов, из областей эрозии древних пород. Роль оруденения подобного типа в формировании промышленных месторождений металлов в целом, видимо, невелика, хотя по отношению к разным металлам и формационно-возрастным комплексам пород может быть весьма значительной. По существу типоморфны лишь месторождения меди, но и они развиваются в нетипичных для углеродистой формации сероцветных терригенных и карбонатно-терригенных отложениях — в различных по минеральному и гранулометрическому составу песчаниках и сланцах, содержащих, как правило, незначительную (до 0,1—0,2%) примесь органического углерода ($C_{орг}$). Вместе с медью в медистых сланцах и песчаниках находится примесь, иногда существенная, серебра, свинца, цинка, а в ряде случаев никеля, кобальта, урана, молибдена, рения, ванадия и других элементов. Показательно при этом, что в рудоносных породах содержание $C_{орг}$ обычно в 1,5—2 раза выше, чем в нерудоносных, хотя и остается в целом незначительным. Типичны в этом отношении протерозойские медистые сланцы и песчаники Восточной Сибири [5].

Среди древних известково-углистых сланцев и углеродистых известняков докембрия и раннего палеозоя, в которых содержание $C_{орг}$ достигает 0,5—3% и даже выше, довольно многочисленны проявления свинцово-цинковой минерализации, в том числе в ассоциации с пиритом.

флюоритом и баритом (Восточная Сибирь, Якутия). Однако достаточно крупных промышленных собственно осадочно-диагенетических месторождений урана, свинца, цинка и других металлов в таких толщах не образуется, во всяком случае они не являются типичными. Ранее рассматривавшееся как осадочное свинцово-цинковое месторождение Брокен-Хилл связано с вулканогенно-осадочными и метаморфизованными породами [11]. Формирование медно-серебро-свинцово-цинковых месторождений Маунт-Айза и Хилтон, ранее относившихся к собственно осадочным, судя по имеющимся данным [9], также обусловлено процессами конседиментационного вулканизма, поэтому они должны быть отнесены к вулканогенно-осадочным. Оруденение здесь локализуется в пирито-туффитовых углеродистых доломитовых сланцах и кремнистых породах. Медно-ванадиево-урановые и урановые месторождения плато Колорадо (США) залегают в русловых песчаниках триаса.

Широко известные высокоуглеродистые мансфельдские медистые сланцы с высоким содержанием меди и других металлов не могут быть выделены в качестве древней терригенно-углеродистой формации: они залегают в виде маломощных слоев среди мелководных пестроцветных отложений и имеют основательно молодой пермский возраст. Кроме того, весьма вероятно, что проявление оруденения среди битуминозных сланцев, как и вообще формирование медистых сланцев и песчаников, в значительной мере определялось подводным вулканизмом, конседиментационными эксгаляциями, а также действием глубинных и вадозных термальных растворов.

В докембрийских и нижнепалеозойских отложениях собственно терригенно-углеродистой формации на стадии седиментогенеза и диагенеза, видимо, возникали лишь повышенные по сравнению с неуглеродистыми породами кларковые содержания металлов, которые не достигали промышленных концентраций. Исключение, возможно, составляют Rb, Ce, Li, Ge, Ga и другие редкие элементы. Как показывает анализ фактических данных, те высокие концентрации рудных элементов, которые установлены в отложениях этого типа и часто принимаются за осадочно-диагенетические, являются, скорее всего, вторичными, обусловленными в значительной мере метаморфическими или магматогенными процессами. Это, в частности, касается отмеченных в литературе повышенных концентраций золота в углеродистых алевросланцах. Во всех этих случаях оруденение контролируется складчато-разрывными нарушениями, возникшими в процессе тектонических деформаций и метаморфизма пород, и уже по одной этой причине не может считаться первичным, сингенетичным осадкам.

Для стратиформных месторождений урана, локализованных в углеродистых толщах, в частности для крупнейших месторождений Австралии Мери Кетлин и Аллигейтор Риверс, метаморфический генезис промышленного оруденения также не вызывает сомнений [1, 4].

Образованию в углеродистых толщах вторичных промышленных концентраций многих металлов способствует прежде всего исходное повышенное содержание металлов в слагающих их породах, а также исходные повышенные концентрации As, S, $C_{орг}$, CO, CO_2 и углеводородов, играющих, вероятно, весьма активную роль в процессах рудоотложения. Весьма важным обстоятельством является господство восстановительных условий в углеродсодержащих породах, что способствует осаждению в них металлов из растворов на протяжении всей истории их существования, начиная с этапа седиментогенеза и кончая метаморфизмом, в том числе гидротермальным.

Вулканогенно-осадочные и осадочно-гидротермальные месторождения формируются в процессе осадконакопления при решающей роли подводных многокомпонентных мышьяково-сернистых металлоносных эксгаляций и термальных растворов-рассолов, в том числе глубинных и смешанных ювенильно-вадозных. Собственно процессы терригенного седиментогенеза играют при этом подчиненную, хотя и важную роль в

обогащении осадков рудными элементами. Строго разделить между собой минералообразование, обусловленное подводным вулканизмом и глубинными гидротермами, непосредственно не связанными с вулканическими очагами, в большинстве случаев не представляется возможным, ввиду этого вулканогенно-осадочные и осадочно-гидротермальные месторождения объединены в один тип. Этот тип рудообразования в отличие от осадочно-диагенетического, видимо, играл значительно бо́льшую роль в формировании промышленного оруденения, в том числе и в отложениях собственно терригенно-углеродистой формации. Прежде всего он характерен, естественно, для вулканогенных и вулканогенно-осадочных толщ, в которых реализуется в виде крупных колчеданных, медноколчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений с сопутствующей золотой, серебряной и прочей минерализацией. В последнее время установлено, что как собственно колчеданное (пиритовое), так и медноколчеданное оруденение с сопутствующей золотоносной минерализацией, представляющей практический интерес, развиваются не только в вулканогенных, но и в терригенно-углеродистых породах, переслаивающихся с вулканогенными. Такие проявления колчеданной и медноколчеданной минерализации с сопутствующим золотым оруденением известны как среди докембрийских, так и среди более молодых образований.

К этому типу относятся и крупнейшие в мире месторождения богатых свинцово-цинковых руд Брокен-Хилл и Маунт-Айза (Австралия). Собственно золотые месторождения вулканогенно-осадочного генезиса в древних докембрийских и нижнепалеозойских разрезах пока не выявлены. Вместе с тем в более молодых толщах такие месторождения уже открыты. К подобным образованиям, в частности, может быть отнесено прожилково-вкрапленное оруденение пирит-арсенопиритовой ассоциации, развитое в карбоновых углеродсодержащих алевролитах и сланцах Казахстана. Как уже нами ранее отмечалось [2], вулканогенно-осадочным и осадочно-гидротермальным процессам принадлежала важная роль и в формировании золото-сульфидной минерализации в докембрийских сланцах собственно миогеосинклинальной углеродистой формации. Золотоносные сульфиды, считающиеся осадочно-диагенетическими и магматогенно-гидротермальными по происхождению, в действительности в значительной мере являются осадочно-гидротермальными.

Метаморфогенно-гидротермальные месторождения формируются на позднем этапе преобразования пород при решающей роли метаморфогенных гидротерм. Существенное значение, видимо, могут иметь и захороненные растворы-рассолы древних эвапоритов, а также собственно вадозные воды, метаморфизованные и активизированные в глубоких недрах. Метаморфогенно-гидротермальный тип оруденения является основным для терригенно-углеродистых толщ, прежде всего для миогеосинклинальных, а также для переходных между мио- и эвгеосинклинальными отложений. К нему по существу относятся все известные в терригенно-углеродистых толщах стратиформные золоторудные месторождения, в том числе жильно-прожилковые и прожилково-вкрапленные. Первые, кварцевожильно-прожилковые месторождения образованы сгущением золотоносных кварцевых жил и прожилков малосульфидной формации в ассоциации с прожилково-вкрапленной золото-сульфидно-кварцевой минерализацией в боковых углесодержащих алевролитах; вторые, сульфидно-прожилково-вкрапленные, характеризуются пирито-кварцевой и арсенопирит-пирито-кварцевой прожилково-вкрапленной минерализацией в филлитовидных алевролитах, содержащих дополнительную повышенную вкрапленность, прожилки и линзовидные скопления пиритов более ранней осадочно-диагенетической и осадочно-гидротермальной генерации.

Кварцевожильно-прожилковый тип минерализации, помимо Средней Азии, характерен для существенно кварцевых углеродистых толщ ряда других районов. Содержание кремнезема в таких породах состав-

Зависимость температуры кристаллизации метаморфогенно-гидротермальных кварцевожильных образований от степени метаморфизма вмещающих пород

Зона метаморфизма	Температура, °С	
	Метаморфизм пород	Кристаллизация основной массы кварца
Амфиболитовая	550—650 и выше	500—300
Эпидот-амфиболитовая	450—550	450—280
Биотит-хлоритовая	350—450	400—200
Хлорит-серицитовая	300—350	380—180
Цеолитовая	200—300	350—150

ляет 70—85% и более. Сульфидно-вкрапленная минерализация проявляется в более тонкозернистых отложениях. К метаморфогенно-гидротермальному типу могут быть отнесены известные свинцово-цинковые месторождения Прибайкалья (Таборное и др.), Якутии (Сардана), урановые и золото-урановые месторождения Мери Кетлин и Аллигейтор Риверс Австралии, приуроченные к углеродистым толщам, и целый ряд других месторождений.

С метаморфизмом и гранитизацией, сопровождающимися метаморфогенно-гидротермальным рудообразованием, связано действие глубинных метаморфизующих флюидов, поступающих по зонам глубинных разломов и рассланцевания. Судя по результатам изучения газожидких включений и летучей фазы метаморфических пород, в составе метаморфизующих и рудогенерирующих флюидов основную роль играют углеводороды, CO и особенно CO_2, содержание и активность которой находятся в прямой зависимости от карбонатности пород, расположенных в глубинных высокотемпературных зонах метаморфизма. Температура начала кристаллизации продуктивных минеральных ассоциаций находится в тесной зависимости от температуры метаморфизма пород, но в то же время не вполне совпадает с ней: в высокотемпературных зонах метаморфизма она на 100—150° С ниже температуры метаморфизма пород; в основной рудолокализующей хлорит-серицитовой зоне, наоборот, на 30—80° выше или практически совпадает; в цеолитовой зоне — на 50—150° выше температуры метаморфизма пород (таблица). Это, очевидно, указывает на то, что метаморфогенно-гидротермальное рудообразование осуществляется под влиянием растворов, активизированных в глубинных зонах метаморфической колонны в регрессивный этап метаморфизма.

Условия и место мобилизации рудогенных компонентов при формировании метаморфогенно-гидротермальных месторождений еще не достаточно изучены и во многом дискуссионны. Согласно представлениям многих исследователей, золото, сера, мышьяк, уран и другие компоненты мобилизуются в рудовмещающих породах, расположенных непосредственно на уровне локализации оруденения. Если это верно, то оруденение по существу следует рассматривать как альпийское, сегрегационное либо как осадочно-метаморфическое. Такие представления, в частности, развивает В. Г. Гарьковец применительно к оруденению кызылкумского типа, которое он рассматривает в качестве сингенетично-эпигенетического. Близкие представления развиваются В. С. Домаревым [3], Д. П. Сердюченко [7], В. Г. Петровым [6] и другими исследователями.

Полученные нами результаты показывают, что мышьяк и многие другие компоненты в основном выносятся из углеродистых и других толщ, испытывающих высокотемпературный метаморфизм, а отлагаются в зонах разломов и рассланцевания пород низкотемпературных фаций метаморфизма, где происходит разгрузка метаморфогенных гидротерм. Таким образом, области основного выноса и отложения рудоносных компонентов пространственно разобщены. В пользу этого

свидетельствует наличие в породах высокотемпературных фаций метаморфизма и в корневых частях зон минерализации участков, обедненных рудогенными компонентами, откуда они уже вынесены. В то же время подобные зоны выноса редко наблюдаются на контакте с рудными телами и вообще на уровне локализации оруденения.

Как показывают расчеты, местное золото и другие металлы углеродистых толщ, находящихся на уровне локализации оруденения, играют лишь дополнительную, хотя и важную роль: сингенетичные их концентрации недостаточны для формирования оруденения, рентабельного для разработки в современных условиях. Необходимо дополнительное поступление металлов из более глубоких горизонтов либо же весьма значительное перераспределение по латерали.

Существенно также, что в пределах благоприятных литолого-стратиграфических углеродистых комплексов оруденение распределяется не равномерно, а лишь в благоприятных структурных условиях, на участках значительной гидротермально-метасоматической переработки — во флексурообразных изгибах (в плане) и на периклинальных погружениях складок, находящихся в местах сопряжения и пересечения зон глубинных разрывов и повышенной трещиноватости позднескладчатого синморфического этапа деформаций.

Постмагматически-гидротермальные (магматогенные) месторождения в отличие от рассмотренных выше формируются не до внедрения интрузий, как метаморфогенно-гидротермальные месторождения, а несколько позже, вероятно, в основном под влиянием глубинных постмагматических растворов. В отличие от метаморфогенно-гидротермального это оруденение характеризуется меньшими масштабами, но преимущественно более высокими концентрациями полезных компонентов и более сложным минеральным составом. Прежде всего это касается кварцевожильной минерализации. Оруденение тесно связано с заключительным интрузивным магматизмом орогенного этапа развития подвижных зон либо с процессами тектоно-магматической активизации. Углеродистые отложения в данном случае выступают, вероятно, лишь в роли благоприятной среды для рудоотложения. Месторождения этого типа развиты в различных районах распространения черносланцевых комплексов и до недавнего времени (до момента открытия метаморфогенно-гидротермальных месторождений) являлись основным объектом изучения.

Полигенные месторождения имеют сложный генезис, т. е. формируются под влиянием вышерассмотренных процессов, начиная с осадочно-диагенетических и кончая постмагматическими. Обычно пространственно совмещены процессы сингенетичного и последующего метаморфогенного минералообразования. Значительно реже на них дополнительно накладывается еще и постмагматическое рудообразование, приводящее к повышению рудных концентраций. Характерным примером являются Кызылкумы, где на собственно мурунтауский метаморфогенно-гидротермальный догранитный тип оруденения накладывается более молодая постгранитная золото-серебряная минерализация. Подобное наложение отмечается и в ряде других случаев, в частности на урановых месторождениях района Аллигейтор Риверс (Северная Австралия) и в отдельных зонах полиметаллического месторождения Брокен-Хилл, вызывая значительное обогащение руд. Поэтому полигенные месторождения наиболее благоприятны для развития промышленного оруденения. И наоборот, собственно осадочно-диагенетические проявления без наложенных последующих процессов концентрирования характеризуются чаще всего самыми низкими содержаниями полезных компонентов.

За исключением постмагматического, все рассмотренные типы месторождений в соответствии с представлениями В. И. Смирнова [8], очевидно, следует рассматривать как стратиформные при широком понимании этого термина.

ABSTRACT

GENETIC TYPES OF ORE-DEPOSITS IN CARBONACEOUS FORMATIONS

V. A. BURYAK

Metal deposits found in the Precambrian carbonaceous rock-series may be of different origin and, as a result, differ essentially in practical prospects. Five genetic types of deposits can be distinguished: (1) sedimentary-diagenetic; (2) volcanogenic-sedimentary; (3) metamorphogenic-hydrothermal; (4) post-magmatic hydrothermal (magmatogenic); (5) polygenic. A brief description of each type is given. The metamorphogenic-hydrothermal and polygenetic deposits rank highest in commercial prospects. The sedimentary-diagenetic are of least importance. The sedimentary-hydrothermal deposits, associated with volcanic activities, are also of great significance.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Белевцев Я. Н.* Месторождения урана Мери Кетлин.— Геол. рудн. месторожд., 1977, № 2, с. 33—42.
2. *Буряк В. А.* Роль вулканогенно-осадочного и гидротермально-осадочного минералообразования в формировании золотого оруденения черносланцевых («углистых») толщ.— ДАН СССР, 1976, т. 226, № 4, с. 907—920.
3. *Домарев В. С.* Рудоносные формации осадочных пород.— В кн.: Основные проблемы осадочного рудообразования. Фрунзе: Илим, 1977, с. 57—70.
4. *Лаверов Н. П., Барсуков В. Л.* Урановые месторождения района Аллигейтор Риверс (Северная Австралия).— Геол. рудн. месторожд., 1977, № 2, с. 16—32.
5. *Наркелюн Л. Ф., Безродных Ю. П., Трубачев А. И., Салихов В. С.* Медистые песчаники и сланцы южной части Сибирской платформы. М.: Недра, 1977. 223 с.
6. *Петров В. Г.* Условия золотоносности северной части Енисейского кряжа. Новосибирск: Наука, 1974. 138 с.
7. *Сердюченко Д. П.* Органическое вещество и его роль при формировании метаосадочных месторождений цветных металлов и золота.— В кн.: Основные проблемы осадочного рудообразования. Фрунзе: Илим, 1977, с. 71—84.
8. *Смирнов В. И.* Проблемы геологии рудных месторождений на Международном геологическом конгрессе в Австралии.— Геол. рудн. месторожд., 1977, № 2, с. 3—15.
9. *Тугаринов А. И.* Маунт-Айза — стратиформное месторождение осадочного генезиса.— Геол. рудн. месторожд., 1977, № 2, с. 43—50.
10. *Шибко В. С.* Роль литолого-стратиграфических и структурных факторов в локализации золотого оруденения бакырчинского типа.— В кн.: Геология и геохимия месторождений благородных металлов Казахстана. Алма-Ата: ОНТИ КазКИМС, 1969, с. 50—53.
11. *Щеглов А. Д.* Брокен-Хилл (полиметаллический гигант Австралии).— Геол. рудн. месторожд., 1978, № 2, с. 17—29.

УДК 550.84 : 553.463(513.3)

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ВОЛЬФРАМОНОСНЫЕ ФОРМАЦИИ ДОКЕМБРИЯ

Ф. Р. АПЕЛЬЦИН

Как известно, кларк вольфрама в разных типах осадочных, метаморфических и изверженных пород земной коры находится примерно на одном уровне в пределах 1—2 г/т. Аномально высокие количества вольфрама фиксируются в некоторых современных глинах (обогащенных органическим веществом — ОВ), содержащих от 5 до 50 г/т этого элемента. В современных илах Черного и Охотского морей содержание вольфрама составляет от 3—5 до 130 г/т, а в некоторых бурых углях (месторождения Шебского бассейна ЧССР) концентрация его достига-

ет 1 кг/т. В донных осадках и водах бессточного озера Серлз (Невада, США) содержится 70 г/т вольфрама, и запасы его здесь оцениваются в 85 тыс. т.

Форма нахождения вольфрама в осадках с аномальными его содержаниями достоверно не установлена. Известно лишь, что до 70% его в этих случаях связано с тонкими фракциями терригенного материала (менее 1 мк) и коллоидными частицами ОВ водных окислов железа и марганца. В последнем случае обогащение, очевидно, связано с положительным зарядом мицелл водных окислов железа и марганца, сорбирующих отрицательно заряженный ион вольфрамового соединения типа $Wo_3 \cdot nH_2O$.

Влияние марганца на концентрацию вольфрама можно видеть на примерах марганцевых руд, связанных с травертинами и термальными источниками (Голконда, США; Тоссор и другие рудопроявления Киргизии), в которых вольфрам входит в состав минерала группы вернадита (типа тунгломелана).

Концентрация вольфрама в осадках определяется одновременно несколькими факторами. Так, известно, что в железорудной свите кембрия в Приморье среднее содержание вольфрама составляет 8 г/т, а в прослоях этих отложений, обогащенных ОВ, оно повышается до 20 г/т.

Таким образом, в процессах континентального и морского осадконакопления заметна тенденция накопления вольфрама в отложениях различных фациальных типов, обогащенных железом, марганцем и ОВ.

В древние эпохи накопление вольфрама было связано с морскими терригенно-вулканогенными, реже карбонатными формациями, обогащенными железо-марганцевой или углеродистой составляющей [1, 2, 4].

Первично обогащенные вольфрамом (нередко одновременно молибденом, медью, сурьмой и другими цветными металлами) отложения в ряде случаев довольно определенно могут быть отнесены к терригенно-вулканогенно-карбонатным молассам орогенной или эпигеосинклинальной стадии развития подвижных поясов. В геотектоническом плане такие формации характерны для унаследованных прогибов эпох активизации подвижных областей. Естественно, подобные палеотектонические реконструкции труднее выполнить для древних толщ докембрия, испытавших метаморфизм и гранитизацию, в которых региональное обогащение вольфрамом и наличие стратиформных концентраций, иногда с промышленным вольфрамовым оруденением, фиксируются наиболее часто.

В толще докембрийских отложений (2600 млн. лет) северо-западной части Капской провинции Южной Африки [9], метаморфизм которых связан с Кайберенским орогенезом (1200 млн. лет), сосредоточены огромные запасы (200 млн. т) медно-полиметаллических руд. Последние образуют стратиформные залежи среди слюдяных сланцев, скарнов, кварцитов, амфиболитов и железосодержащих образований, а первоначально представляли собой глинистые, карбонатные и песчаные железосодержащие осадки, лавы и металлоносные илы. Характерно высокое содержание марганца в минералах рудоносных пород (в гранате — более 20%, магнетите — более 2%, сфалерите — более 7%).

В той же рудоносной толще выделяется горизонт «вольфрамовых сланцев» с рядом стратиформных жильно-штокверковых залежей, минерализованных вольфрамитом. Одна из особенностей этого горизонта — широкое распространение графита вдоль плоскостей напластования.

Близкие особенности характерны для докембрийских толщ, развитых на территории соседних африканских стран: в поле вольфрамового месторождения Бугарами и других на севере Руанды, в поясе Рувензори на юго-западе Уганды и в ряде районов Зимбабве.

В черносланцевых породах районов Форта-Виктории, Омвома и Омтали-Одзи Зимбабве, как отмечают Куннингхем с соавторами [3], известны регионально выдержанные горизонты, обогащенные вольфрамом.

Один из них находится в разрезе формации Волауйян (2900 млн. лет). Он сложен пластами глинистых и известковистых сланцев и известняков, чередующихся с подводными лавами основного состава и слоями тонкополосчатых железистых кварцитов. В этой пачке находятся стратиформные линзы шеелитсодержащих гранат-везувиан-эпидотовых скарнов, сменяющихся в латеральном направлении межслойными кварцевыми залежами с сульфидами меди, пиритом, пирротином, содержащим золото, серебро, иногда сурьму и ртуть.

Другой вольфрамоносный горизонт в Зимбабве установлен в верхней части системы Ломагонди формации Пиривайри (1950 млн. лет) и представлен гранитизированными сланцами и основными вулканитами. В нем также локализованы турмалин-кварцевые и пегматитовые залежи, в составе которых шеелит и вольфрамит сосредоточены на определенном стратиграфическом уровне.

Текстуры вольфрамсодержащих пород в обоих описанных выше горизонтах строго подчинены реликтовым элементам первичной слоистости исходных осадочных пород.

Близкая картина описана Ридменом [7] в районе вольфрамового рудника Майамалило на юго-западе Уганды и еще в шести рудных полях того же района. Все они приурочены к горизонту черных графитистых сланцев в поясе Кайберенского орогена. Вольфрамовая минерализация в указанном горизонте приурочена к тонким слоисто-складчатым (птигматитовым) кварцевым прожилкам или к более редким секущим кварцевым жилам, выполняющим трещины кливажа в сланцах. Отмечается она также в составе межслойных кварцевых нодулей. Во всех этих образованиях присутствуют псевдоморфозы ферберита по шеелиту с примесью водных вольфраматов (ферритунгстита и антуанита). В синхроничных рудовмещающей пачке Майамалило графитсодержащих сланцах в Уганде всюду обнаруживается повышенный фон вольфрама (от 4—12 до 26—28 г/т). Таким образом, генезис охарактеризованных вольфрамовых рудопроявлений Уганды предполагает первичное обогащение вольфрамом углеродсодержащих морских отложений, последующую собирательную перекристаллизацию вольфрама с образованием шеелита и окончательное накопление вольфрама в согласных и секущих кварцевых прожилках рудоносного горизонта.

Аналоги охарактеризованных выше стратифицированных вольфрамоносных отложений юга Африканской платформы, вероятно, присутствуют и в составе ряда метаморфических комплексов докембрийских щитов — Восточно-Бразильского, Канадского, Балтийского, Алданского и др.

В пределах Восточно-Бразильского щита хорошо известным вольфрамоносным районом является плоскогорье Барбарема на северо-востоке штата Риу-Гранди-ду-Норти. Здесь известно более 300 месторождений стратиформных линзовидно-пластовых шеелитоносных тактитов (скарнов). Все они идентичны по строению: скарны локализованы в пределах рудовмещающего горизонта карбонатных пород среди гнейсов толщи Киксабо, входящей в состав нижнепротерозойской Кайко (возраст метаморфизма и гранитизации 450—550 млн. лет).

Как предполагает Тверо [10], источником молибдена и вольфрама (промежуточными образованиями) знаменитых третичных вольфрам-молибденовых месторождений штатов Колорадо и Вайоминг на западной окраине Канадского щита (Кляймакс, Гендерсон, Сан-Жуан, Боудлер) явились вмещающие их докембрийские шеелитоносные гнейсы, отличающиеся местами высокими концентрациями вольфрама (месторождение Тарриалл-Спрингс и др.). Подобными промежуточными источниками молибдена и вольфрама являются пачки богатых основаниями графитистых гнейсов и амфиболитов, залегающих на определенном стратиграфическом уровне. Рудовмещающим гнейсам свойствен регионально повышенный кларк вольфрама и молибдена, а видимая молибдошеелитовая минерализация проявилась в местах их метасоматического пре-

образования с наложенным комплексом гипогенных минералов (кварц, клиноцоизит, везувиан, гранат, диопсид и др.). Внутри «пласта-хозяина» молибдошеелит распределяется в виде послойных вкраплений и линзочек.

В докембрийских формациях Балтийского щита рудные залежи с вольфрамовой и молибденовой минерализацией известны в Швеции и Норвегии, реже в Финляндии и Карелии.

По описаниям Хюбнера [6], наиболее существенные концентрации вольфрама в Швеции связаны со стратиформными скарно-шеелитовыми залежами (районы Юксьйо, Скеллефт, Арвидзер, Вестерботтен и др.); известны также послойные кварцево-вольфрамитовые штокверки (Баггеторн). В обоих случаях вольфрамовые месторождения тяготеют к внешним ореолам гранито-гнейсовых куполов этапа свекофенской палингенной гранитизации или к гранитоидам карельского и более позднего времени.

В Норвегии, судя по работам Урбана, Скаарупа и др. [8, 11], сходные со шведскими вольфрамовые рудопроявления известны в районах Биндаль, Рогеланда (Орсдален). Они локализованы в пластах и прямо не связаны с последующими процессами. Заметна их приуроченность к полям графитсодержащих гнейсов и амфиболитов, возникших по породам вулканогенно-осадочного генезиса. Шеелитовая, реже вольфрамитовая минерализация фиксируется только на участках развития сульфидной вкрапленности в гнейсах или в пределах межпластовых зон скарнирования, в которых вольфрамит или замещающий его молибдошеелит ассоциирует с пирротином (по пириту), титаномагнетитом и ильменитом. Все наложенные минералы представляются диабластами метасоматической сегрегации рассеянного осадочного вещества.

Сходные с рассмотренными в пределах щитов первично-осадочные концентрации вольфрама известны также в докембрийских формациях ряда срединных массивов, в пределах байкалид и герцинид Европы и Азии.

Так, в метаморфической толще Центрально-Французского массива («Сланцы X») между зоной гнейсов и аллохтонными комплексами южной части Черной горы выделяются два обогащенных вольфрамом горизонта, из которых нижний представлен черными сланцами, темными яшмами и карбонатными породами, а верхний — вулканическими туфами, черными сланцами и грубозернистыми песчаниками. Неравномерная шеелитовая минерализация отмечается на тех участках указанных горизонтов, которые обогащены кальциевыми силикатами вблизи турмалинитов; она фиксируется в виде вкраплений и тонких прожилков вдоль плоскостей сланцеватости. Подобные проявления вольфрамовой минерализации прямо не связаны с ареалами гранитизации, но могли служить источником вольфрама для многочисленных вольфрамовых рудопроявлений гипогенного генезиса, тесно ассоциирующих с плутонами герцинских гранитоидов Центрально-Французского массива.

Близкая геологическая картина сложилась в северных и полярных районах герцинид Урала, в зоне выхода древних комплексов Центрально-Уральского поднятия, где вольфрамом и другими литофильными редкими элементами обогащены среднеосновные вулканиты и карбонатно-углеродисто-терригенные молассоидные формации позднего докембрия — раннего палеозоя (немюрюганской и шокурской свит), преобразованные в зеленые сланцы и служившие источником рудных компонентов редкометальных месторождений в полях последующей (герцинской) гранитизации.

Еще более молодые вольфрамоносные осадочные формации описаны Холем с соавторами [5] в метаморфизованном ордовике Восточных Альп, с которыми связаны два крупных вольфрамовых месторождения — Клейн-Арль и Фельбер. Оруденение в рудном поле Клейн-Арль приурочено к пачке карбонатных пород, содержащих прослои кварцитов. В полосчато-стратифицированных рудах этого месторождения шее-

литу сопутствуют кварц, кальцит и графит. Месторождение Фельбер локализовано в пачке вулканогенно-терригенных морских отложений ордовикского возраста, метаморфизованных в альмандин-зеленосланцевой фации. В рудах этого месторождения шеелит ассоциирует с берилом, молибденитом, пирротином, халькопиритом, висмутитом, самородным висмутом, серебром и золотом. В текстурах руд месторождений, несмотря на метаморфическое перераспределение компонентов, сохранились признаки седиментационного накопления рудного вещества в микрослоях, а также следы последующей его перекристаллизации в процессе метаморфизма, связанного с эпохой альпийского орогенеза.

В пределах СССР известны близкие к описанным выше отложения с первично-осадочными концентрациями вольфрама. Известны примеры и стратиформной локализации вольфрамовых рудопроявлений различных генетических и морфологических типов, сформировавшихся в процессе постседиментационного преобразования пород. Кроме уже упоминавшихся вольфрамоносных докембрийских формаций Карелии, севера Урала и Приморья, они известны среди байкалид Енисейского кряжа, Кузнецкого Алатау, Западного и Северного Прибайкалья, по окраине Алданского щита, в примыкающих к нему участках Становика и Джугджура и в ряде других районов.

В качестве примера опишем особенности проявления вольфрамовой минерализации на Олимпиадинском месторождении в центральной части Енисейского кряжа (по данным Н. В. Ли, 1969 г.). Рудное поле этого месторождения находится на погружении гнейсо-гранитного купола (Чиримбинского массива) в толще контактово-метаморфизованных кварцево-биотитовых, амфиболовых и двуслюдяных сланцев кординской свиты. Оруденение контролируется горизонтом черных филлитов, непосредственно к которому примыкают полосы скарноидов и рудолокализующие стратиформные залежи кварцитов. Последние минерализованы шеелитом, антимонитом и другими минералами. Минерализация эта могла быть связана с перераспределением рудных элементов в породах субстрата, обусловленным процессом метасоматоза в экзоконтакте купола гранитоидных пород.

Близкую картину можно наблюдать в некоторых районах Казахстана (Улутау), а также в областях распространения фанерозойских формаций, а именно преимущественную локализацию скарново-шеелитовых месторождений в определенных стратиграфических горизонтах терригенно-карбонатных пород, как это имеет место в Западном Узбекистане и на Северном Кавказе. Следует при этом иметь в виду, что признаки промежуточных вольфрамоносных формаций не легко выявляются в районах, широко затронутых метаморфическими и магматическими процессами.

Во всех случаях формирование вольфрамового оруденения, особенно крупномасштабного, было обусловлено сочетанием ряда благоприятных факторов, наиболее важными из которых являются:

1) аккумуляция ОВ, окислов железа и марганца в определенных горизонтах древних вулканогенно-терригенных формаций, отличающихся благодаря этому высоким коэффициентом накопления вольфрама (иногда также молибдена, сурьмы и других рудных компонентов);

2) последующие метаморфизм и гранитизация, которые вызвали сегрегацию рудных компонентов в различных фациях метасоматитов (скарнах и скарноидах, вторичных кварцитах и пр.), содержащих обычно графит, пространственно сближенных с гранито-гнейсовыми куполами;

3) наиболее продуктивная вольфрамовая минерализация, возникающая в случае образования аллохтонных гранитоидных плутонов или их порфировых аналогов в полосе распространения промежуточных вольфрамоносных формаций.

ABSTRACT

WOLFRAM-BEARING INTRAFORMATIONS
IN THE PRECAMBRIAN

F. R. APELTSIN

Examples of wolfram clusters occluded by colloid particles of organic substances, aqueous oxides of manganese and ferrum, as in recent marine sediments, can be found in carbonaceous ferrous- and manganese-bearing rock series in the Precambrian and Phanerozoic. Abundant occurrences of wolfram are persistent in certain Precambrian rock-sections in the African Platform, Canadian, Baltic and Aldan Shields; the Early Paleozoic of the folded structures in the Altai-Sayan area, East Alps etc. Processes of subsequent polyformational metamorphism cause the redistribution of wolfram, which often concentrates in its own mineral forms, within different types of stratiform metal occurrences. Late tectonic-magmatic activization, resulting in the localization of shallow-depth plutonics and sub-volcanic bodies within these formations, often causes the accumulation of deposits of wolfram (or wolfram-molybden) of unique magnitude.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Иванов Ю. Г.* Геохимические и минералогические критерии поисков вольфрамового оруденения. М.: Недра, 1974. 212 с.
2. *Студаникова З. В.* Молибден и вольфрам в осадочных и метаморфических породах.— В кн.: Геохимия молибдена и вольфрама. М.: Наука, 1971, с. 97—116.
3. *Cunninghem W. B., Holl R., Taupletz K. C.* Two new tungsten-bearing horizons in the older Precambrium of Rhodesia.— Miner. deposita, 1973, N 2, S. 200—203.
4. *Dekate J. G.* Tungsten occurrences in India and their genesis: Phil. Dr. thes. Nagpur: Nagpur Univ. Dep. Geol. Visyesyaraya Regional College Eng., 1966.
5. *Holl P., Maucher A., Westenberger H.* Synsedimentary-deagenetic ore fabrics in the strata- and timebound scheelite deposits of Kleinarital and Felbertal in the Eastern Alps.— Miner. deposita, 1972, Bd. 7, N 2, S. 217—226.
6. *Hubner H.* Molibdenium and tungsten occurrences in Sweden. Stockholm, 1972. 156 p.
7. *Reedman A. J.* Partly remobilised syngenetic tungsten deposits of Nyamalilo Mine.— Jost. Geol. Sel. Oyerseas Geol. and Miner. Res., 1973, N 41, p. 101—106.
8. *Skaarup P.* Strata-bound scheelite mineralisation in skarns and gneisses from the Bindal Area, Northern Norway.— Miner. deposita, 1974, Bd. 9, N 4, S. 299—308.
9. *Stumpfl E. F.* Mineralogical aspects of ores. Sediments, ores, and metamorphism: New aspects.— Phil. Trans. Roy. Soc. London A, 1977, vol. 286, N 1336, p. 507—525.
10. *Tweto O.* Sheelite in the Precambrian gneisses of Colorado.— Econ. Geol., 1960, vol. 5, N 7, p. 1706—1728.
11. *Urban H.* Zur Kenntnis der schichtgebundenen Worl Wolfram-Molybdan-Vererzung im Orsdalen (Rogaland), Norwegen.— Miner. deposita, 1971, Bd. 6, S. 177—195.

УДК 551.263.036.037 : 553.444(571.54+571.55)

РУДОНОСНЫЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ ФОРМАЦИИ ЗАБАЙКАЛЬЯ И ПРИБАЙКАЛЬЯ

Д. Н. АЛЕКСЕЕВ

Подавляющее большинство рудных месторождений различных полезных ископаемых в Забайкалье и Прибайкалье связаны с домезозойскими осадочно-метаморфическими образованиями. Среди них преобладают углеродсодержащие осадочные и вулканогенно-осадочные формации, которые в основных рудных районах пользуются преобладающим распространением (рис. 1).

В вулканогенно-осадочной группе это протерозойская вулканогенно-сланцевая, нижнекембрийская карбонатно-вулканогенная и верхнепа-

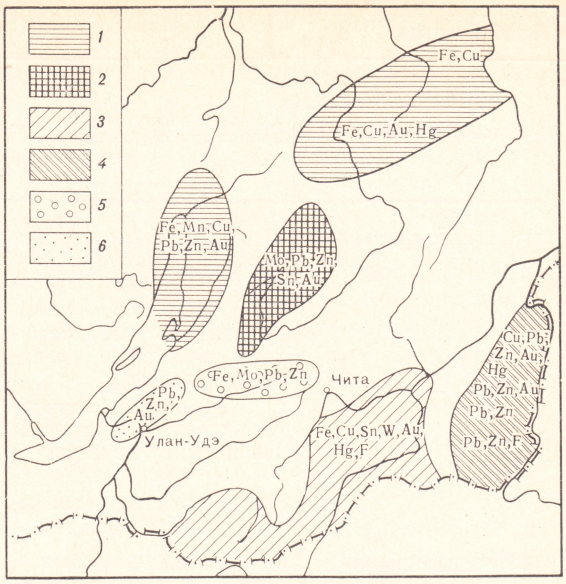


Рис. 1. Схема металлоносности углеродсодержащих формаций Забайкалья и Прибайкалья

Районы развития рудоносных формаций:

1 — вулканогенной, вулканогенно-сланцевой, карбонатной;

2 — вулканогенной, терригенно-сланцевой, карбонатной;

3 — вулканогенной, вулканогенно-сланцевой, терригенно-сланцевой, вулканогенно-кремнистой;

4 — вулканогенно-сланцевой, карбонатной;

5 — карбонатно-вулканогенной, карбонатной;

6 — вулканогенно-сланцевой, карбонатной

леозойская вулканогенно-кремнистая яшмовидная формации. Группу осадочных рудоносных формаций составляют протерозойская терригенно-сланцевая флишоидная и карбонатная формации, имеющие возраст от позднего протерозоя до раннего кембрия.

Рудная специализация этих формаций, показанная на схеме, определяется прежде всего теми парагенезами пород, которые непосредственно вмещают оруденение (таблица). В вулканогенно-сланцевой формации, например, преобладают стратиформное свинцово-цинково-колчеданное, редкометальное (преимущественно вольфрамовое) и флюоритовое оруденения. Наиболее изученное и распространенное в Северном Прибайкалье и Восточном Забайкалье свинцово-цинково-колчеданное оруденение приурочено в основном к чередованию высокоуглеродистых графитистых и графитисто-кремнистых сланцев с известняками и реже с серицитово-хлоритовыми сланцами. Чередование имеет выраженный циклический характер, снизу вверх в циклах сменяются графитистые, графитисто-кремнистые сланцы и известняки или сильно известковые породы. Рудная минерализация размещена весьма закономерно. Графитисто-кремнистые сланцы представляют по существу рудные пласты, несущие вкрапленную и прожилково-вкрапленную галенит-сфалеритовую минерализацию. Кроме того, массивные рудные тела галенит-сфалеритового и колчеданного состава часто находятся на контакте этих пород с прослоями и линзами известняков. Графитистые сланцы повсеместно содержат вкрапленную и послойную минерализацию пирита и пирротина и повышенные концентрации ванадия, фосфора, свинца, цинка и меди. Известняки, стерильные в отношении сульфидного оруденения, зачастую обладают повышенными, а в ряде случаев и высокими содержаниями фтора и бора.

Наблюдается четкая и закономерная связь сульфидной минерализации с углеродистыми породами, причем следует отметить тесную корреляционную зависимость содержания свинца и цинка от содержания в породах органического углерода ($C_{орг}$), а также от значений pH и нерастворимого остатка. В циклично построенной породорудной ассоциации, под которой понимается устойчивый парагенезис пород и руд, рудные скопления сульфидов свинца и цинка отчетливо тяготеют к средним и верхним частям циклов, в которых преобладают графитисто-кремнистые сланцы с повышенной карбонатностью, чередующиеся с маломощными прослоями графитистых сланцев и известняков. Одновременно в этих рудных интервалах содержания $C_{орг}$ наиболее высокие и достигают 5—7%, а значения pH свидетельствуют о нейтральной или близкой к

Рудоносные углеродсодержащие формации докембрия и палеозоя Забайкалья и Прибайкалья

Рудоносная формация	Основные парагенезисы пород, вмещающие оруденение	Рудноформационный тип (ведущие металлы)	Средние содержания $C_{орг}$ в рудоносных образованиях, %
Вулканогенно-сланцевая (PR)	а) графитистые, графитисто-кремнистые сланцы, известняки, вулканиты	Свинцово-цинковоколчеданный (Pb, Zn и др.)	5—8
	б) графитистые, графитисто-кремнистые сланцы, вулканиты	Колчеданный (Fe и др.)	0,5—1
	в) графитистые серицитово-хлоритовые сланцы: кварциты, вулканиты	Углеродисто-редкометальный и золото-углеродистый (W, Sn, Au, Sb, Bi)	1—3
	г) графитистые сланцы, известняки, вулканиты	Редкометально-флюоритовый (F, Be, B)	Не опр.
Вулканогенно-кремнистая, яшмовая (PZ_2)	а) кремнисто-углистые сланцы, сургучные яшмы, вулканиты	Марганцевый (Mn)	Не опр.
	б) графитистые, кремнистые сланцы, кварциты, вулканиты	Золото-редкометальный (Au, Sn, W)	»
Карбонатно-вулканогенная (PZ_1)	а) вулканогенные породы, туфы, углистые туффиты	Медноколчеданный (Cu, Pb, Zn и др.)	Не опр.
	б) биогермные известняки, туфы, углеродистые туффиты, вулканогенные породы	Свинцово-цинковоколчеданный (Pb, Zn)	До 8
Терригенно-сланцевая флишоидная (PR, MZ_1)	а) графитистые углистые, кремнистые сланцы, песчаники, редкие пласты вулканитов	а) Золото-кварцевый, золотоколчеданный (Au, Pb, Zn)	0,5—2
	б) графитистые, углистые сланцы, известняки, песчаники, редкие пласты вулканитов	б) Редкометально-кварцевый (W, Sn)	Не опр.
Карбонатная (PR, PZ_1)	а) пестроцветные алевролиты, песчаники, известняки, доломиты, углистые сланцы	а) Свинцово-цинковый (Pb, Zn и др.)	Не опр.
	б) песчанистые известняки, доломиты, известковистые доломиты, известняки	б) Флюорит-свинцово-цинковый (F, Pb, Zn), медно-полиметаллический (Cu, Pb, Zn и др.)	»

ней среде и изменяются от 7 до 7,5. При этом контрастность колебаний pH в этих частях разреза наиболее ярко выражена. Послойная, вкрапленная и прожилково-вкрапленная пирит-пирротиновая минерализация присутствует в пределах всего разреза породорудной ассоциации и закономерно связана с графитистыми сланцами, которые содержат маломощные прослои кремнистых пород. Здесь отмечаются значительно более низкие содержания $C_{орг}$, более щелочные pH пород и, что очень характерно, резкое увеличение количества нерастворимого остатка.

Разрез второго типа, который характеризует также свинцово-цинковоколчеданное оруденение, описан в районе распространения палеозойской карбонатно-вулканогенной формации. Эта породорудная ассоциация, изученная на месторождениях Озерном, Ульдзутуевском и на участке «Звездном», также обладает цикличным строением, причем кол-

чеданные руды занимают вполне определенное положение. Несколько упрощенный разрез рудоносной части может быть представлен следующим образом. В основании каждого цикла располагаются вулканогенные породы, представленные лавами и туфами кислого и среднего состава. Выше они резко, а в других случаях постепенно сменяются кремнистыми и известково-кремнистыми туффитами, находящимися в частом чередовании. Среди них можно встретить отдельные пласты эффузивов и их брекчий, содержащих мелкие обломки колчеданных руд. Завершается каждый такой цикл рудными горизонтами, представляющими частое чередование оруденелых углеродистых и карбонатно-углеродистых туффитов с пластами массивных свинцово-цинковоколчеданных руд. Анализ условий образования колчеданных руд обнаруживает некоторые важные закономерности. Образование рудных скоплений было тесно связано с накоплением органического вещества (ОВ), на что указывают наиболее высокие значения $C_{орг}$ в рудных интервалах, достигающие 4—6%, а в отдельных случаях и более. В безрудных горизонтах они обычно не превышают 1%, а чаще всего составляют сотые и десятые доли процента. Характерно, что значения pH пород в этих же рудных интервалах находятся в пределах 7—7,5, что характеризует нейтральную или слабощелочную среду. Для других, безрудных интервалов они обычно щелочные и резко щелочные. Так же как и для предыдущей породорудной ассоциации здесь намечается прямая зависимость содержаний свинца и цинка от концентрации $C_{орг}$ (рис. 2), где с повышением его значений содержания металлов резко возрастают.

Третий тип породорудной ассоциации, в которой проявляется связь металлов с углеродистыми образованиями, — это протерозойская и верхнепалеозойская терригенно-сланцевые флишоидные формации. В породах здесь постоянно фиксируются повышенные содержания различных металлов, и прежде всего олова, вольфрама, висмута, сурьмы, молибдена. Обычно они концентрируются в интервалах, которые сложены частым переслаиванием углистых и графитистых сланцев, карбонатных пород и песчаников. Обычно в этих же интервалах благодаря более поздним постседиментационным процессам формируются промышленные руды, связанные с новообразованиями кварца и кальцита. Стратиформный характер металлоносности пород в сочетании со вторичностью руд позволяет выделять их в качестве стратиформно-эпигенетических. Как показывают исследования, повышенные содержания названных металлов концентрируются в интервалах, где на фоне флишоидного чередования песчаников, известковистых песчаников, кремнистых и углеродистых пород отмечаются повышенные содержания $C_{орг}$. Однако эти содержания не столь высоки, как в двух предыдущих породорудных ассоциациях, и едва достигают 1—3%. При этом здесь не обнаруживается прямой зависимости концентрации металлов от содержания $C_{орг}$, хотя общий фон концентраций в таких частях разреза повышен. Объяснить этот факт можно лишь тем, что значительную роль в их привносе и осаждении играли процессы механической дифференциации в отличие от двух предыдущих типов, с которыми связано накопление и осаждение металлов преимущественно хемогенно-органогенным путем.

Четвертая породорудная ассоциация, с которой в Забайкалье и Прибайкалье постоянно и устойчиво связаны свинцово-цинковые рудные образования, приурочена к карбонатной формации, имеющей позднепротерозойский и раннепалеозойский возраст. Таким образом, в разрезе докембрия и палеозоя рудоносная формация, а равно и породорудная ассоциация в Забайкалье и Прибайкалье встречаются дважды: в верхнем протерозое в западном и северо-западном Прибайкалье и в нижнем—среднем кембрии в Приаргунье и Баргузинском районе.

Основной парагенезис пород характеризуемой породорудной ассоциации, где сконцентрированы свинцово-цинковые руды, представлен доломитами, углеродистыми сланцами и пестроокрашенными алевроли-

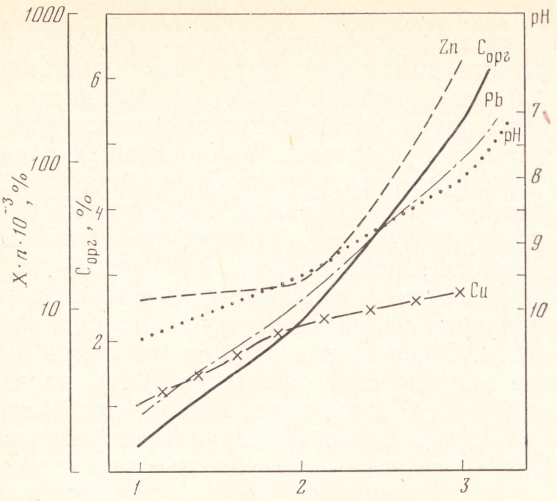


Рис. 2. График распределения содержаний свинца, цинка и меди и их корреляции с $C_{орг}$ и pH в породах Холоднинского месторождения

1 — порфиробластические амфибол-гранатовые и биотит-гранат-амфиболовые породы;
2 — графитистые и графитисто-кремнистые сланцы с пирит-пирротиновой минерализацией;
3 — рудоносные графитисто-карбонатно-кремнистые породы со свинцовоколчеданной минерализацией

тами и аргиллитами, которые в разрезе образуют цикличное чередование регрессивных и трансгрессивных типов отложений. Рудные концентрации, представленные преимущественно галенитом и сфалеритом в виде вкрапленности, слоистых и массивных руд, сингенетичных вмещающим породам, приурочены к переходным (нейтральным) частям циклов, для которых характерно наиболее тонкое переслаивание вышеназванных пород. Непосредственно рудосодержащими породами здесь являются серые, до темно-серых, доломиты и известковистые доломиты с массивной или слоистой текстурой, для которых обычны содержания $C_{орг}$, не превышающие 0,2—0,5% объема породы. В нерастворимом же остатке, с которым связаны рудные концентрации, содержания $C_{орг}$ значительно выше и достигают 2—2,5% (рис. 3).

Самая молодая формация вулканогенно-кремнистого состава позднепалеозойского возраста изучена значительно слабее предыдущих. С ней связано стратиформное марганцевое оруденение, причем руды марганца ассоциируют с черными графитистыми и кремнисто-графитистыми сланцами, чередующимися с сургучно-красными яшмами. В других частях разреза формации фиксируются повышенные содержания олова, вольфрама и других металлов, которые приурочены к углеродистым разностям пород.

Наблюдаемая в региональном плане рудоносность углеродистых осадочных и вулканогенно-осадочных формаций докембрия и палеозоя определяет в целом металлогению Забайкалья и Прибайкалья, включая и те более поздние рудные концентрации, которые связаны с поступлением металлов из фундамента. Особенности рудной специализации того или иного района проявляются прежде всего в широте распространения рассматриваемых рудоносных формаций, иными словами, в полноте формационного ряда. Как следует из схемы (см. рис. 1), наиболее разнообразной является металлогения тех районов, где полно представлены формационные ряды, с одной стороны, и где присутствует вулканогенно-сланцевая формация, несущая по сравнению с другими более разнообразный комплекс полезных ископаемых, — с другой.

В связи с этим к наиболее важным рудным районам следует отнести Северо-Байкальский, Привитимский, Приаргунский и Агинский, где отмечаются стратиформные месторождения и проявления различных полезных ископаемых. Заслуживающими внимания являются также Муйский, Баргузинский и Чикойский районы. Данные о том, какой ряд углеродистых формаций характерен для того или иного рудного района, позволяют подразделить их на следующие группы: в пределах первой широко представлены вулканогенная→вулканогенно-сланцевая и терригенно-сланцевая, в третьей — терригенно-сланцевая→карбонатная и в четвертой — вулканогенная → вулканогенно-карбонатная → карбонат-

ная формации. Наличие того или иного формационного ряда в конкретном рудном районе и определяет по существу все то разнообразие стратиформного, стратиформно-эпигенетического и иного оруденения, которое либо уже известно, либо можно прогнозировать.

Завершая анализ общих закономерностей размещения стратиформного, стратиформно-эпигенетического оруденения и повышенной металлоносности осадочных и вулканогенно-осадочных пород в докембрии и палеозое, следует подробнее остановиться на некоторых особенностях, которые в определенной мере раскрывают металлогеническую эволюцию в регионе.

Во-первых, отмечается тесная связь накопления металлов с периодами вулканической деятельности, причем образование основной массы рудных концентраций отвечало ее заключительным этапам, т. е. фумарольной деятельности. При этом, как следует из приведенной схемы (рис. 4), стратиформные рудные образования, размещенные как в вулканогенной, так и в вулканогенно-сланцевой формации, повсеместно связаны с породными ассоциациями преимущественно осадочного состава. В истории рассматриваемого региона выделяются три основных этапа подводной вулканической деятельности и отвечающие им периоды образования стратиформных рудных концентраций — протерозойский, раннепалеозойский и позднепалеозойский. В группе стратиформных месторождений преобладают медноколчеданные, свинцово-цинковоколчеданные и железистые кварциты.

Во-вторых, образование следующей группы стратиформных месторождений отвечало периодам, когда преобладающую роль играли процессы карбонатонакопления. Это поздний протерозой — ранний палеозой. Как следует из палеореконструкций, образование сингенетичных рудных концентраций свинца, цинка и меди здесь было тесно связано с доломитообразованием, которое протекало в условиях лагун и аридного климата.

В-третьих, наблюдается образование повышенных скоплений различных металлов, совпадающее с заключительными этапами геосинклинального развития региона и накоплением мощных глинисто-песчанистых и углеродистых осадков за счет материала, поступавшего с многочисленных поднятий, которые обрамляли области прогибания. В накапливавшихся здесь отложениях терригенно-сланцевой формации не возникали стратиформные руды, однако в широком масштабе шла аккумуляция повышенных концентраций различных металлов. Поэтому наиболее яркое металлогеническое проявление этой формации заключается в характерных для нее стратиформно-эпигенетичных месторождениях, которые содержат следы первичной сингенетичной металлоносности слоистых пород и развития по ним вторичных рудных концентраций.

Во всех случаях образование сингенетичных руд и повышенная металлоносность определялись одним общим фактором — органическим веществом. Как следует из приведенной схемы (см. рис. 4), выделяемые этапы образования стратиформных руд и повышенной металлоносности синхронизируются с основными максимумами накопления в осадках ОВ. При этом образование рудных концентраций было связано с начальным или завершающим интервалом периода его интенсивного накопления.

Таким образом, на территории Забайкалья и Прибайкалья выделяются рудоносные формации, в которых находятся стратиформные колчеданные, свинцово-цинковые, редкометальные рудные образования и установлена их повышенная металлоносность, определяющая последующее формирование стратиформно-эпигенетичных руд. Возрастной диапазон их формирования достаточно широк и охватывает время от протерозоя до позднего палеозоя.

Во всех рассмотренных рудоносных формациях стратиформное оруденение устойчиво связано с определенными парагенезисами пород и образует единую породорудную ассоциацию. Наблюдается устойчивая,

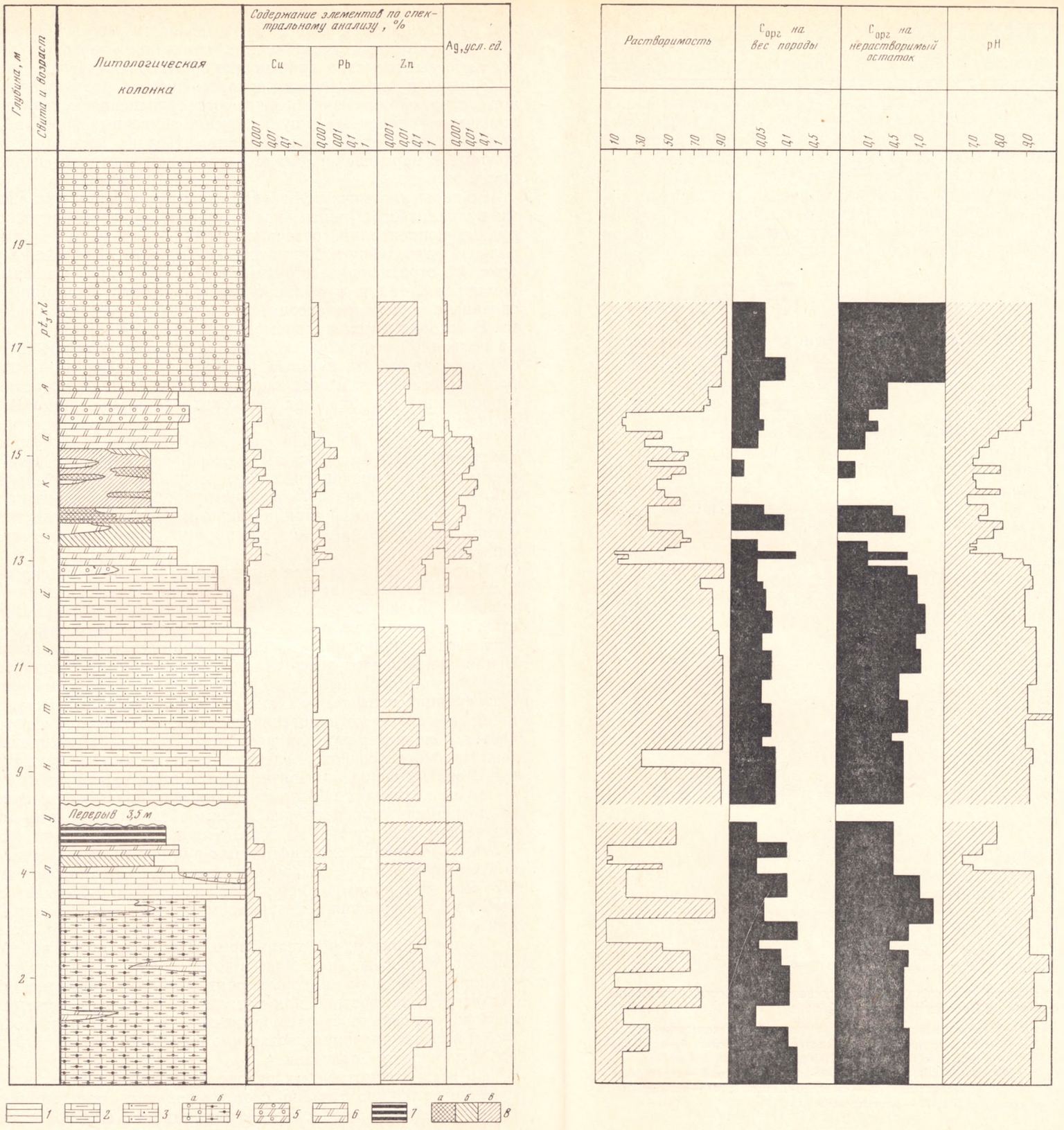


Рис. 3. Литолого-геохимическая колонка по Таборному участку Прибайкальской группы свинцово-цинковых стратиформных месторождений (фрагмент рудоносной пачки) по В. Г. Васильеву

1—6 — литологический состав пород:

1 — известняки средне-крупнозернистые черные;

2 — известняки тонкозернистые и пелитоморфные черные и темно-серые;

3 — переслаивание разнозернистых пелитоморфных известняков;

4 — оолитовые и псевдоолитовые, онколитовые доломитистые известняки черные, темно-серые (*а*) и реже оолитовые углисто-доломитовые рассланцованные породы—тальциты (*б*);

5 — кремнистые оолитовые доломитовые известняки;

6 — кремнистые мелкозернистые доломиты и известковистые доломиты темно-серые;

7, 8 — рудная минерализация:

7 — слоистые (бурундучные) флюорит-сфалеритовые руды,

8 — массивные флюорит-сфалеритовые руды (*а*), руды существенно флюоритового (*б*) и сфалеритового (*в*) состава

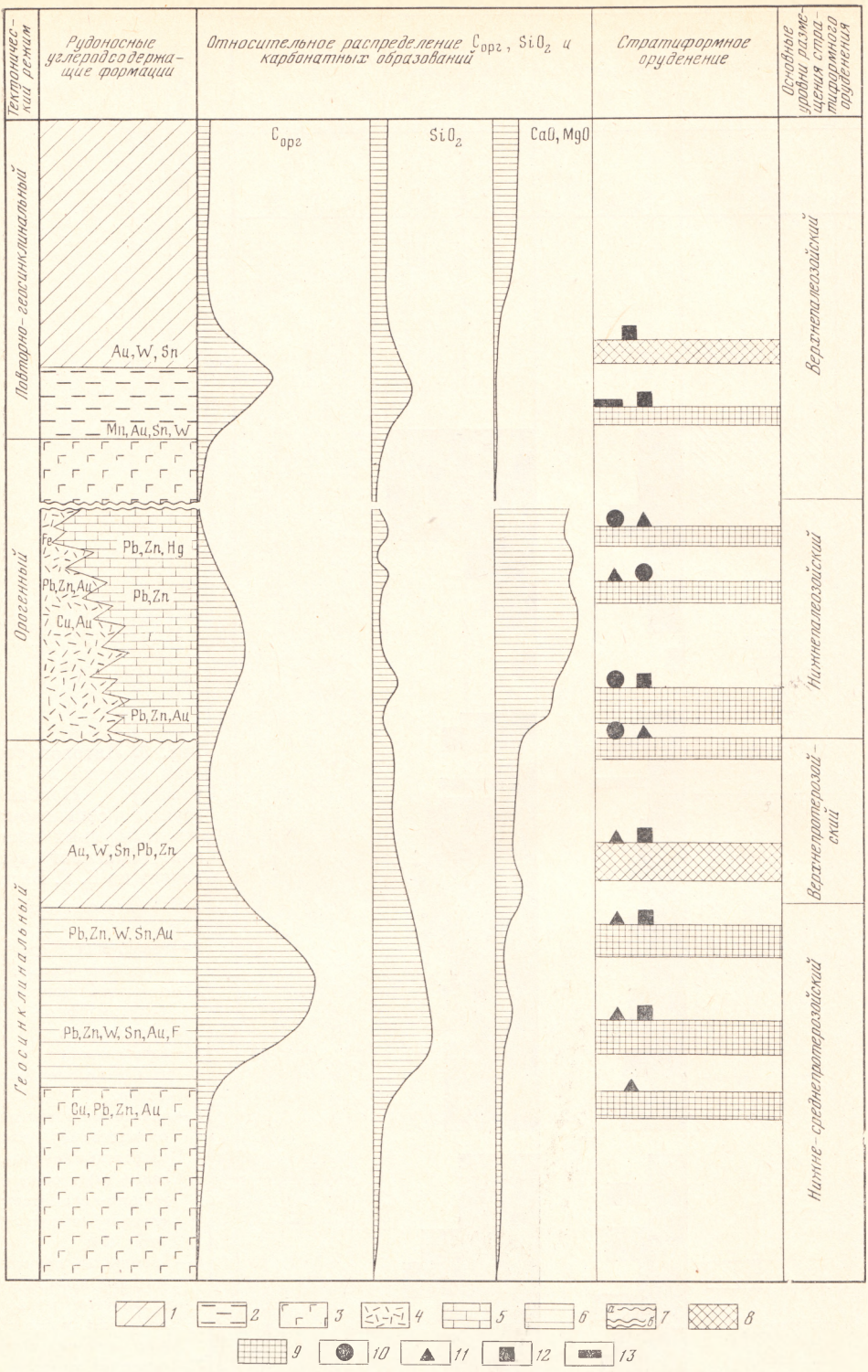


Рис. 4. Основные этапы развития стратиформного оруденения в углеродсодержащих формациях докембрия и палеозоя в Забайкалье и Прибайкалье

1—6 — геологические формации: *1* — терригенно-сланцевая, флишоидная, *2* — вулканогенно-кремнистая, яшмовидная, *3* — вулканогенная, зеленокаменная, *4* — карбонатно-вулканогенная, *5* —карбонатная, *6* — вулканогенно-сланцевая; *7* — несогласное налегание (*а*), длительный перерыв в осадконакоплении (*б*); *8, 9* — основные уровни развития: *8* — стратиформно-эпигенетичного, *9* — стратиформного оруденения; *10—13* — типы рудной минерализации: *10* — свинцово-цинковый, *11* — колчеданный, *12* — редкометальный и золото-редкометальный, *13* — марганцевый

выдержанная последовательность пород и руд в этой ассоциации и четкая коррелятивная связь рудных образований с $C_{орг}$, pH и растворимостью пород.

Образование рудоносных формаций во всех случаях было обусловлено интенсивным накоплением в осадках ОВ и отвечало периодам повышения биопродуктивности морских водоемов. Причины этого весьма разнообразны, но в первую очередь сюда следует отнести вулканические процессы.

В Забайкалье и Прибайкалье основные рудопроявления находятся в тех районах, где широко представлены углеродсодержащие осадочные и вулканогенно-осадочные формации докембрия и палеозоя. Именно их многообразие определено существованием в регионе того металлогенического комплекса, в основе которого находятся стратиформные рудные образования и повышенная металлоносность рудоносных формаций.

ABSTRACT

METALLIFEROUS CARBON-BEARING FORMATIONS OF ZABAIKALYE AND PREBAIKALYE

D. N. ALEKSEYEV

This presentation deals with the distribution of stratiform mineral occurrences in the Pre-Mesozoic sedimentary-metamorphic formations. Sedimentary and volcanogenic-sedimentary formation, including non-ferrous anl rare-metal deposits are distinguished. Rock associations with paragenetic stratiform mineral occurrences are indentified. The ore mineral specificiation of allied rock associations is determined. The relationship between the metal occurrences and C_{org} is shown. Consideration is given to the formational sequence and the localization of the metalliferous carbon-bearing deposits within the section column. The major stages in the development of stratiform metal occurrences, with relation to volcanism, carbonate deposition and organic matter accumulation, are established.

УДК 553.43'44'493.5.076(235.216)(042.2)

СТРАТИФОРМНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В УГЛЕРОДИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ТЯНЬ-ШАНЯ

У. А. АСАНАЛИЕВ, И. Д. ТУРДУКЕЕВ,
В. Ф. КИМ, Э. Х. ФРИЕВ

Большинство известных ныне стратиформных[1] (стратифицированных, стратоидных) месторождений цветных (свинец, цинк, медь, сурьма) и редких (ванадий, молибден, вольфрам, ртуть) металлов, а также некоторых рассеянных (рений, селен, бор, кадмий, таллий), радиоактивных (уран, радий) и редкоземельных элементов связаны с высокобитуминозными и углеродистыми отложениями осадочно-метаморфической оболочки Земли.

В последнее время в углеродистых черносланцевых формациях выявлены месторождения ряда названных выше металлов стратиформного типа. В высокоуглеродистых илах, особенно морских, типа черномор-

[1] К стратиформным месторождениям авторы относят стратифицированные, пластовые и пластообразные рудные образования, по закономерностям размещения, условиям формирования и залегания подчиненные осадочным, осадочно-метаморфическим и осадочно-вулканогенным толщам.

ских или «эвксинских», происходит в настоящее время интенсивная концентрация многих химических элементов, в первую очередь халькофильных, которую можно рассматривать в качестве современной модели начального этапа стратиформного рудообразования в углеродистых отложениях.

Роль жизни и органического вещества (ОВ), неотъемлемой составляющей углеродистых осадков, в формировании стратифицированных рудоносных отложений в геологической истории Земли колоссальна, на что неоднократно обращали внимание многие исследователи (В. И. Вернадский, Н. М. Страхов, А. В. Сидоренко, Д. П. Сердюченко [10], В. С. Домарев [7], М. Н. Альтгаузен, М. М. Адышев, В. М. Попов и др.). Важнейшие металлогенические эпохи и провинции экзогенного рудообразования тесно сопряжены с аномальным накоплением ОВ в осадках древних водоемов. Эволюция стратиформного рудообразования, дифференциация, интеграция и концентрация рудообразующих и минеральных веществ в осадочных толщах также неразрывно связаны с миграцией лабильных компонентов углеродистого вещества биогенного (экзогенного) происхождения. Роль эндогенного источника углеродистого вещества в металлоносных осадочных — метаосадочных породах, как показали исследования многих отечественных и зарубежных геологов, сравнительно мала. Но независимо от генезиса стратиформного оруденения в широком его понимании (нормально-вулканогенно-осадочного и гидротермально-осадочного, эпигенетического эндо- и экзогенного или метаморфогенного), а также от источника рудного и углеродистого вещества наблюдается отчетливая парагенетическая и генетическая связь последнего с концентрированным состоянием того или иного рудогенного элемента или группы металлов.

На территории Тянь-Шаня широко развиты высокоуглеродистые металлоносные отложения типа черных сланцев разного возраста, формировавшихся в разнообразных геотектонических, климатических и фациально-геохимических условиях. Представленная здесь таблица далеко не исчерпывает всего видового, генетического и возрастного многообразия стратиформных месторождений, приуроченных к углеродистым отложениям региона. К ним относятся сравнительно обогащенные ОВ с характерной темноцветной окраской, особым, сероводородным «керосиновым» запахом, часто сульфидизированные, разнообразные углисто-, углеродисто- и графитистые, доманикоидные, горючие и тому подобные сланцы, высокобитуминозные мергели и другие тонкообломочные породы, известняки, доломиты, силициты и вулканиты, угли. Образование этих специфических аномальных осадков, принадлежащих к восстановительным, нередко сульфидообразующим, геохимическим фациям, тесно связано с аккумуляцией растительных и органических (животных) остатков в замкнутых акваториях с затрудненными водообменом и сероводородным заражением придонных слоев водного столба. Одним из благоприятных факторов для накопления углеродистого вещества, вероятно, был субаквальный вулканизм, поставлявший в воду многие необходимые для метаболизма вещества, например серу и другие химические элементы, впоследствии вовлеченные в биогенный круговорот вещества, а также вызывавшие, с одной стороны, пышный расцвет, а с другой — массовую гибель организмов в бассейнах седиментации. Свидетельство сказанному — сравнительно высокая интенсивность и экстенсивность концентраций углеродистого вещества в геологических формациях вулканогенно-осадочного литогенеза.

Проведенные нами специализированные литолого-геохимические, рудно-литологические исследования стратифицированных комплексов и углеродисто-черносланцевых осадочных толщ Тянь-Шаня, а также анализ и синтез имеющегося фактического материала по экзогенной металлогении и геохимии региона позволяют констатировать, что на протяжении всей истории геологического развития Тянь-Шаня в определенных структурно-формационных и фациальных зонах происходило

разномасштабное накопление металлоносных углеродсодержащих осадков с содержанием свинца, цинка, меди, сурьмы, ртути и других элементов, в десятки — сотни раз превышающим фоновые значения. Эти аномальные осадки (зоны убогого, по Н. М. Страхову зачаточного, эмбрионального рудообразования, или пара- и геогенерации в понимании В. Г. Гарьковца [5]) давали начало рудоносным и потенциально рудоносным формациям, вместилищам ведущих в промышленном отношении рудных месторождений. Они же являлись источником рудного вещества для разнообразных экзо- и эндогенных эпигенетических месторождений.

Закономерности размещения и формирования известных в Тянь-Шане стратиформных месторождений цветных, редких и сопутствующих им металлов указывают на то, что независимо от источника рудного вещества — экзогенного, эндогенного или комбинированного — начальные стадии образования месторождений подчиняются законам нормально-осадочного и вулканогенно-осадочного литогенеза. Поздние стадии рудообразования обусловлены трансформирующим действием катагенеза, гипергенеза, метаморфизма и магматизма.

В отношении полиметаллических месторождений выявляется полиструктурность, приуроченность к зоне аридного климата на фоне периодичности формирования. Свинцово-цинковые руды свойственны высокобитуминозным карбонатным, а медные — пестро- и красноцветно-терригенным формациям миогеосинклиналей, платформ, реже орогенов. Концентрации металлов, будучи тесно связаны с повышенным содержанием ОВ, контролируются формационными, стратиграфо-литологическими, палеогеографическими и фациально-геохимическими факторами. Изотопный состав рудного свинца показывает синхронность оруденения и рудовмещающих осадков или более древний относительно последних абсолютный возраст месторождений и вместе с вариациями изотопов серы ($\delta S^{34} > 100$) свидетельствует о внемагматическом генезисе рудообразующих веществ [11, с. 54—74]. Седиментационные, синдиагенетические, катагенетические и метагенетические рудоконцентрации, фиксируемые в ходе стадиального анализа рудоносных формаций, отражают полихронность и полигенность процесса формирования рассматриваемых месторождений. Колчеданно-полиметаллические месторождения, связанные главным образом с геосинклинальными вулканогенно-карбонатно-черносланцевыми формациями, характеризуются гетерогенным источником рудного и минерального вещества. Главнейшие эпохи сульфидного и полиметаллического рудообразования в углеродистых отложениях следующие: раннепротерозойские колчеданные (Ачикташ) и позднекембрийские — раннепалеозойские колчеданно-полиметаллические (Текели, Барскаун) месторождения Северного Тянь-Шаня, свинцово-цинковое и медное оруденения в терригенно-карбонатных отложениях девона — карбона Срединного Тянь-Шаня (Сумсар, Молдотоо и др.).

Анализ рудоносности древних углеродисто-карбонатных формаций Таласо-Каратауской зоны позволил обосновать возможность выявления нового для региона типа стратиформного свинцово-цинкового оруденения, связанного со строматолитовыми биогермами терригенно-карбонатной формации позднего докембрия Таласского хребта. Здесь в чаткарагайской свите свинцово-цинковые руды связаны с углеродистыми терригенно-карбонатными осадками, формировавшимися в межбиогермных пространствах.

Сурьмяно-ртутное оруденение стратифицированного типа (стратиформноподобного по В. П. Федорчуку) связано с геохимической эволюцией углеродсодержащих геосинклинальных осадков Южного Тянь-Шаня. Киноварная минерализация локализована в стратиграфически узком диапазоне — горизонтах высокобитуминозных доломитов субаридного литогенеза, геохимически специализированных на ртуть (30 кларков). Сульфидная минерализация сурьмы развита в терригенно-черносланцевых отложениях гумидного и вулканогенно-осадочного литогенеза с по-

Характеристика стратиформных рудных месторождений в углеродсодержащих отложениях Тянь-Шаня

Геотектоническое положение	Геологическая рудовмещающая формация, ее возраст, свиты	Тип литогенеза	Магматизм	Метаморфизм	Типохимические элементы	$C_{орг}$, % от	$C_{орг}$, % до	Типоморфные минералы	Рудная формация, месторождение	Типовая металлогеническая провинция, рудный пояс и зона
Протоплатформа (авлакоген)	1. Углеродисто-вулканогенно-сланцевая, PR_1, нельдинская, каиндинская	Вулканогенно-осадочный, гумидный	Базальтоидный	Фация дистеновых сланцев, наложенный диафторез	S, Fe, Pb, Zn, Cu, As, Sb, Ti, C, Si	6—10,5	15,5—18	Пирит, пирротин, галенит, сфалерит, халькопирит, рутил, магнетит, гематит, сидерит, кварц, графит, кальцит, мусковит	Сероколчеданная пирротин-пиритовая; Ачикташ	Северо - Тяньшаньская, Киргизско-Тескейская
Срединный массив	2. Углеродисто-терригенно-карбонатная, R_2—f_1, текелийская, ашурыксайская и др.	Вулканогенно-осадочный (?), гумидный	Слабый андезит-спилит-диабазовый (?)	Зеленосланцевый	Pb, Zn, Fe, P, V, Cu, Mo, Ba, Ag S, C		16	Пирит, галенит, сфалерит, джемсонит, буланжерит, халькопирит, кварц, доломит, барит, графит	Колчеданно - полиметаллическая; Текели, Яблоновое, Барскаун, Кереге-таш	Северо - Тяньшаньская, Кетмен-Текесская, Киргизско-Тескейская
Ороген	3. Углеродисто-сланцево-карбонатная, рифоидная, R_3, чаткарагайская и др.	Семиардный	Нет	Зеленосланцевый	Pb, Zn, Cu, Fe, Mn, Ag, Mg, Ca, Ba	0,07	0,6	Галенит, сфалерит, пирит, халькопирит, кальцит, доломит	Сфалерит - галенитовая (полиметально- карбонатная); Курганская группа месторождений	Северо - Тяньшаньская, Таласо-Каратауская
	4. Терригенно-сланцевая пестроцветная, V, кызылбельская	Аридный	Нет	Зеленосланцевый	Cu, Pb, Fe, Zn, Mo, Re	0,04	0,14	Халькозин, борнит, халькопирит, пирит	Борнит - халькозиновая медистых песчаников и сланцев; Кызылбельская группа	Северо - Тяньшаньская, Таласо-Каратауская
Субплатформа	5. Углеродисто-карбонатно-кремнисто-сланцевая, R_3—PZ_1, карачагырская, чонкойская и др.	Семиаридный	Андезито-базальтовый	Зеленосланцевый — глаукофан-сланцевый	V, Mo, P, Hg, Sb, Se, Fe, Si, C	0,9	4,6	Ванадаты, фосфаты, молибдаты, киноварь, пирит, кварц, кальцит, доломит	Редкометальная, поликомпонентная; Карачагыр, Бельурюк, Каратанга, Араван и др.	Южно - Тяньшаньская, Туркестано - Алайский, Сох-Исфайрамский
Геосинклиналь	6. Углеродисто-(вулканогенно-)кремнисто-сланцевая, PZ_1, беркутская, байдамтальская, сандалашская и др.	Гумидный, семиаридный	Слабый спилит-диабазовый	Зеленосланцевый	V, Mo, P, Co, As, Si, C	0,6	6,6	Ванадаты, фосфаты, сульфиды, кремнезем, антраксолит, шунгит, графит	Редкометальная, поликомпонентная; Беркут, Музбулак, Аяктерек и др.	Среднетяньшаньская, Сарыджазский, Санладашский
Эвгеосинклиналь	7. Аспидная, углеродисто-вулканогенно-терригенно-сланцевая, S, сюгетская, пульгонская и др.	Вулканогенно-осадочный	Спилит-диабаз-кератофировый	Метагенез — фация зеленых сланцев	Fe, S, V, Mo, P, Mn, As, Sb	Не опр.		Пирит, арсенопирит, пирротин, антимонит, фосфаты, ванадаты	Колчеданная кварц-антимонитовая; Карабий, Аустан и другие рудопроявления; Кадамджайское и Абширское рудное поле	Южно - Тяньшаньская, Туркестано-Алайский
	8. Углисто-карбонатно-вулканогенно-терригенная, S—D_1, богушчинская, ташрабатская				Pb, Zn, Cu, Fe, Ag, Cd, S, Ba	Не опр.		Галенит, сфалерит, халькопирит, пирит, барит, кварц	Колчеданно - полиметаллическая; Снежное, Суртеке	Южно - Тяньшаньская, Алай-Кокшаальская (Атбашинская)
Миогеосинклиналь	9. Известняково-доломитовая, D_{2-3}, эдыракоуская, боординская, назаринская и др.	Семиаридный	Слабый спилит-диабазовый	Катагенез — метагенез	Hg, Se, Mg, Ca, Sr, Ba, F	0,2	3,8	Киноварь, метациннабарит, пирит, доломит, кальцит, флюорит, битумоиды	Киноварь - карбонатная (ртутно - доломитовая); Адыракоу, Карасу, Курсала и др.	Южно - Тяньшаньская, Туркестано-Алайский
	10. Терригенно-известняково-доломитовая, D_2—C_2, сонкульская и др.	Аридный	Нет	Катагенез — метагенез	Pb, Zn, Cu, Ca, Mg, Sr, Ba, F, Hg, Ag	0,1	1,5	Галенит, сфалерит, халькопирит, пирит, доломит, кальцит, флюорит, барит	Сфалерит - галенитовая (полиметально- карбонатная); Сумсар, Бозбутоо, Молдотоо и др.	Срединно- Тяньшаньская, Чаткало-Нарынская

Примечание. Определение $C_{орг}$ проводилось в Институте геологии АН КиргССР С. К. Уметалиевой с сотрудниками микрометодом элементного анализа и Д. Д. Дженчураевым с сотрудниками приближенно-количественным методом. Для характеристики степени углеродистости пород привлечены данные: Э. Б. Байбулатова [2], К. Е. Калмурзаева и др. [8], Ш. А. Байкенева [3], С. К. Уметалиевой [14], У. А. Анасалиева [1], И. Д. Турдукеева [13].

Заказ 5381

вышенным фоном сурьмы (8—30 кларков), ртути (6—9 кларков), мышьяка и некоторых других цветных, редких и малых металлов. Комплексные сурьмяно-ртутные месторождения промышленного типа представлены согласными залежами рудоносных джаспероидов на контакте высокобитуминозных кремнисто-карбонатных пород миогеосинклинального автохтона и терригенно-черносланцевых отложений аллохтона. Месторождениям ртути и сурьмы свойственно строгое соответствие состава жильного комплекса и вмещающих пород, отсутствие какой-либо связи с интрузивным магматизмом. Эпигенетические руды, согласно заключению ряда исследователей [12, 4 и др.], а также нашему мнению, обязаны мобилизации и ремобилизации рудообразующих веществ в ходе метаморфизма и гипергенеза металлоносных отложений. Здесь надо подчеркнуть, что и постдиагенетическое сурьмяно-ртутное рудообразование связано, как отмечают некоторые геологи [6, 15 и др.], с миграцией (трансформацией) подвижных компонентов ОВ, что выражается в тяготении отдельных рудных залежей к зонам битуминизированных пород. Дисперсия изотопов сульфидной и сульфатной серы сурьмяно-ртутных руд, по данным Н. А. Озеровой с соавторами [9], изменяется в очень широких пределах, достигая соответственно 20 и 30% при резком преобладании сульфидов, обогащенных тяжелым изотопом, что подтверждает внемагматический источник рудообразующих компонентов месторождений, в том числе и углеродистого вещества.

Примером своеобразных стратиформных месторождений редких и малых металлов служат металлоносные поликомпонентные углеродисто-черносланцевые отложения нижнего палеозоя Срединного и Южного Тянь-Шаня (см. таблицу, формации 5, 6), детально изученные М. М. Адышевым, К. Е. Калмурзаевым и их учениками. В последние годы выявлены предпосылки обнаружения в этих и им подобных формациях стратиформных проявлений ртути, вольфрама и других видов минерального сырья. В частности, в рудовмещающих высокобитуминозных глинисто-кремнисто-карбонатных породах раннего палеозоя Араванской ртутной зоны юга Киргизии отмечаются вторичные минералы ванадия и других редких металлов в парагенезисе с ртутьсодержащими минералами, что в совокупности с повышенным металлогеническим фоном рассматриваемой зоны углеродистых пород указывает на возможность выявления в пределах Улугтау-Араванского рудного поля новой для Южно-Ферганского пояса рудной формации — редкометально-ртутной (коловратит-киноварной) в черносланцевых углеродистых отложениях. Терригенно-черносланцевые толщи Кадамджай-Хайдарканского рудного района, пиритизированные и отличающиеся повышенным геохимическим фоном сурьмы, мышьяка и других типоморфных для Туркестано-Алайского рудного пояса элементов, включают диагенетические сульфидсодержащие конкреции, что позволяет надеяться на обнаружение здесь нестандартного для юга Киргизии морфогенетического типа сурьмяного оруденения — внутриформационного, стратиформного (антимонит-пиритовой «колчеданной» формации по В. И. Бергеру), аналогично Арамашевскому и Раздольнинскому месторождениям в СССР, Шлайнингу и другим — за рубежом.

В некоторых древних (дорифейских) углерод- и фосфорсодержащих метаосадочных породах Актюзской и Тегерментинской свит Северного Тянь-Шаня отмечаются графитистые и сульфидизированные прослои и линзы гнейсов, кристаллических сланцев и силикатно-карбонатных пород с аномально повышенным содержанием элементов редкоземельной группы (до 0,5% ΣTR по данным В. Ф. Кима). Это позволяет (в качестве постановки вопроса) говорить о перспективах редкоземельной минерализации стратиформного типа в углеродистых отложениях докембрия Тянь-Шаня.

Эволюция сульфидного стратиформного рудообразования в Тянь-Шане теснейшим образом связана с эволюцией ОВ, обладающего колоссальной биогеохимической рудообразующей энергией. Учитывая

важнейшую геохимическую роль углеродистого вещества в формировании стратиформных месторождений цветных, редких, малых и благородных металлов, редкоземельных, рассеянных и радиоактивных элементов, необходимо фиксировать в разновозрастных осадочных толщах горизонты с аномальным содержанием $C_{орг}$, так как это поможет в прогнозировании новых генетических типов и видов минерального сырья в углеродистых отложениях и черносланцевых формациях.

ABSTRACT

NON-FERROUS AND RARE-METAL STRATIFORM DEPOSITS IN THE CARBONACEOUS ROCK-SERIES OF TIEN SHAN

U. A. ASANALIYEV, I. D. TURDUKEYEV, V. F. KIM, E. KH. FRIYEV

The paper presents a study of the major carbon-bearing metalliferous formations in the Precambrian-Paleozoic stratified complexes of the main geotectonical elements of Tien Shan-platforms, median massives, orogens, eu- and miogeosynclines. A brief description is given of the stratiform ore-deposits of sulphur pyrites, polymetals, antimony, mercury and others in the carbonaceous rocks of the area. The prospects of finding new genetic types and sorts of mineral products in the black schistous and carbonaceous rock series are considered.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Асаналиев У. А.* Литология и рудоносность девонских и нижнекаменноугольных отложений Срединного Тянь-Шаня. Фрунзе: Илим, 1974. 236 с.
2. *Байбулатов Э. Б.* Ачикташское серноколчеданное месторождение и его генезис. Фрунзе: Изд-во АН КиргССР, 1964. 195 с.
3. *Байкенев Ш. А.* Литофациальный контроль локализации колчеданно-полиметаллического оруденения нижнепалеозойских толщ Текелийского района (Джунгарский Алатау): Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. Фрунзе: Геол. ин-т АН КиргССР, 1970. 27 с.
4. *Бергер В. И.* Сурьмяные месторождения (закономерности размещения и критерии прогнозирования). Л.: Недра, 1978. 295 с.
5. *Гарьковец В. Г.* Об условиях образования сингенетично-эпигенетических месторождений углеродисто-рудной формации (на примере Узбекистана).— В кн.: Углеродистые отложения докембрия и нижнего палеозоя и их рудоносность. Фрунзе: Илим, 1978, с. 28—29.
6. *Германов А. И.* О возможном участии подземных вод в гидротермальном рудообразовании.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1953, № 6, с. 37—52.
7. *Домарев В. С.* Рудоносные формации осадочных пород.— В кн.: Основные проблемы осадочного рудообразования. Фрунзе: Илим, 1977, с. 57—70.
8. *Калмурзаев К. Е., Успенский В. А., Медведев Л. Д.* и др. Органическое вещество в углеродисто-кремнисто-сланцевой формации кембрия Средней Азии.— Изв. АН КиргССР, 1972, № 3, с. 33—38.
9. *Озерова Н. А., Айдиньян Н. Х., Виноградов В. И.* Изотопный состав серы ртутных месторождений.— В кн.: Изотопы серы и вопросы рудообразования. М.: Наука, 1967, с. 12—18.
10. *Сердюченко Д. П.* Органическое вещество и его роль при формировании метаосадочных месторождений цветных металлов и золота.— В кн.: Основные проблемы осадочного рудообразования. Фрунзе: Илим, 1977, с. 71—84.
11. Стратиформные месторождения цветных и редких металлов. Фрунзе: Илим, 1979. 162 с.
12. *Сургай В. Т.* О генезисе некоторых месторождений ртути зарубежных стран и СССР.— В кн.: Геология и геохимия ртути и сурьмы Киргизии. Фрунзе: Илим, 1972, с. 125—179.
13. *Турдукеев И. Д.* Стратифицированные ртутные месторождения в карбонатных формациях девона Южной Ферганы.— В кн.: Ртуть в осадочных породах Тянь-Шаня. Фрунзе: Илим, 1968, с. 92—126.
14. *Уметалиева С. К.* Определение органического углерода в осадочных породах верхнего докембрия Каратау-Таласской зоны (Северный Тянь-Шань).— Изв. АН КиргССР, 1978, № 1, с. 26—29.
15. *Федорчук В. П.* Телетермальные месторождения.— В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1968, с. 544—585.

УДК 553.078.4 : 553.4(574.5)

УГЛИСТЫЕ ПОРОДЫ ТЕКЕЛИЙСКОЙ РУДНОЙ ЗОНЫ И ИХ РУДОНОСНОСТЬ

Т. Г. МУЛДАГАЛИЕВ, Х. И. МУРСАЛИМОВ,
В. С. РОЗЕНКОВ, К. С. СЕЙДАХМЕТОВ

В региональном тектоническом плане полиметаллическое оруденение Текелийской рудной зоны располагается в северной краевой части Южно-Джунгарского антиклинория. По мнению Е. А. Афоничева и А. Е. Шлыгина [3], этот антиклинорий находится в пределах подвижной зоны, зоны смятия и метаморфизма, о чем свидетельствует широкое развитие дизъюнктивных и пликативных дислокаций, интрузивных пород и субрегиональный метаморфизм. Последнее связано с пограничным положением антиклинория на стыке двух крупных структурных областей — Джунгаро-Балхашской герцинской складчатой системы и каледонской консолидированной области.

Структурно-тектонический контроль оруденения в Текелийской рудной зоне проявляется в приуроченности полиметаллических проявлений к полосе Текелийской зоны смятия, характеризующейся глубоким заложением и длительным развитием. Зона смятия характеризуется обилием разновозрастных разломов, имеющих различную ориентировку и разбивающих ее на отдельные блоки, смещенные один относительно другого и различающиеся интенсивностью проявления тектонических деформаций (рис. 1). Для зоны характерны развитие интенсивной многоярусной складчатости и высокая анизотропность физико-механических свойств слагающих пород. Участвующие в строении рудной зоны породы кремнисто-карбонатной (сууктюбинская свита) и кремнисто-сланцевой (текелийская свита) формаций среднего рифея, кремнисто-спилит-диабазовой формации венд-кембрия (кусакская свита) и известковой формации ордовика (жиландинская свита) образуют систему ориентированных в субширотном направлении узких линейных складок (Текелийская антиклиналь и Черкассайская синклиналь). Крылья складок осложнены более мелкими складками, флексурными изгибами и т. д. Часто наблюдаются пережимы, раздувы и складки волочения.

Древние образования несогласно перекрываются в северной части зоны эффузивно-терригенными отложениями среднего палеозоя — нижнего девона, нерасчлененного нижнего — среднего девона, франского и фаменского ярусов верхнего девона, а на юго-западе — эффузивно-терригенными породами турнейского яруса нижнего карбона. Породы залегают с резким несогласием на нижнепалеозойском складчатом основании, образуя ряд пологих брахискладок.

Текелийский разлом на всем своем протяжении проходит в породах одноименной свиты и имеет крутое падение на север. Зона разлома залечена многочисленными разновозрастными дайками диабазовых, диоритовых порфиритов, кварцевых порфиров и гранит-порфиров. Протяженность даек местами достигает 3 км, а мощность — 200 м.

Интрузивные образования представлены гранодиоритами, гранитами и аплитовидными гранитами раннекаменноугольного возраста. Широким распространением пользуются разновозрастные дайковые образования кислого, среднего, реже основного состава.

Полиметаллическое оруденение установлено во всех древних стратиграфических подразделениях Текелийской зоны, начиная со сууктюбинской свиты среднего рифея и кончая жиландинской свитой ордовика. В сууктюбинской свите в настоящее время известны четыре, в текелийской свите — четырнадцать, в кусакской и жиландинской свитах — по одному проявлению полиметаллического оруденения.

Свинцово-цинковое оруденение Текелийской зоны характеризуется в основном колчеданно-галенит-сфалеритовым типом (текелийский тип). Оруденения кварцево-жильного сфалерит-галенитового и скарнового

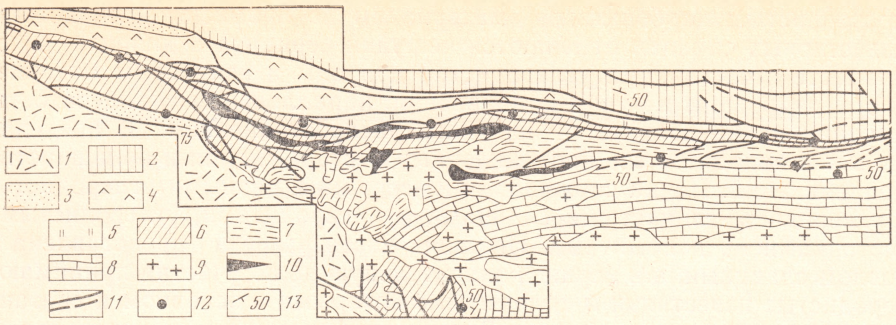


Рис. 1. Схема геологического строения Текелийской рудной зоны

1 — эффузивы кислого и среднего состава турнейского и нижневизейского ярусов; *2* — эффузивно-терригенные девонские образования; *3* — известняки жиландинской свиты ордовика; *4* — диабазовые порфириты, песчаники, известняки, сланцы кусакской свиты кембрия; *5—7* — текелийская свита среднего рифея: *5* — кремнистые, кремнисто-глинистые, углисто-глинистые сланцы с горизонтами и линзами известняков надрудной пачки, *6* — углистые, углисто-глинистые, углисто-известковистые сланцы с горизонтами и линзами известняков, доломитов рудной пачки, *7* — карбонатно-глинистые, карбонатно-кремнистые сланцы с прослоями известняков подрудной пачки; *8* — мраморизованные известняки, прослои кремнистых пород сууктюбинской свиты среднего рифея; *9* — аплитовидные и порфировидные граниты, гранодиориты нижнего карбона; *10* — диабазовые и диоритовые порфириты; *11* — разрывные нарушения; *12* — полиметаллические месторождения и рудопроявления; *13* — элементы залегания

сфалерит-галенитового типов имеют резко подчиненное значение. Колчеданно-галенит-сфалеритовый (текелийский) тип оруденения характерен для месторождений и рудопроявлений Текели, Западное Текели, Яблоновое, Александровское, Жельжота, Черкассай и других, приуроченных к карбонатным горизонтам и линзам, залегающим среди углеродистых сланцев рудной пачки текелийской свиты. Рудные тела линзообразной и пластообразной формы локализуются среди пиритизированных, окварцованных пород, замещая в большинстве случаев горизонты и линзы доломитов, доломитизированных известняков. Оруденение сосредоточено в локальных складчатых структурах, осложняющих более крупные формы, в зонах повышенной трещиноватости, в полостях отслоения, на участках интенсивного рассланцевания и смятия пород, насыщенных дайками, вблизи активных разломных зон [4, 6, 7]. На таких участках наиболее интенсивно проявлены гидротермальные процессы, выраженные серицитизацией и хлоритизацией сланцев, доломитизацией и окварцеванием известняков и известковистых сланцев. Дайки диоритовых и диабазовых порфиритов, кварцевых порфиров и гранит-порфиров хлоритизированы и серицитизированы. Для всех вмещающих пород характерна широкая пиритизация, особенно интенсивно она проявлена в углеродистых и углеродисто-известковистых породах.

В составе руд ведущее участие принимают пирит, мельниковит-пирит, сфалерит, галенит, в меньшей степени — буланжерит, тетраэдрит и др. Основными элементами являются цинк, свинец, сера, сопутствующими — сурьма, кадмий, мышьяк, индий, таллий. Устанавливаются три стадии минерализации рудного этапа: полиметаллическо-серноколчеданная (пирит, сфалерит, галенит, кварц, кальцит), полиметаллическая (сфалерит, галенит, пирит, буланжерит, блеклые руды, халькопирит) и поздняя жильная (кварцевые, кварцево-кальцитовые и кальцитовые жилы с пиритом, галенитом и сфалеритом).

Основные месторождения отчетливо приурочены к отложениям текелийской свиты. Последняя характеризуется пестрым литологическим составом и сложным чередованием различных по характеру пород и разделяется на три пачки — подрудную, рудную и надрудную.

Подрудная пачка текелийской свиты сложена частым переслаиванием полосчатых сланцев и прослоев мраморизованных известняков. Мощность пачки 300—400 м. Карбонатные породы сложены мелко- и

микрозернистым карбонатным материалом с примесью глинистого. В известковых сланцах отмечаются чешуйки серицита и хлорита, которые вместе с частичками углеродистой природы и глинистым материалом ориентированы в одном направлении, параллельном сланцеватости.

Рудная пачка пользуется широким распространением. В пределах зоны в ней находятся все промышленные месторождения и большинство рудопроявлений. Пачка сложена темно-серыми и черными углеродистыми, углеродисто-глинистыми сланцами и алевролитами, углеродистыми известняками и доломитами. Нижняя часть разреза представлена в основном сланцами, а в верхней значительную долю участия принимают углеродистые известняки и доломиты, с которыми в основном и связано полиметаллическое оруденение. В восточной части зоны углеродисто-глинисто-доломитовые породы вверх по разрезу постепенно сменяются алевролитами, песчаниками и конгломератами. Для рудной пачки характерны высокая углеродистость пород и присутствие бисульфидов железа. Мощность подсвиты колеблется от 250 до 400 м. Общая мощность рудной подсвиты на участке месторождения Текели составляет 300 м.

Надрудная пачка сложена кремнистыми, кремнисто-глинистыми, кремнисто-доломитовыми, углеродисто-глинистыми сланцами с маломощными прослоями и линзами известняков и доломитов. Мощность подсвиты 250—400 м. Общая мощность текелийской свиты 800—1200 м.

Наиболее характерной чертой текелийской свиты является обогащенность пород углеродистым веществом, что придает им специфичную черную окраску. Отмечается также высокая насыщенность пород сульфидами железа, ванадиеносность углеродистых сланцев (0,01—0,05%, реже до 0,3%), фосфатоносность терригенных образований (11—18%) и повышенный кларк некоторых рудных элементов.

Углеродистое вещество устанавливается во всех литологических разностях пород текелийской свиты и распределено как по разрезу, так и в самих породах неравномерно. Так, в углеродистых, глинистых, углеродисто-глинистых, углеродисто-алевролитовых, известково-углеродисто-глинистых и других сланцах углеродистое вещество является тонкорассеянным, пропитывает всю массу породы или концентрируется в виде пятен, скоплений удлиненной или лентовидной формы, иногда сливающихся в сплошную массу. В песчаниках, алевролитах и конгломератах углеродистое вещество находится в составе цемента, а в доломитах и известняках оно образует тонкие пленки на стенках зерен и тонкой пылью пропитывает породу.

Рентгеноструктурный анализ [2] показал, что углеродистое вещество является аморфным. В виде пылевидных включений оно находится в периферических частях зерен карбонатов и кварца, нередко концентрируется по трещинам спайности в кальците.

Углеродистое вещество иногда графитизировано. По мнению Б. И. Вейц, графитизированное вещество образовалось как следствие постседиментационных и метаморфических процессов. Оно обособлено в виде полосчато-вытянутых линзообразных и гнездообразных неправильных скоплений. В графитизированном материале иногда обособляются чешуйки, розетки, тонкие призмочки и червеобразные выделения графита с резким двуотражением и отчетливой анизотропией в серых тонах. Размер чешуек достигает 1—5 мм. В тесной ассоциации с графитизированным веществом и графитом встречается тонкодисперсный и кристаллический пирит.

Содержание органического углерода $C_{орг}$ в отложениях текелийской свиты меняется в широких пределах (табл. 1). При этом в породах надрудной и подрудной подсвит отмечаются лишь следы $C_{орг}$. В породах рудной подсвиты высокие содержания углерода (до 27,14%) характерны для углеродистых разностей сланцев и известняков. В доломитах и известняках, несущих оруденение, содержание углерода не превышает 2,58%.

Таблица 1. Содержание $C_{орг}$ в отложениях текелийской свиты

Пачка	Литологические разности пород	Содержание $C_{орг}$, %
Подрудная	Карбонатно-глинистые сланцы	Следы
»	Карбонатно-кремнистые сланцы	»
»	Мраморфизованные известняки	»
Рудная	Углеродисто-глинистые сланцы	3,63—6,33
»	Графитизированные углеродистые сланцы и углеродистые алевролиты	10,12—14,91
»	Глинистые сланцы и алевролиты	0,18—2,30
»	Углеродистые известняки	18,56—27,14
»	Углеродисто-доломитовые и углеродисто-глинистые доломитовые сланцы	0,34—1,28
»	Пелитоморфные углеродисто-глинистые доломиты	4,02—7,04
»	Доломиты	0,10—1,79
»	Известняки	0,18—1,82
»	Пиритизированные доломиты	1,57—2,58
»	Пиритизированные кварциты	0,67—1,28
»	Пиритовая руда	0,82—1,33
»	Свинцово-цинковая руда	0,00—0,06
Надрудная	Кремнистые сланцы	Следы
»	Кремнисто-глинистые сланцы	»
»	Кремнисто-доломитовые сланцы	»
»	Известняки	»
»	Доломиты	»

По данным Б. Г. Башкирова [2], из органического вещества (ОВ) извлекаются битумоиды (хлороморфные и спиртобензольные), помимо углерода и водорода в его состав входит и сера.

Геохимическое изучение различных стратиграфических комплексов, участвующих в строении района, позволило установить надкларковые содержания свинца, цинка, меди, олова, молибдена, серебра, мышьяка; в нижеклярковых концентрациях присутствуют ртуть, барий, фосфор, ванадий, кобальт, хром. Содержания последнего в некоторых стратиграфических комплексах достигают кларковых значений (рис. 2). В рифейских отложениях текелийской и сууктюбинской свит среднее содержание свинца в отдельных разностях пород превышает в 2—3 раза кларк земной коры (по А. П. Виноградову) (табл. 2).

Как видно из табл. 2, рудная подсвита, наиболее насыщенная углеродистыми породами, практически не отличается по среднему содержанию свинца от других подсвит и нижележащей сууктюбинской свиты, в которой углеродистые породы вообще отсутствуют. Средние содержания свинца и цинка во всех литологических разностях пород от среднего рифея до нижнего карбона никогда не опускаются ниже кларковых. При этом для свинца отчетливо намечается следующая тенденция: в породах от кембрия и моложе средние содержания свинца чаще всего составляют от 1,5 до 2 кларков; в рифейских же образованиях текелийской и сууктюбинской свит среднее содержание в отдельных разностях пород превышает 2—3 кларка. Максимальные средние содержания свинца установлены в углеродисто-кремнистых, углеродисто-глинисто-кремнистых, глинистых сланцах, известняках и доломитах рудной подсвиты, в углеродисто-кремнистых, глинистых, кремнистых сланцах и доломитах — надрудной (кремнистой) подсвиты, в известковистых сланцах — подрудной подсвиты.

Распределение свинца в породах подрудной, рудной и надрудной подсвит текелийской свиты заметно различается. Если в породах под-

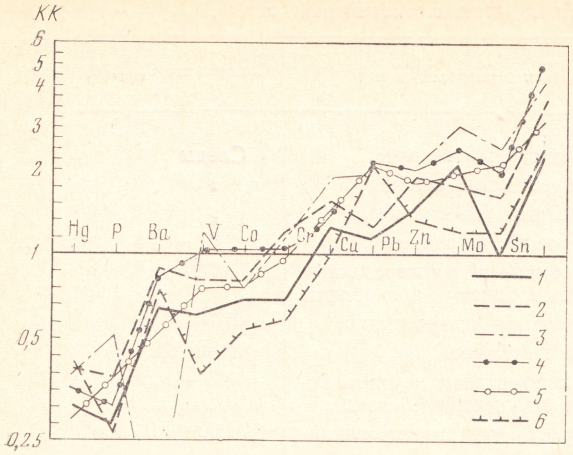


Рис. 2. Средние концентрации химических элементов в стратиграфических комплексах Текелийского района

Стратиграфические комплексы: *1* — жиландинская свита ордовика; *2* — кусакская свита венд-кембрия; *3* — *5* — текелийская свита среднего рифея: *3* — надрудная подсвита, *4* — рудная подсвита, *5* —подрудная подсвита; *6* — сууктюбинская свита среднего рифея

рудной и надрудной подсвит распределение свинца подчиняется логнормальному закону, то в породах рудной подсвиты его поведение более сложно: здесь устанавливается значительный сдвиг кривых распределения в сторону положительной асимметрии (за пределы соответствия логнормальному закону).

Следует отметить, что распределение свинца в углеродисто-глинистых и углеродисто-кремнистых сланцах рудной подсвиты при максимальных средних содержаниях является в то же время более или менее равномерным, о чем свидетельствуют невысокие значения коэффициента вариации, дисперсии и асимметрии логарифмов содержаний. Наибольшие значения этих параметров характеризуют распределение свинца в известняках, доломитах, углеродистых известняках рудной подсвиты.

Эти данные свидетельствуют о том, что рудные концентрации промышленного значения формируются в известняках и доломитах, более благоприятных с точки зрения физико-механических свойств и химизма, а в углеродисто-кремнистых и углеродисто-глинистых сланцах образуется в основном рассеянная минерализация.

Повышенные средние содержания цинка устанавливаются в доломитах и глинистых сланцах рудной подсвиты. Распределение цинка в этих породах характеризуется неравномерностью, судя по наиболее высоким значениям дисперсии, вариации и асимметрии логарифмов содержаний.

В составе надрудной (кремнистой) подсвиты повышенными концентрациями цинка (2,1—2,6 кларка) характеризуются глинистые, углеродисто-кремнистые сланцы. Наибольшей неоднородностью отличается распределение цинка в глинистых сланцах. Кривые распределения цинка свидетельствуют о существенном увеличении положительной асимметрии в породах рудной подсвиты по сравнению с породами подрудной и надрудной подсвит, где распределение цинка отвечает логнормальному или даже нормальному закону.

Сопоставление особенностей распределения свинца и цинка по литологическим разностям пород позволяет выявить следующее: значительные концентрации свинца связаны лишь с несколькими литологическими разновидностями пород, находящихся в составе рудной пачки (доломиты, известняки и углеродистые известняки). Для концентрации цинка благоприятна более широкая гамма пород: в составе рудной подсвиты это доломиты, известняки, углеродистые известняки, углеродисто-кремнистые и глинистые сланцы, в составе надрудной подсвиты — глинистые и углеродисто-кремнистые сланцы.

Таким образом, хотя месторождения Текелийской рудной зоны в целом и приурочены к толще, обогащенной углеродистым веществом, прямой зависимости между его содержанием и концентрацией рудных элементов не наблюдается. Промышленные концентрации свинцово-цинко-

Таблица 2. Среднее содержание химических элементов в стратиграфических подразделениях Текелийской рудной зоны

Стратиграфический комплекс	Количество проб	Среднее содержание элементов, %			
		$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$
		Pb	Zn	Cu	Mo
Жиландинская свита	46	2,0	1,3	6,3	2,2
Кусакская свита	136	2,2	1,6	7,7	2,0
Текелийская свита					
надрудная подсвита	298	3,2	1,8	8,9	3,4
рудная подсвита	438	3,6	1,7	6,5	2,7
подрудная подсвита	166	3,4	1,5	7,1	2,2
Сууктюбинская свита	181	3,4	1,2	5,1	1,4

вой минерализации приурочены к метасоматически измененным и перекристаллизированным породам, обладающим массивным сложением и повышенной хрупкостью, — к апокарбонатным метасоматитам, кварцитам, перекристаллизованным доломитам, известнякам и в меньшей степени к слабо измененным сланцам (рис. 3). Кварциты и доломиты, в которых заключены основные массы промышленных руд, содержат минимальное количество ОВ. По мнению Ш. А. Байкенева [1], при перекристаллизации, приводящей к появлению богатых руд, происходит вынос углеродистого вещества за пределы оруденелых пород. Подобная его миграция за пределы обогащенных рудой зон наблюдается во многих изученных месторождениях полиметаллов Казахстана.

Наши наблюдения показывают, что локализация промышленного оруденения определялась благоприятным сочетанием нескольких литологических (состав пород, их физико-механические свойства, а также внутреннее строение текелийской свиты) и структурных факторов [8]. При этом оруденение в основном размещается в благоприятных карбонатных горизонтах, залегающих среди сланцев текелийской свиты, и находится в линзообразных тектонических блоках. В висячем боку основной ветви Текелийского разлома, в тектонических линзах, образованных серией сближенных нарушений, находятся месторождения Текели, Западное Текели, Яблоновое, Жельжота и рудопроявления Александровское, Чертобай [7]. Характерна их приуроченность к участкам резкого изменения простирания структур (месторождение Яблоновое), к изгибам пластов, обращенных в сторону падения пород (Жельжота, Чертобай, Текели, Западное Текели, Александровское, Клубное, Второй Кордон).

Выпуклые структурные изгибы при наличии хрупких карбонатных горизонтов и надежного экрана из пластичных сланцевых пород являются благоприятными для локализации полиметаллического оруденения. В местах выпуклого изгиба мощность и интенсивность минерализации в общем возрастают.

Анализ имеющихся данных по Текелийской рудной зоне позволяет отметить следующее. В целом свинцово-цинковое оруденение ассоциирует с рудной пачкой текелийской свиты среднего рифея, обогащенной углеродистым веществом. Вероятно, на первоначальной стадии рудообразования оно имело определенное значение в формировании рассеянных рудных концентраций, способствуя широкому проявлению сорбционных процессов. В локализации же оруденения значительную роль играли складчатые и разрывные нарушения высоких порядков, осложняющие изгибы пластов пород; зоны послойного дробления и трещиноватости, особенно их сочетание со складчатыми изгибами; узкие клиновидные и линзовидные тектонические блоки, сложенные карбонатными породами и контактирующие с пластичными глинисто-углеродистыми,

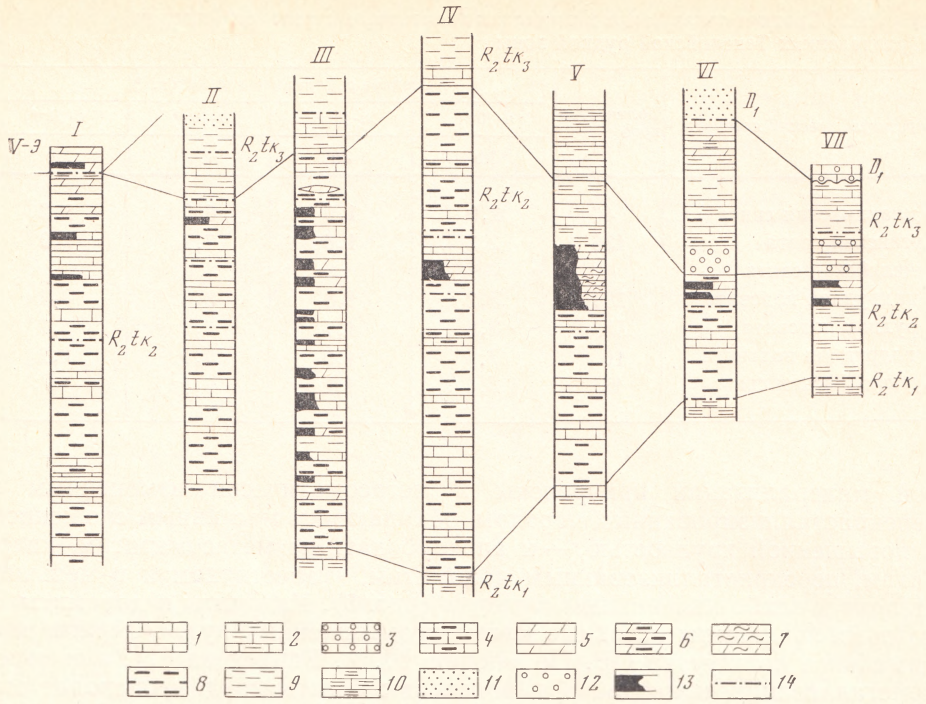


Рис. 3. Схема размещения полиметаллического оруденения в разрезе текелийской свиты

Месторождения: *I* — Александровское, *II* — Койлимбай, *III* — Яблоновое, *IV* — Западное Текели, *V* — Текели, *VI* — Чертобай, *VII* — Жельжота

1 — известняки; *2* — кремнистые известняки; *3* — конгломератовидные известняки; *4* — углеродистые известняки; *5* — доломиты; *6* — углеродистые доломиты; *7* — доломитизированные карбонатно-углистые сланцы; *8* — углеродистые, углеродисто-глинистые, углеродисто-известковистые сланцы; *9* — кремнистые, кремнисто-углеродистые сланцы; *10* — карбонатно-глинистые, карбонатно-кремнистые сланцы с прослоями известняков; *11* — песчаники; *12* — конгломераты; *13* — рудные интервалы; *14* — тектонические контакты

карбонатно-углисто-глинистыми, песчано-глинистыми и другими сланцами.

С учетом этого нужно рассматривать толщи, обогащенные углистым веществом, в качестве регионального фактора, благоприятного для проявления полиметаллического оруденения текелийского типа. Для выделения же в пределах площадей развития этих толщ более локальных перспективных участков необходимо учитывать весь комплекс характерных для данного района рудоконтролирующих факторов.

ABSTRACT

CARBON-BEARING ROCKS OF THE TEKELYISKY ORE-ZONE AND THEIR METALLIFEROUS PRODUCTS

T. G. MULDAGALIYEV, KH. I. MURSALIMOV, V. S. ROZENKOV, K. S. SEYDAKHMETOV

This paper deals with the specific features in the localization of pyritaceous-lead-zinc occurrences in the Tekelyisky ore-zone of Jungarsky Alatau. Emphasis is set on the abundant occurrences of carbon matter in the productive Tekelyisky series. From the results of litho-geochemical investigations an inference is drawn that, although the polymetallic deposits and metallic occurrences in the Tekelyisky ore-zone are restricted to a rock-series abundant in carbon matter, no direct relationship between the latter

and the concentration of lead and zinc is apparent. The localization of commercial deposits is influenced by several factors: lithological, geochemical and structural.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Байкенев Ш. А.* Геохимические особенности нижнепалеозойских пород некоторых участков Текелийской структурно-фациальной и металлогенической зоны.— В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Южного Казахстана. Вып. 2(27). Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1964, с. 76—82.
2. *Башкиров Б. Г.* Новейшее минералообразование и физико-химические изменения руд и горных пород месторождения Текели. М.: Недра, 1976, с. 15—24.
3. Геология и металлогения Джунгарского Алатау. Алма-Ата: Наука, 1966. 255 с.
4. *Каюпов А. К., Казанин Ю. И.* О мелких структурных формах в толщах нижнего палеозоя Джунгарского Алатау.— Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1963, № 2, с. 12—18.
5. *Мулдагалиев Т. Г., Сейдахметов К. С.* Некоторые геологические особенности полиметаллического оруденения в Текели-Коксуйском рудном районе Джунгарского Алатау.— В кн.: Геология, закономерности размещения и условия локализации месторождений цветных металлов Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1974, с. 188—203.
6. *Мурсалимов Х. И., Орлов А. И.* Некоторые вопросы контроля полиметаллического оруденения в Текелийском районе.— В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Южного Казахстана. Вып. 2(27). Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1964, с. 106—109.
7. *Сейдахметов К. С., Мулдагалиев Т. Г., Мурсалимов Х. И.* и др. Роль разрывных нарушений и дайковых образований в распределении полиметаллического оруденения в Текелийской рудной зоне Джунгарского Алатау.— В кн.: Сырьевая база свинцово-цинковой промышленности Центрального и Южного Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1978, с. 41—46.
8. *Сейдахметов К. С., Мулдагалиев Т. Г., Розенков В. С.* О некоторых особенностях контроля полиметаллического оруденения в Текелийской рудной зоне Джунгарского Алатау.— В кн.: Материалы по геологии, поискам и разведке рудных месторождений в Казахстане. Вып. 6. Алма-Ата: Наука, 1977, с. 37—46.

УДК 552.50'57'58+546.16 : 550.42

ФТОР-РЕДКОМЕТАЛЬНОЕ ОРУДЕНЕНИЕ В УГЛИСТО-ГЛИНИСТО-КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ

Н. А. ЮШКО, А. А. КРЕМЕНЕЦКИЙ

Как известно, повышенные и аномально высокие концентрации редких щелочных металлов в породах осадочно-вулканогенных формаций обусловлены гидротермально-метасоматическими процессами, сопровождающими вулканическую деятельность. При этом в случае обогащения осадочно-вулканогенных пород литием, рубидием и цезием в ходе седиментации формировались так называемые сингенетические редкометальные образования. В качестве примера можно привести месторождение гекторита (Гектор, США) — литийсодержащего монтмориллонита, концентрации Li в котором достигают 0,55%, а F — 4,75%. В этих породах отмечаются также повышенные содержания B, Sr, Be, Hg, Ag, F и других элементов. Предполагается, что источником редких элементов служили либо сам вулканогенный материал, либо воздействующие на него горячие растворы, обогащенные данными элементами [2].

В других случаях редкометальная минерализация в осадочно-вулканогенных породах связана с поствулканическими гидротермальными процессами, характерными для заключительных стадий тектоно-магматической активизации. При этом повышенные концентрации лития, рубидия и цезия в осадочных и вулканогенных породах, как правило, связаны с эпигенетическими месторождениями других элементов. Так, например, в гидротермально измененных третичных туфах, развитых в районе бериллиевых месторождений Спёр-Маунтин (США), содержа-

ния окиси лития достигают 0,1—0,23% [1]. В свою очередь, формирование этих месторождений сопровождалось флюоритовой и урановой минерализацией.

За последние годы повышенные концентрации лития, рубидия и цезия установлены также в связи с гидротермальными месторождениями ртути, флюорита, золота, урана и других элементов, локализованными в толщах осадочно-вулканогенного происхождения.

Среди вулканогенных образований трахибазальт-липарит-трахилипаритового комплекса, выполняющих депрессию позднепалеозойского возраста, залегают углисто-глинисто-карбонатные породы, которые несут флюоритовую и редкометальную минерализацию. Они слагают отдельные горизонты, выходы которых расположены в зонах главного субширотного разлома и сопряженных с ним разломов северо-западного и северо-восточного простирания. Подстилающие и перекрывающие породы представлены пирокластическими и лавовыми образованиями трахибазальт-липарит-трахилипаритового комплекса с редкими горизонтами туфоконгломератов и туфопесчаников. Литологический состав углистых пород весьма разнообразен — от грубообломочных разновидностей (туфоконгломераты и песчаники) до тонкодисперсных (аргиллиты) с отдельными прослоями известняков и кремнистых яшмовидных пород. Однако наиболее распространенной разновидностью являются углистые алевролиты и туфоалевролиты. Состав пород определяется соотношением вулканомиктового (алевро-псаммитового), карбонатного, глинистого и органического материала. Первый присутствует в виде зерен кварца, полевого шпата, а также обломков различных вулканогенных пород. Карбонатный материал представлен ксеноморфными и субидиоморфными выделениями кальцита, доломита и сидерита и составляет от 5 до 100 об.%. Глинистый материал находится в составе большинства разновидностей пород и часто совместно с органическим веществом (ОВ) образует тонкодисперсную мелкоагрегатную массу; содержание ее в породе колеблется от 1 до 85 об.%. ОВ представлено тонкодисперсным материалом, составляющим 0,05—1,66 вес.%; реже встречаются углефицированные остатки растений. На участках развития углисто-глинисто-карбонатных пород наблюдается прожилковая и вкрапленная флюоритовая и флюорит-карбонатная минерализация.

В разрезе рудоносного горизонта обычно устанавливаются следующие закономерности распределения элементов.

1. Максимальные концентрации редких щелочных металлов (Li — 0,08—0,1%, Rb — 0,05—0,14%, Cs — 0,02—0,6%) характерны для мало- и безуглистых аргиллитов и глинистых разновидностей туфоалевролитов и известняков, а минимальные (соответственно 0,002—0,003, 0,002—0,004 и 0,0009—0,003%) — для известняков и туфов липаритового состава. Вариации концентраций лития, рубидия и цезия определяются исключительно содержанием в породах глинистого материала и независимо от насыщенности его углеродистым веществом.

2. Повышенные и аномально высокие концентрации фтора приурочены как к аргиллитам (4—8%), так и к флюоритизированным разновидностям карбонатных пород (3—5%). На большей части разреза распределение фтора аналогично поведению редких щелочных металлов.

3. Содержание урана в породах контролируется количеством тонкодисперсного ОВ. Максимальные концентрации этого элемента обнаружены в сильноуглистых разновидностях пород, а минимальные — в безуглистых породах.

Распределение редких щелочных металлов и фтора выглядит следующим образом. На долю углисто-глинистой фракции приходится 98—99% Li, 75—96% Rb, 63—94% Cs. Фтор находится главным образом в составе углисто-глинистой фракции (61%) и во флюорите (35%). Поэтому основное внимание уделялось изучению состава и минеральных форм глинистой фракции и углеродистого вещества.

Установлено, что тонкодисперсное углеродистое вещество слабо электропроводно, не люминесцирует в диапазоне 2540—3650 Å, обладает четким двуотражением и анизотропией в отраженном свете и не просвечивает в тонких осколках и иммерсионных препаратах. Все эти свойства позволяют диагностировать его как графитит. Сравнение ИК-спектра исследуемого графитита с эталонным подтверждает данный вывод: на ИК-спектре с достаточной степенью четкости проявлена полоса поглощения 1640—1670 $см^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям системы сопряжения (—CH=CH—), а также полоса 2500—2600 $см^{-1}$, соответствующая валентным и деформационным колебаниям функциональных групп ($=CH_2$ и $=CH_3$). Битуминозные соединения, присутствующие в углистых породах в очень незначительных количествах (0,003—0,0012%), принадлежат к хлороформенному битумоиду А (ХБА) [1].

Для исследования минерального состава глинистого вещества путем отмучивания была выделена фракция <0,001 мм. Согласно результатам рентгеноструктурного и электронографического анализов [2], она представлена мономинеральным агрегатом триоктаэдрической слюды политипной модификации 1M с небольшой примесью (3—5%) гидрослюды. Параметры элементарной ячейки слюды: $a=5{,}189$ Å, $b=8{,}988$ Å, $c=10{,}17$ Å и $\beta=99°48'$. Близость величины параметра b к соответствующему параметру диоктаэдрических слюд указывает на вхождение лития в структуру минерала, где этот элемент занимает вакантные октаэдрические позиции. Как показывает химический анализ, рассчитанный кислородным методом по зарядам, слюдистый минерал имеет кристаллохимическую формулу

$$(K_{0,78}Na_{0,02}Rb_{0,06}Cs_{0,02})_{0,81}(Li_{1,19}Mg_{0,29}Fe^{2+}_{0,02}Fe^{3+}_{0,04}Al_{1,10})_{2,64}\times$$
$$\times[(Si_{3,90}Al_{0,10})_4O_{10}](F_{1,67}OH_{0,33})_{2,00}\cdot 0{,}2HO_2.$$

Полученные данные с учетом результатов дифференциально-термического и ИК-спектроскопического изучения слюды позволили отнести этот минерал к глиноземистому члену изоморфного ряда полилитионит—тайниолит.

Рубидий и цезий в отличие от лития не образуют собственных минералов, а входят совместно с калием в межслоевое пространство литиевой слюды. Следует отметить, что в парагенетической ассоциации с вкрапленным флюоритом наблюдается тонкочешуйчатый агрегат светлой слюды, кристаллохимическая формула которой, рассчитанная по предварительному химическому анализу, следующая:

$$(K_{0,72}Na_{0,02}Rb_{0,08}Cs_{0,001}Ca_{0,28})_{1,01}(Li_{0,78}Mg_{1,65}Mn_{0,01}Fe^{2+}_{0,09}Fe^{3+}_{0,04}Al_{0,09})_{2,66}\times$$
$$\times[Si_4O_{10}]F_2\cdot 0{,}14H_2O,$$

что указывает на принадлежность ее к магнезиальному члену вышеупомянутого изоморфного ряда.

Таким образом, минералом — концентратором редких щелочных металлов, а также частично и фтора в углисто-глинисто-карбонатных породах являются литиевые слюды переменного состава ряда полилитионит — тайниолит.

Для количественной оценки относительного распределения рассмотренных элементов в углисто-глинисто-карбонатных породах были рассчитаны коэффициенты корреляции (таблица). Как видно из этой таблицы, в породах с малым содержанием глинистого вещества (туфопесчаники и известняки) корреляция между щелочными элементами положительная и значимая. Однако полученные значения не позволяют уверенно судить об относительном накоплении этих элементов в глини-

[1] Определение тонкодисперсного углеродистого вещества проводилось под руководством А. А. Горшкова (ВИМС), а битумоидов — под руководством О. В. Барташевич (ВНИИЯГ).

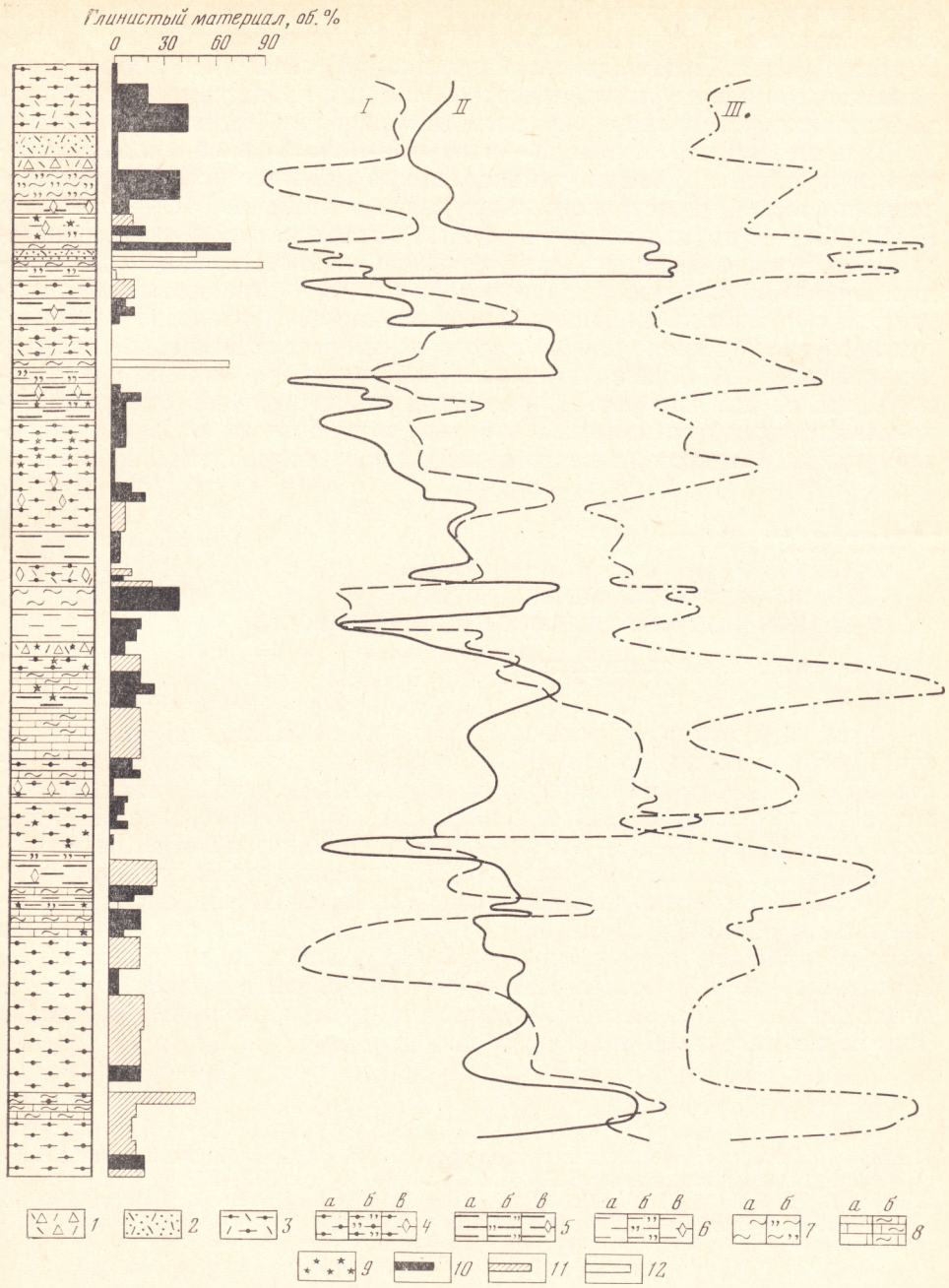
[2] Выполнены в Лаборатории физических методов исследования осадочных пород ГИН АН СССР под руководством В. А. Дрица.

Оценки коэффициента корреляции (r) содержаний щелочных металлов, урана и фтора в основных литологических разновидностях пород, обогащенных углеродистым веществом

Коррелируемая пара элементов	Туфопесчаники			Глинистые алевролиты			Аргиллиты			Известняки		
	n	$r_{эмп}$	$r_{крит}$	n	$r_{эмп}$	$r_{крит}$	n	$r_{эмп}$	$r_{крит}$	n	$r_{эмп}$	$r_{крит}$
Li—K	18	0,908	0,468	37	0,244	0,325	17	0,353	0,482	18	0,866	0,468
Li—Cs	17	0,949	0,482	37	0,476	0,325	17	0,201	0,482	16	0,527	0,497
Li—F	18	0,893	0,468	36	0,595	0,325	17	0,860	0,482	17	0,772	0,482
Li—U	14	0,156	0,532	33	0,926	0,349	16	0,312	0,497	16	0,089	0,497
Rb—Cs	17	0,948	0,482	36	0,330	0,325	17	0,246	0,482	16	0,578	0,497

стом веществе либо из-за малого количества в породе (известняки), либо из-за того, что корреляционная связь между щелочными элементами определяется не столько глинистым веществом, сколько другими минералами (например, рубидием и цезием, находящимися в полевых шпатах туфопесчаников). В аргиллитах, напротив, значения коэффициентов корреляции между щелочными элементами незначимые. Нарушение этих связей явно свидетельствует о преимущественном накоплении в глинистом веществе рубидия относительно цезия ($r_{эпм}=0{,}246$ при $r_{крит}=0{,}482$). Оценки коэффициентов корреляции между литием и калием также незначимы, что, в свою очередь, указывает на преимущественное накопление лития в глинистом веществе. Однако в противоположность рубидию и цезию литий входит в октаэдрические позиции слюдистого минерала, замещая магний, что хорошо подтверждается резким нарушением корреляционной связи между литием и магнием при переходе от глинисто-карбонатных пород ($r_{эмп}=0{,}931$ при $r_{крит}=0{,}497$) к аргиллитам ($r_{эмп}=0{,}356$ при $r_{крит}=-0{,}707$). Наличие значимой положительной корреляции между литием и магнием в глинисто-карбонатных породах позволяет говорить о постседиментационном происхождении доломита за счет выноса магния из глинистого вещества в процессе насыщения его литием. Между литием и фтором во всех литологических типах пород выявлена положительная корреляционная связь, свидетельствующая о пропорциональном насыщении глинистого вещества этими элементами, что особенно наглядно проявляется в бескарбонатных разностях пород (туфопесчаниках и аргиллитах). В глинисто-карбонатных и карбонатных породах уменьшение величины коэффициента корреляции обусловлено появлением флюорита за счет избыточного фтора. Напротив, между литием и ураном корреляционная связь, как правило, отсутствует, что может указывать не только на фиксацию этих элементов в разных компонентах породы, но и на разновременность накопления их в породах.

Изучение взаимосвязей рудообразующих элементов с другими элементами в углисто-глинисто-карбонатных породах методом главных компонентов по матрице вариаций (программа GLCOMP Л. А. Верховской) позволило выявить три ассоциации элементов: первую — Mo — U—As; вторую — Li—Rb—Cs; третью — F—Be—Sr. В результате анализа (скользящее окно — три пробы) графиков распределения значений главных компонент полученных ассоциаций в разрезе одного из рудных горизонтов было установлено (рисунок), что ассоциация Li—Rb—Cs наиболее характерна для глинистых разновидностей пород и обусловлена новообразованием слюдистых минералов ряда полилитионит — тайниолит в парагенезисе с флюоритом. Ассоциация F—Be—Sr, как правило, идентична по характеру распределения первой ассоциации элементов. Однако эта закономерность нарушается в присутствии прожилковой или вкрапленной флюоритизации в углистых породах. Предполагается, что F—Be—Sr ассоциация связана с собственно флюоритовой минерализацией, представленной секущими флюорит-карбонатными прожилками с повышенным содержанием стронция и бертрандит-флюоритовым



Распределение ассоциаций элементов и углеродисто-глинистого материала в разрезе фтор-редкометальных углеродисто-карбонатных пород

I—III — ассоциации элементов:
I — Mo — U — As, *II* — Li — Rb — Cs, *III* — F — Be — Sr
1—9 — на литологической колонке: *1* — туф липаритового состава, *2* — туфопесчаники и песчаники, *3* — туфоалевролиты, *4* — алевролиты (*а*), кремнистые (*б*) и известковые (*в*), *5* — алевропелиты (*а*), кремнистые (*б*) и известковые (*в*), *6* — пелитолиты (*а*), кремнистые (*б*) и известковые (*в*), *7* — аргиллиты (*а*), кремнистые (*б*), *8* — известняки (*а*), глинистые известняки (*б*), *9* — флюорит; *10—12* — на гистограмме распределения углисто-глинистого материала: *10* — углистые, *11* — малоуглистые, *12* — безуглистые породы

парагенезом во вмещающих липаритовых туфолавах. Ассоциация Mo—U—As распределяется вне зависимости от первых двух ассоциаций элементов. При этом следует отметить, что максимумы значений главных компонент данной ассоциации, как правило, сопровождаются периферийными максимумами соответствующих значений редкометальной и

флюоритовой ассоциаций. Не исключено, что формирование ассоциации сопровождалось частичным перераспределением в породах редких элементов и фтора. Проявление этой ассоциации связано с наиболее поздними низкотемпературными гидротермальными процессами, в результате которых образовались приразломные кварц-сульфидные жилы.

Наличие единого минерала — концентратора редких щелочных металлов и фтора и флюорит-тайниолитового парагенезиса, с одной стороны, и тесной пространственной связи ассоциаций Li—Rb—Cs и F—Be—Sr — с другой, позволяет судить о генетической связи фтористого и редкометального оруденений в углисто-глинисто-карбонатных породах. Принимая во внимание приуроченность фтор-редкометального оруденения в углистых породах к зоне регионального разлома, контролирующего расположение наиболее поздних гидротермальных проявлений и месторождений (флюорита, полиметаллов и т. д.), можно предположить, что оруденение формировалось на заключительной стадии тектоно-магматической активизации в период интенсивного развития гидротермальных процессов, завершавших магматическую деятельность.

ABSTRACT

FLUORINE-RARE-METAL MINERALIZATION IN CARBON-BEARING ARGILLOUS-CALCARIOUS ROCKS

N. A. YUSHKO, A. A. KREMENETSKY

In carbon-bearing argillous-calcarious rocks lithium, rubidium, cesium and fluorine concentrate, primarily, in lithium micas of the polylithionite-thiniolite types. Organic matter in these rocks is in graphite form. By the major component method, three element associations have been distinguished: Li—Rb—Cs; F—Be—Sr; Mo—U—As. The distribution of these associations within the fluorine-rare-metallic carbonaceous rock-column was studied. The presence of a common concentrator of fluorine and rare-alkaline metals, similarity in the distribution of Li—Rb—Cs and F—Be—Sr associations in the rock-section of the horizon, and areal restriction of the fluorine-rare-metallic carbon-bearing-argillous-calcarious rocks to the regional fracture zone, strongly suggest the genetic relationship between fluorine and rare-metal mineralization.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шаве Д.* Геология бериллиевых месторождений района Спёр-Маунтин, штат Юта.— В кн.: Рудные месторождения США. Т. 2. М.: Мир, 1973, с. 313—328.
2. *Ames L. L., Sand L. B., Goldich S. S.* A contribution on the Hector California bentonite deposit.— Econ. Geol., 1958, vol. 53, N 1, p. 22—37.

УДК 661.7 : 553.64

РАССЕЯННОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ФОСФОРИТАХ

Н. И. ЮДИН

Все первично-осадочные морские фосфатоносные формации от архея до современных содержат в том или ином количестве рассеянное органическое вещество (РОВ).

В архейских апатитоносных осадочно-метаморфических толщах на Центральном Алдане (иенгрская серия) и в юго-западном Прибайкалье (слюдянская серия) отмечается присутствие графита в мраморах и

кальцифирах. Наличие свободного углерода фиксируется химическими анализами в апатите Слюдянского месторождения [20]. В более заметных количествах в виде графита органическое вещество (ОВ) встречается в фосфатоносных нижне- и среднепротерозойских отложениях пильгуярвинской свиты на Кольском полуострове [4] и тимской свиты на Воронежском кристаллическом массиве [16].

Интересные по своему составу фосфориты были впервые выявлены автором в 1962 г. в нижне-среднерифейских отложениях юго-восточной части Тувы (нагорье Сангилен). Они содержат более 30% углерода в виде графита и сильно преобразованного углеродистого вещества [19]. Наиболее высокие содержания углерода (от 13 до 38%) наблюдаются в фосфоритах, приуроченных к горизонту глинисто-карбонатных пород. В фосфоритах карбонатных горизонтов содержание углерода не превышает 3%. Глинистые и карбонатные породы, вмещающие фосфориты, содержат соответственно 0,5—10 и 0,3—2,5% углерода [19].

Нижнекембрийские фосфориты Тамалыкского месторождения в восточной части Кузнецкого Алатау содержат от 0,2 до 4,5% углерода, причем наиболее высокие содержания наблюдаются в карбонатно-кремнисто-глинистых отложениях. В фосфоритах Малого Каратау содержание P_2O_5 невысокое — 0,04—0,5%.

В районе Малого Каратау наблюдается парагенетическая связь микрозернистых фосфоритов с биогенными и биогенно-обломочными силицитами. Здесь в составе продуктивного горизонта в виде маломощных слоев, линз и прослоев встречаются спонголиты [11].

В нижнекембрийских фосфоритах Хубсугульского бассейна содержание углерода несколько выше — от 0,1 до 2% [12].

Ордовикские фосфориты Прибалтики содержат до 2,5% углерода (Красносельское месторождение).

Верхнепалеозойские фосфориты и вмещающие их породы формации Фосфория (США) содержат значительное количество ОВ. Формация Фосфория сложена черными аргиллитами, кремнистыми породами, фосфоритами, мергелями [7]. Содержание ОВ в фосфоритах и других породах формации колеблется от 0,4 до 10—15%. В его составе много битумоидов, при перегонке же аргиллитов, обогащенных ОВ, получают до 10% нефтяных продуктов, а в некоторых слоях аргиллитов формации содержится до 30 л микронефти на 1 т породы. В этой связи некоторые исследователи [21] рассматривают фосфоритоносные формации в качестве нефтематеринских толщ, имевших отношение к формированию крупных месторождений тяжелых (нафтеновых и асфальтеновых) нефтей. По их мнению, месторождения нефти в Центральном Вайоминге образовались за счет реализации нефтегенерационного потенциала пород формации Фосфория, на Аляске, в Предхо Бей,— пород формации Шаблик, а тяжелые нефти Мараканбо в Венесуэле — пород формации Ла Луна. Эта точка зрения обосновывается тем, что: 1) все фосфориты обогащены ОВ, а кероген фосфоритов богаче азотом и серой, чем кероген других пород; 2) существенная часть ОВ в них растворима в органических кислотах, содержание асфальтенов в экстрактах выше, чем в экстрактах глинистых пород.

Мел-палеогеновые фосфориты Русской и Северо-Африканской платформ, хотя и в незначительной степени, также обогащены РОВ.

Так, в желваковых фосфоритах Егорьевского, Вятско-Камского и других месторождений содержится до 1,4% углерода. В мел-палеогеновых фосфоритах Северной Африки содержание органического углерода ($C_{орг}$) колеблется от 0,1 до 1% [15].

Позднечетвертичные и современные фосфориты, образцы которых были подняты с шельфа юго-западной Африки, содержат до 3% свободного углерода [2].

Изучение распределения ОВ в фосфоритах различных литогенетических разновидностей показывает, что более высокие его содержания наблюдаются в глинистых, карбонатно-кремнисто-глинистых фосфори-

Таблица 1. Содержание $C_{орг}$ в фосфоритах различных генетических типов

Тип фосфоритов	Содержание $C_{орг}$, %	Фосфоритоносные районы, бассейны, месторождения
Мелкозернистые микрокристаллические, геосинклинальные	0,1—35,0	Каратауский, Хубсугульский, Алтае-Саянский, Сангиленский, Фосфория
Конкреционные, платформенные	0,2—1,4	Вятско-Камское, Егорьевское, Щигровское и др.
Зернистые, африканского типа	0,1—7,5	Западная пустыня Египта (Абу-Тартур), Тунис, Алжир
Ракушечные	1,0—2,5	Прибалтийско-Ладожский

Таблица 2. Содержание $C_{орг}$ и P_2O_5 в фосфоритах

Возраст	Месторождения и проявления фосфоритов	Содержание, %	
		$C_{орг}$	P_2O_5
PR_3	Сангиленское фосфоритопроявление (Тува)	34,76	14,60
		34,42	18,50
		26,70	26,60
		30,00	25,20
$Є_1$	Хубсугульское месторождение (МНР)	0,86	29,50
		1,36	26,08
		2,10	9,15
P_1	Месторождения Скалистых гор (США)	8,09	19,60
		5,84	26,12
		6,24	26,33
		2,51	29,50
		1,14	33,99
		1,03	36,11
		0,13	32,15
		3,74	31,78
Современные	Шельф юго-западной Африки	0,94	25,20
		0,73	29,37
		0,64	32,09
		2,86	25,85
		6,11	27,16
		0,60	32,40

тах; карбонатные фосфориты содержат весьма незначительное количество органического материала. Такая связь объясняется, по-видимому, тем, что глинисто-карбонатные фосфоритоносные отложения докембрия накапливались на мелководье в условиях, благоприятных для развития планктона. В более молодые эпохи фосфатообразования значительная часть ОВ поступала с суши. В табл. 1 приведены содержания $C_{орг}$ в фосфоритах различных генетических типов. Из нее можно видеть, что все без исключения генетические типы фосфоритов содержат то или иное количество рассеянного ОВ, независимо от структурно-формационной их приуроченности.

Анализ содержаний $C_{орг}$ как древних, так и молодых месторождений фосфоритов свидетельствует об отсутствии прямой корреляционной связи между содержанием $C_{орг}$ и P_2O_5 (табл. 2).

По мнению Г. Н. Батурина [2], характерная для живого вещества связь $P—C_{орг}$ нарушается в результате миграции фосфора при диагенезе богатых ОВ осадков.

Химический и элементный состав ОВ фосфоритов Русской платформы и США приведен в табл. 3 [5].

Таблица 3. Химический и элементный состав (в %) ОВ фосфоритов Русской платформы и США

Фосфоритоносный район	Битумоиды	Гуминовые кислоты	Остаточный углерод	Зола	C	H	N	S
Актюбинский	0,10	0,89	0,12	—	—	—	—	—
Вятский	0,19	0,43	0,29	—	—	—	—	—
Егорьевский	0,16	0,54	0,75	—	—	—	—	—
Подолия	0,07	0,02	0,20	—	75,3	4,03	20,67	
Флорида	—	—	—	2,50	63,3	5,26	3,4	7,32
Теннесси	—	—	—	9,53	60,8	3,41	3,15	8,11
Айдахо	—	—	—	2,32	61,3	2,62	2,07	7,9

Наряду с фосфоритоносными отложениями, содержащими остаточное ОВ, широким развитием пользуются бесфосфатные углеродистые формации, либо являющиеся стратиграфическими аналогами первых, либо фациально замещающие их.

Стратиграфическим аналогом фосфоритоносной чулактауской свиты Малого Каратау являются ванадиеносные сланцы корымсакской свиты и нижних горизонтов кулантауской свиты в Каратау-Нарынской зоне [18]. Отложения ванадиеносного горизонта представлены циклично чередующимися кремнистыми и углеродисто-кремнисто-глинистыми сланцами. Они характеризуются высоким содержанием ОВ, особенно в углеродисто-глинистых сланцах, где его количество достигает 20 и даже 50%. Содержание P_2O_5 составляет в среднем 0,3—0,4%. В некоторых пачках наблюдаются редко рассеянные фосфоритные конкреции с содержанием P_2O_5 от 10—15 до 30—35%. По мнению С. Г. Анкиновича и Е. А. Анкинович [1], в формировании ванадиеносного горизонта в целом и фосфоритных конкреций в частности большая роль принадлежит биогенному фактору.

Фосфоритоносная формация Фосфория замещается по простиранию (в направлении от предполагаемого берега к морю) черными углеродистыми сланцами.

На территории Среднего Поволжья в низах волжского горизонта залегают черные аргиллиты и горючие сланцы, подстилающие фосфоритоносную кварцево-глауконитовую формацию.

Наличие в разрезах морских осадочных толщ (особенно докембрийских) углеродистых кремнисто-глинистых или битуминозных сланцев может служить одним из существенных поисковых признаков на фосфориты.

Рассмотренный выше фактический материал по фосфоритоносным формациям, а также данные по углеродистым и углеродсодержащим толщам докембрия [14] указывают на то, что уже в глубоком докембрии в морском бассейне широкое развитие получили планктонные формы жизни, по-видимому микроорганизмы, которые оказывали огромное влияние как на процессы седиментации, так и особенно на процессы диагенеза [17].

Как известно, фосфор играет выдающуюся роль в процессах биосинтеза. Он входит в состав костных образований и мягких тканей живых существ. Особенно богаты фосфором скелеты позвоночных, которые почти на 60% построены фосфорнокислой известью. Зубы содержат до 70%, а эмаль зубов — до 90% фосфорнокислого кальция [6]. Многие брахиоподы строят свою раковину из фосфата кальция, например *Lingula apatita* и оболус, содержащие соответственно 91,5 и 80% $Ca_3P_2O_8$. Растения также содержат фосфор, особенно много его в семенах; в золе некоторых растений находится 30—60% $Ca_3P_2O_8$ [9].

Фосфатизированные ископаемые органические остатки являются основным компонентом фосфоритов (ордовикские фосфориты Прибалти-

ки). Существует ряд гипотез о происхождении фосфоритов, рассматривающих как источники фосфора, так и механизм осаждения и концентрации его в осадках. В настоящее время все споры об источнике фосфора в конечном счете сводятся к двум точкам зрения. Одни считают его вулканогенным (глубинным), другие — экзогенным, связанным с процессами выветривания. Роль организмов в осаждении фосфора из морской воды также оценивается по-разному.

Самая ранняя, биогенная гипотеза, возникшая во второй половине XIX в., связывает формирование фосфоритов с массовой гибелью обитающих в морских водоемах популяций организмов, содержащих много фосфора. Разновидностью биогенной гипотезы является микробиологическая, или бактериальная, в соответствии с которой образование морских фосфоритов обусловлено не столько гибелью организмов, сколько процессами их жизнедеятельности. Основная роль при этом отводится высокоспециализированным фосфатным бактериям [9]. А. Г. Вологдин, изучавший Каратау, пришел к выводу, что солитовые фосфориты представляют собой скопления микротелец, клеток бактерий, участвовавших в трансформации фосфорных соединений [8]. О возможном участии фосфатобактерий в образовании фосфатоносных пород слюдянской серии юго-западного Прибайкалья пишет в своей работе В. Н. Дав [10].

Действительно, иногда остатки отмерших организмов бывают столь обогащены фосфором, что, например, накопление раковин, содержащих до 36% P_2O_5, приводит к образованию месторождений промышленных фосфоритов (ордовикские фосфориты Эстонии и Ленинградской области). В других случаях значение биогенных компонентов в формировании фосфоритов не столь наглядно. Хотя в настоящее время биогенная гипотеза образования фосфоритов в ее чистом виде и отрицается большинством исследователей, однако все в той или иной мере признают, что морские организмы (зоо- и фитопланктон) аккумулируют огромное количество фосфора и тем самым влияют на его общий баланс в морском бассейне, а также на процессы его седиментации и фосфоритообразования.

Пожалуй, наиболее обоснованную точку зрения на участие организмов в формировании фосфоритов изложил Г. И. Бушинский в своей работе «Древние фосфориты Азии и их генезис» [6]. Его биохимическая гипотеза происхождения морских фосфоритов, многие аспекты которой рассматривали еще ранее другие исследователи [13, 17], находит большое число приверженцев среди геологов, занимающихся изучением фосфоритов. Согласно этой гипотезе, фосфор в форме растворимых фосфатов и органических соединений выносился в морской бассейн вместе с речными водами, а затем концентрировался организмами, преимущественно планктонными. После гибели остатки организмов оседали на дно, разлагались, в результате чего высвобождался фосфор. Последний мигрировал в форме фосфатов, а затем, пройдя еще ряд стадий, осаждался в виде конкреций оолитов, цемента, различных псевдоморфоз, фосфатных зерен. Образование богатых фосфоритов происходит, по Г. И. Бушинскому, в пределах особых зоогеографических провинций, где бентос представлен многочисленными червями или другими бесскелетными животными.

Г. Н. Батурин, рассматривая образование фосфоритов на шельфах современных океанов, также считает, что фосфор сначала поглощался из морской воды фитопланктоном и другими организмами, а затем осаждался на дно в составе биогенного детрита [2].

Данные о распределении углерода в фосфоритах свидетельствуют о тесной генетической связи накопления ОВ и образования фосфоритов, начиная с раннего докембрия и до настоящего времени. Однако многие вопросы остаются еще неясными. Всестороннее изучение ОВ и ископаемых органических остатков в фосфоритоносных формациях и фосфоритах, выяснение генетической взаимосвязи фосфора с ОВ в процессе формирования фосфоритов, роли ОВ при концентрации фосфора в конкре-

циях представляют несомненный интерес для познания не только условий образования фосфоритов, но также процессов экзогенного литогенеза на ранних этапах развития Земли.

ABSTRACT

DISPERSED ORGANIC MATTER IN PHOSPHORITES

N. I. YUDIN

The paper presents data on the organic carbon content in phosphate rocks of different ages — from the Archean to the Recent Epoch. An examination is made of the facies changes of phosphate-bearing rock deposits to non-phosphate highly carbonaceous sedimentary deposits. Emphasis is set on the genetic relationship in the accumulation of organic matter and phosphorite-formation.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Анкинович С. Г., Анкинович Е. А.* Условия накопления и формирования рудоносных сланцев нижнего палеозоя в Южном Казахстане.— В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М.: Наука, 1968, с. 20—45.
2. *Батурин Г. Н.* Фосфориты на дне океанов. М.: Наука, 1978. 232 с.
3. *Батурин Г. Н., Коченов А. В., Петелин В. П.* Фосфоритообразование на шельфе Юго-Западной Африки.— Литол. и полезн. ископ., 1970, № 3, с. 15—26.
4. *Бекасова Н. Б.* Конкреционные фосфориты в разрезе осадочно-вулканогенного комплекса среднего протерозоя на Кольском полуострове.— В кн.: Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск: Наука, 1979, с. 108—111.
5. *Бушинский Г. И.* Фосфатные породы.— В кн.: Справочное руководство по петрографии осадочных пород. Л.: ГОНТИ, 1958, с. 269—286.
6. *Бушинский Г. И.* Древние фосфориты Азии и их генезис. М.: Наука, 1966. 195 с.
7. *Бушинский Г. И.* Формация Фосфория. М.: Наука, 1969. 112 с.
8. *Вологдин А. Г., Корде К. Б.* Об одной малоизученной, но важной группе ископаемых организмов.— ДАН СССР, 1945, т. 19, № 9, с. 123—145.
9. *Гиммельфарб Б. М.* Закономерности размещения месторождений фосфоритов СССР и их генетическая классификация. М.: Недра, 1966. 308 с.
10. *Дав В. Н.* Материалы к геологии и петрографии Обрубского месторождения апатита. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 369 с.
11. *Джумалиев Т. Д., Королев В. Г., Максумова Р. А.* Литолого-формационные закономерности образования и размещения фосфоритов каратауского типа.— В кн.: Литология фосфоритоносных отложений. М.: Наука, 1976, с. 64—75.
12. *Ильин А. В.* Хубсугульский фосфоритоносный бассейн. М.: Наука, 1973. 168 с.
13. *Казаков А. В.* Фосфатные фации. Происхождение фосфоритов и геологические факторы формирования месторождений. М.: ГОНТИ, 1939. 106 с.
14. *Сидоренко Св. А., Сидоренко А. В.* Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия. М.: Наука, 1975. 140 с.
15. *Смирнов А. И.* Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов. М.: Недра, 1972. 196 с.
16. *Созинов Н. А., Казанцев В. А.* О фосфоритоносности протерозойских отложений района КМА.— Литол. и полезн. ископ., 1978, № 3, с. 148—151.
17. *Страхов Н. М.* Основы теории литогенеза. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 551 с.
18. *Тушина А. М.* Условия образования фосфоритов Каратау.— В кн.: Условия образования геосинклинальных фосфоритов. М.: Наука, 1973, с. 71—79.
19. *Юдин Н. И.* Фосфоритоносность докембрийских отложений юго-восточной части Тувинской АССР.— Литол. и полезн. ископ., 1965, № 2, с. 28—37.
20. *Юдин Н. И., Арсеньев А. А.* Фосфатоносность древних толщ юга Восточной Сибири. М.: Наука, 1970. 123 с.
21. *Powell T. J., Cook P. J., McCardy D. M.* The organic geochemistry of phosphorite.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1975, vol. 59, N 4. p. 618—632.

УДК 552.57 : 553.061 : 553.43/44

СТРАТИФОРМНЫЕ СУЛЬФИДНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ ТОЛЩ И УСЛОВИЯ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Г. Н. БРОВКОВ, А. Е. МИРОШНИКОВ,
Н. А. ОХАПКИН, В. Г. ПРОХОРОВ

Среди разнообразных по составу месторождений, локализованных в углеродистых черных сланцах (фосфоритовые, ванадиевые, урановые, марганцевые, ильменитовые и др.), ведущее положение занимают стратиформные сульфидные — колчеданные свинцово-цинковые, полиметаллические и медные, серноколчеданные. Достаточно сказать, что свинцово-цинковые и полиметаллические месторождения составляют пятую часть всех известных в черных сланцах месторождений. Рассеянная сульфидоносность и повышенные содержания ряда элементов характерны именно для черных сланцев, что объясняется условиями их формирования; действительно, рудные сульфидные концентрации возникают в специфических обстановках, при благоприятном сочетании ряда факторов.

Подавляющее большинство сульфидных рудных объектов, локализованных в черных сланцах, находится в составе эвгеосинклинальных комплексов. Намного реже они встречаются среди платформенных и миогеосинклинальных образований и практически отсутствуют в орогенных комплексах. Рудоносные сланцы обычно встречаются в разрезах осадочных, вулканогенно-осадочных, осадочно-вулканогенных и вулканогенных дифференцированных формаций. Они связаны латеральными и вертикальными переходами с известняками и доломитами, песчаниками и алевролитами и др. Разнообразие фациальных переходов — характерная черта черных сланцев.

К числу наиболее распространенных продуктивных черносланцевых породных ассоциаций относятся вулканогенно-карбонатно-сланцевая (месторождения Маунт-Айза, Хилтон, Мак-Артур Ривер, Денали, Горни-Бенешов и др.), песчано-сланцевая (Гумеровское, Оутокумпу, медные руды формации Куридала и др.), вулканогенная (Рио-Тинто, Единство, Розбери); более редки — сланцевая, вулканогенно-джеспилитовая, вулканогенно-карбонатно-яшмовая и некоторые другие. Пространственная связь черных сланцев с вулканогенными образованиями прослеживается не всегда отчетливо: известны случаи тесных парагенезов (Единство, Рио-Тинто), но нередко они формировались на значительном удалении от вулканических очагов. Связь черных сланцев с вулканической активностью иногда отсутствует совершенно (Мансфельд, Предсудетская моноклиналь).

Формирование исходных рудоносных осадков происходило главным образом в морских условиях, в диапазоне обстановок от мелководных до умеренно глубоководных (преобладают).

Мощности пластов и пачек рудоносных сланцев колеблются в широких пределах, начиная от долей метра до 100—150 м; соотношения с вмещающими породами, как правило, согласные.

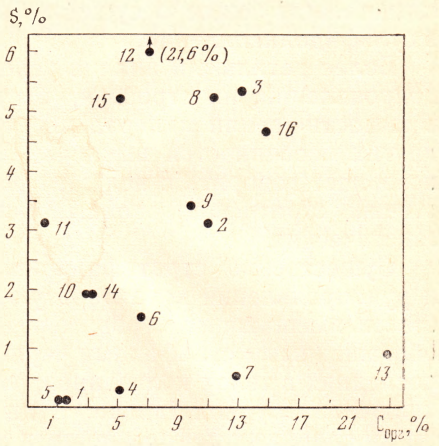
Рудоносные сланцы распространены в широком стратиграфическом диапазоне начиная с архея — нижнего протерозоя. Большая часть известных рудных объектов локализована среди отложений среднего и верхнего протерозоя, меньшая — в нижнем и среднем палеозое.

Черные сланцы и аргиллиты — это существенно терригенные, преимущественно слабокарбонатные породы, мелкокристаллическая силикатная часть которых сложена гидрослюдами, серицитом; иногда фиксируется присутствие хлорита, значительно реже монтмориллонита,

парагонита и др. В составе алевритовой фракции, доля которой в гранулометрическом спектре меняется в широких пределах, преобладает кварц, менее важную роль играют полевые шпаты, мусковит; наряду с ними встречаются ильменит, апатит, рутил и др. Все перечисленные минералы присутствуют также в качестве новообразований. Спорадически встречается примесь пирокластического материала, испытавшего глинизацию, замещение серицитом, кварцем и другими минералами. Некоторые разности сланцев близки к туффитам.

Черным сланцам свойственна разнообразная рассеянная пиритовая (реже пирротиновая) минерализация. По размерности пирит подразделяется на тонкокристаллический (до 0,25 мм), мелкокристаллический

1 — графитистые сланцы Арзаканского кристаллического массива, Армения;
2 — диктионемовые сланцы месторождения Маарду, Эстония;
3 — графитовый сульфидоносный сланец Оутокумпу, Финляндия;
4 — графитистый сланец жайминской свиты рифея, Восточный Саян;
5 — сланец урманской свиты рифея, там же;
6 — *11* — мансфельдские сланцы северо-западной части ФРГ;
12 — углеродистый сланец Дюн-Крик, США;
13 — углеродистый сланец Мичигамме, США;
14 — *16* — углеродистые сланцы участка Линейного месторождения, Енисейский кряж.
Анализы по Енисейскому кряжу — авторов, остальные — по литературным данным



Зависимость между содержаниями $C_{орг}$ и сульфидной серы в черных сланцах различных регионов (учтено 59 анализов)

(0,25—1 мм), крупнокристаллический (более 1 мм), а по формам выделения в пространстве можно различать дисперсную (собственно рассеянную), сгустковую, штриховую, просечковую минерализации. Рассеянной пиритовой минерализации нередко сопутствует концентрированная (условный рубеж между той и другой — содержание пирита более 25%) — от густовкрапленной до сплошной (линзы, пласты). Распределение сульфидов нередко контролируется слоистостью сланцев.

Появление пирротина (наряду с пиритом или вместо него) обычно связано с повышенной метаморфизацией пород и фиксируется начиная с биотитовой субфации зеленосланцевой фации метаморфизма. По этой же причине спорадически появляются в значительных количествах мусковит, биотит. Богатые пирротином графитовые сланцы распространены, в частности, в нижнем протерозое Северной Карелии среди метаморфических комплексов пород кианит-силлиманитовой фациальной серии [7].

Содержания органического углерода ($C_{орг}$) в черных сланцах варьируют в широких пределах, начиная от значений, близких к 1%, и достигая 25% и более, причем часто содержание $C_{орг}$ не выдержано как по разрезу, так и по простиранию одной и той же пачки. Как об общей тенденции можно говорить о существовании пропорциональной связи между сульфидоносностью сланцев и количеством находящегося в них $C_{орг}$ (рисунок). Нередко, однако, наблюдаются значительные отклонения, особенно при повышенных значениях $C_{орг}$. Причину этого следует видеть как в дефиците реакционноспособного железа (при высокой углеродистости пород), так и в возможном влиянии термальной деятельности, служившей дополнительным источником железа и серы.

Локализованные в черных сланцах рудные тела имеют линзовидную и пластообразную форму, нередко, однако, осложненную элементами

му опубликованы Л. Н. Формозовой [12], В. И. Смирновым и В. И. Казанским [11], основное оруденение отчетливо связано с черными битуминозными сланцами, залегающими в верхней половине разреза виссенбахских сланцев, содержащих многочисленные мелкие прослои кератофировых туфов. Тесные фациальные связи руд и сланцев, сходство текстурных признаков (в частности, слоистость руд, следы перемывов и др.) свидетельствуют о сингенетичности происхождения. Вместе с тем обращает на себя внимание изотопный состав серы сульфидных минералов [13]: сера пиритов отличается значительной дисперсией значений δS^{34} и явно облегчена, в то время как сера собственно рудных минералов (сфалерит, галенит, халькопирит) заметно тяжелее и более однообразна. Эти особенности могут трактоваться в пользу различных источников рудного материала и сближают месторождение Раммельсберг с диплогенетическими образованиями.

Стратиформные диплогенетические месторождения и рудопроявления, обладая рядом черт, характерных для залежей предыдущего типа, характеризуются существенными отличиями, главное из которых — гетерогенность. Последнее проявилось в существовании нескольких разновременных парагенетических ассоциаций минералов, различающихся структурно-текстурными особенностями и составом, а также в развитии околорудных изменений вмещающих пород, в изотопии серы и других признаках.

В качестве примера рассмотрим изученное авторами [8] Линейное колчеданно-свинцово-цинковое месторождение, локализованное в черных сланцах верхнего рифея (Енисейский кряж). Оно располагается на северном крыле субширотной антиклинальной складки, в замковой части которой обнажаются известняки, на крыльях — углеродистые сланцы шунтарской свиты. Участок разбит серией разломов (типа сбросо-сдвигов) северо-западного, субширотного и северо-восточного направлений. На незначительном удалении от рудных тел встречаются единичные дайки диабазов.

Рудные тела залегают в углеродистых кварц-серицитовых (неизвестковых) сланцах (мощность 80—120 м), разделенных с нижележащими известняками пачкой углеродистых известковых сланцев (40—50 м); в кровле располагаются серые алеврито-глинистые сланцы (более 400 м). Сложные по строению рудные линзы, располагаясь кулисообразно, находятся в согласных соотношениях с напластованием сланцев, имеют протяженность до 700—800 м и мощность от 1 до 35 м. Для рудных тел характерно чередование прослоев колчеданных руд (преобладают) со сланцами, насыщенными сульфидами. Слоистость в рудах подчеркивается постоянным распределением пирита, углеродистого и глинистого материала; сфалерит и галенит не образуют самостоятельных или совместных с пиритом слойков.

Углеродистые сланцы в пределах месторождения отличаются повышенной дислоцированностью, развитием линзовидной и тонкой линзовидной сланцеватости, плойчатой текстуры, зеркал скольжения с притертым углеродистым веществом и пиритом.

В рудах достаточно отчетливо обособляются две ведущие разновременные парагенетические ассоциации — ранняя пиритовая с весьма небольшой примесью сфалерита и поздняя галенит-сфалерит-пиритовая. Ранний пирит I имеет тонкокристаллическую структуру и сохранился лишь в виде реликтовых участков среди средне-крупнозернистого пирита и собственно рудной массы (пирит II, сфалерит II, галенит). В нем отмечаются слоистость, следы мелких пластических и разрывных деформаций, глобулярные структуры.

Главная масса пирита II образовалась за счет перекристаллизации пирита I. Для сфалерита II и галенита типичны вкрапленные и прожилково-вкрапленные агрегаты как внутри массы пирита II, так и в прослоях углеродистых сланцев, насыщенных пиритом II. Сфалерит нередко

несогласных соотношений. Руды представлены сплошными и вкрапленными, массивными, полосчатыми и слоистыми разностями. Сплошные массивные руды часто связаны по латерали и вертикали переходами со слоистыми и полосчатыми, которые, в свою очередь, представляют собой чередование собственно колчеданных (рудных) и черносланцевых с сульфидами слоев. Мощность рудных тел весьма изменчива — от первых десятков сантиметров до 25—30 м и более, протяженность составляет сотни метров и первые километры. Околорудные изменения сланцев (осветление, окварцевание, серицитизация, баритизация и др.) не являются закономерными, но на участках дизъюнктивных нарушений бывают значительными. Таковы общие характеристики, несомненно свидетельствующие о существенной роли седиментационных процессов в сульфидонакоплении.

Более детальный анализ условий локализации месторождений и рудопроявлений, их строения, структурно-текстурных особенностей руд, взаимоотношений минеральных ассоциаций, изотопии серы сульфидов и других особенностей выявляет значительно более сложную картину и позволяет говорить о ведущей роли двух типов месторождений — существенно стратифицированных сингенетических и стратиформных диплогенетических.

Существенно стратифицированные сингенетические месторождения и рудопроявления характеризуются подчиненностью оруденения слоистости вмещающих пород, чередованием сплошных колчеданных руд с обогащенными сульфидами черными сланцами и присутствием прослоев последних в телах колчеданов; отмечаются следы локальных перемывов, включения рудной гальки. Руды подвержены однотипным с вмещающими сланцами деформациям и метаморфизму. Околорудные изменения пород отсутствуют или очень слабые. Минеральный состав руд в большинстве случаев простой благодаря господству пирита. Изотопный состав серы пирита близок к метеоритному стандарту или характеризуется широким разбросом δS^{34} при значительной доле легкой серы. Пирит обычно тонкокристаллический и часто глобулярный, лишь его более поздние генерации выделяются повышенной кристалличностью.

Примерами подобных образований могут служить докембрийские Ачик-Ташское серноколчеданное месторождение в Киргизии [1], тела серных колчеданов Лимонитового рудопроявления в Енисейском кряже [8], серноколчеданные руды Северной Карелии [7, 10] и др. В условиях высоких степеней регионального метаморфизма такие руды подвергаются перекристаллизации, пирит замещается пирротином, при этом нивелируются первичные текстурные признаки, однако изотопный состав серы сульфидов не претерпевает заметных изменений. Указанные черты характерны, в частности, для колчеданных руд Северной Карелии.

Представляющие наибольший практический интерес колчеданно-полиметаллические (различного профиля) месторождения рассматриваемого типа распространены меньше, чем серноколчеданные, хотя среди них встречаются довольно крупные. Таковы, судя по имеющимся описаниям, месторождения Мак-Артур Ривер и ряд рудных тел месторождения Маунт-Айза в Австралии, Оутокумпу в Финляндии, Денали на Аляске, Раммельсберг в ФРГ и др. Например, на свинцово-цинковом месторождении Мак-Артур Ривер серия рудных тел пластовой формы локализована среди обогащенных пиритом черных сланцев (мощность до 120 м), ассоциирующих с туфами и слагающих верхнюю часть разреза пачки Берни, которая располагается среди среднепротерозойских доломитов. Мелкокристаллические, нередко со следами слоистости руды (пирит, галенит, сфалерит, реже марказит, халькопирит, арсенопирит) не испытывали существенного метаморфизма. Изредка фиксируются неравномерные, обычно незначительные по масштабам околорудные изменения (карбонатизация, окварцевание и др.) [5, 14], которые требуют более тщательного изучения.

На месторождении Раммельсберг, обстоятельные обзоры по которо-

Изотопный состав серы сульфидов Линейного месторождения (1) и Лимонитового рудопроявления (2)

Минерал	Число анализов		δS^{34}, ‰			
			Пределы изменения		Среднее	
	1	2	1	2	1	2
Ранний пирит I	2	25	(—16,0)—(—17,7)	(+16,4)—(—18,0)	—16,8	—1,0
Пирит II	20		(—0,1)—(+17,7)		—11,0	
Вкрапленный в сланцах пирит II	12	—	(—0,5)—(—17,5) *	—	—8,8	—
Сфалерит II	8	6	(—2,3)—(+18,1)	(—2,2)—(+14,0)	+6,9	+7,5
Галенит **	2		(—1,9)—(+9,1)	—	+3,6	—

* За исключением одного образца $\delta^{34}S = +13,8‰$.

** Ограниченное число проб галенита связано с трудностями его отбора.

Примечание. В таблице учтены 30 анализов авторов и 45 анализов Л. Н. Гриценко и В. Г. Пономарева [4]

корродирует пирит II. Галенит и сфалерит II не несут следов деформаций.

Участки развития галенит-сфалеритовой минерализации отличаются более высокой степенью дислоцированности (главным образом дорудной), а также умеренными и нерезко выраженными околорудными изменениями. Отмечаются окварцевание, серицитизация, сидеритизация, флогопитизация, гипогенные осветление и выщелачивание. В телах вкрапленных галенит-сфалерит-пиритовых руд с серицит-мусковит-кварцевой матрицей встречаются реликты углеродистых сланцев. На участках интенсивного оруденения локально проявился магнезиальный метасоматоз (флогопитизация). Околорудные изменения распространяются на расстояние до 5—25 м от рудных тел.

Наличие двух парагенетических ассоциаций сульфидных минералов подтверждается также изучением изотопного состава серы на Линейном месторождении и расположенном вблизи него Лимонитовом рудопроявлении (таблица), геологическая позиция которых аналогична.

На Линейном месторождении сера раннего пирита I обогащена легким изотопом; положительные значения δS^{34} установлены лишь в двух пробах. Сера пирита II наследует этот признак, но фиксируется явное утяжеление, превышающее 5‰. На участке Лимонитового рудопроявления ввиду слабой перекристаллизации разграничение пирита I и пирита II затруднительно, и в целом можно говорить о значительной дисперсии значений δS^{34} при средней величине около 1,0‰, причем у наиболее тонкозернистых пиритов изотопный состав серы довольно гомогенный (от +2,2 до —4,1‰). Сера сфалерита характеризуется меньшими по сравнению с пиритом разбросами значений δS^{34} и отчетливым утяжелением (средние значения +6,9‰ на Линейном месторождении и +7,5‰ в пределах Лимонитового рудопроявления); сходная картина наблюдается у галенита. Обращает на себя внимание близость значений δS^{34} серы галенитов и сфалеритов и отчетливое обогащение тяжелой серой. Последнее характерно для заведомо гидротермально-метасоматических месторождений в карбонатных породах. Это обстоятельство говорит об общности и глубинности источника серы и металлов, а также об автономности стадии собственно рудной минерализации.

Углеродистое вещество черных сланцев шунтарской свиты отмечается значениями δC^{13} от —1,84 до —2,86‰, что характерно для биогенного углерода.

Образование рудных сульфидных концентраций в углеродистых сланцах определяется процессами экзогенного и эндогенного рудообразования. Практически значимые чисто осадочные концентрации крайне редки, поэтому ведущая роль принадлежит гидротермально-осадочным и особенно диплогенетическим месторождениям.

По-видимому, гидротермально-осадочное сульфидонакопление является частным случаем вулканогенно-осадочного литогенеза. С ним связаны стратифицированные образования, формировавшиеся в тектонических впадинах — отстойниках. В отличие от рудных элементов сера поступала не только (или даже не столько) с гидротермами. В достаточном количестве она находилась в виде сульфатов в водах бассейна. Биогенная сульфатредукция морских сульфатов протекала как в слое придонных вод (открытая система), так и в поверхностных иловых осадках (закрытая система). Именно этим прежде всего и объясняются широкие вариации значений δS^{34} гидротермально-осадочных сульфидов.

В формировании диплогенетических месторождений достаточно четко выделяются, как минимум, два этапа сульфидонакопления. Первый (ранний) этап — гидротермально-осадочный, когда формировались главным образом стратифицированные тела серных колчеданов, бедные полиметаллами. Образование практически значимых рудных концентраций свинца, цинка и меди связано со вторым — собственно гидротермальным этапом и с воздействием металлоносных терм на тела колчеданов и обогащенные пиритом углеродистые сланцы. Последние к этому времени успели испытать значительные постседиментационные изменения, вплоть до метаморфизма, а также тектонические дислокации и стали своего рода геохимическим барьером. Большинство диплогенетических рудных объектов являются поздне- и постскладчатыми образованиями, формирование которых обусловлено действием гидротерм различной природы: связанными с гранитоидным магматизмом, метаморфогенными и вулканогенными процессами.

Следует обратить внимание на важную геохимическую роль сингенетических сульфидов железа. Осадочный и гидротермально-осадочный дисульфид железа обычно выпадает в виде гидротроилита, который лишь при диагенезе осадков преобразуется в мельниковит-пирит и кристаллический пирит. Такой ранний пирит обладает повышенным против стехиометрических содержанием серы, дырочной проводимостью и имеет положительный заряд поверхности, определяющий его способность сорбировать элементы, мигрирующие в форме анионов или анионных комплексов. При разрушении комплексов входящие в их состав катионы переходят в решетку пирита.

Дырочная проводимость сохраняется у пиритов, перекристаллизованных при температурах до 200—250° С, после чего образуется пирит с электронной проводимостью, обедненный серой и обладающий пониженными сорбционными свойствами. Доля такого пирита растет с повышением температуры метаморфизма. На примере рифейских отложений Енисейского кряжа установлено, что их метаморфизм на уровне зеленосланцевой фации привел к потере осадочным пиритом от 0,5 до 0,8% серы. При метаморфизме, достигавшем уровня эпидот-амфиболитовой фации, потери серы возрастают до 30%, часть пирита превращается в пирротин, а оставшийся пирит приобретает электронную проводимость [9]. В отличие от дырочного электронный пирит обладает отрицательным зарядом поверхности, что препятствует сорбции металлов, мигрирующих в анионных комплексах; к тому же рудные элементы не могут перейти в решетку пирита из-за дефицита серы.

Изменение свойств в ходе метаморфизма определяет специфику создаваемого им сульфидного геохимического барьера. Наиболее активно отложение цветных металлов будет проходить при наложении гидротермальных растворов продуктивной стадии на слабо- или неметаморфизованные осадки, в которых пирит сохранил дырочную проводимость. Активным осадителем халькофильных элементов выступает сера пирита, высвобождаемая в ходе его перекристаллизации. Изучение динамики потери серы при нагревании пирита показывает, что при перекристаллизации осадочного пирита при средних температурах он теряет до 2,5% серы [9]. Такое количество серы достаточно для образования руд с содержанием 5% цинка или 16% свинца. Следовательно, возгоняемого

количества пиритной серы было достаточно для образования значительных концентраций полиметаллических руд. В пользу участия такой серы в образовании наложенного оруденения говорит и увеличение в ее составе тяжелого изотопа, менее прочно связанного в решетке пирита с железом и поэтому обогащающего «возгоны» [2, 3, 6].

Наложение рудных гидротерм на ранее метаморфизованные колчеданные залежи, в которых пирит преобразован в электронную разность или пирротизирован, не ведет к образованию промышленно ценных месторождений, так как пирит в них уже перестал быть активным геохимическим барьером и поставщиком серы для отложения халькофильных элементов. Глубоко метаморфизованные залежи серных колчеданов Балтийского щита, например, бесперспективны в качестве потенциального барьера в отличие от аналогичных тел верхнего протерозоя Енисейского кряжа, большинство из которых испытало метаморфизм не выше уровня зеленосланцевой фации и сложено пиритом, не утратившим свойств активного осадителя халькофильных элементов.

Наряду с генетической группировкой стратиформных сульфидных месторождений в черных сланцах, рассмотренной выше, более дробная естественная систематика сульфидных месторождений может развиваться в двух направлениях. Первое предполагает их подразделение по минеральным фациям (парагенезам) первичного седиментационно-диагенетического матрикса на преимущественно сульфидные, сульфидно-сульфатные, сульфидно-карбонатные, сульфидно-окисные и сульфидно-силикатные. Формирование того или иного типа месторождения определяется уровнем и градиентами окислительно-восстановительных условий среды осадка. Второе направление систематики должно рассматривать особенности породных ассоциаций рудовмещающих черных углеродистых сланцев, т. е. их формационную принадлежность, так как сульфидные месторождения разных черносланцевых породных ассоциаций своеобразны и принадлежат к различным семействам рудных месторождений. Все остальные подразделения сульфидных месторождений будут являться целевыми классификациями и могут осуществляться по различным частным показателям (метальным и др.).

ABSTRACT

STRATIFORM SULPHIDE DEPOSITS IN BLACK SHALE ROCK SERIES, AND THEIR MODE OF FORMATION

G. N. BROVKOV, A. E. MIROSHNIKOV, N. A. OKHAPKIN, V. G. PROKHOROV

The sulphide occurrences in black shale rock series are of two types: stratified syngenetic and stratiform diplogenetic. The first type associates with the bedding fissility and is in uniform deformation with the slates. It is characterized by the absence of bedrock alterations, predominant sulphur-pyritaceous composition, globular structures; the isotopic ratio of sulphur is near to the meteorite standard, or a large scattering with a dominance of light isotopes is obvious. The second type can be identified by the presence of several paragenetic sulphide associations, variable in ages and sulphur isotopic ratios; moderate rock alterations near the metal occurrences, and the absence of deformations in the late sulphides.

The major role in metal concentration is alloted to the hydrothermal-sedimentary pyritaceous base, which acts as a geochemical barrier during subsequent hydrothermal processes. However, the strongly metamorphosed deposits lose their sorption properties and do not liberate sulphur, which is required for the binding of the cations in the metalliferous ores.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Байбулатов Э. Б.* Ачик-Ташское серноколчеданное месторождение и его генезис. Фрунзе: Изд-во АН КиргССР, 1964. 164 с.
2. *Воинков Д. М., Воробьева М. С., Гриненко Л. Н.* Изотопный состав серы и особенности генезиса руд медноколчеданного месторождения им. III Интернационала.— Вестн. МГУ, 1972, № 1, с. 103—108.
3. *Гриненко В. А., Гриненко Л. Н.* Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974. 274 с.
4. *Гриненко Л. Н., Пономарев В. Г.* О природе сульфидной минерализации Рассохинского рудного поля (Енисейский кряж).— Геол. рудн. месторожд., 1976, № 4, с. 83—88.
5. *Колотухина С. Е., Клаповская Л. И., Рожанец А. В.* Геология и экономика месторождений редких элементов Австралии. М.: Наука, 1974. 270 с.
6. *Лихачев А. П., Стрижов В. П.* Об изменении изотопного состава серы сульфидных руд медно-никелевых месторождений при нагревании и гидротермальном переотложении.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, ч. 103, вып. 3, с. 305—312.
7. *Московченко Н. И., Турченко С. И.* Метаморфизм кианит-силлиманитового типа и сульфидное оруденение. Л.: Наука, 1975. 140 с.
8. *Охапкин Н. А., Мирошников А. Е., Бровков Г. Н., Корнев Т. Я.* Характеристика рудных объектов Енисейского полиметаллического пояса.— В кн.: Полиметаллическое оруденение Енисейского кряжа. Новосибирск: Наука, 1976, с. 38—52. (Тр. СНИИГГИМС; вып. 230).
9. *Прохоров В. Г.* Особенности развития сульфидного оруденения на Енисейском кряже как следствие метаморфогенного преобразования пирита.— В кн.: Геология рудных месторождений Красноярского края. Новосибирск: Наука, 1977, с. 46—53.
10. *Робонен В. И., Рыбаков С. И.* Особенности колчеданного рудообразования в нижнем протерозое Карелии.— Геол. рудн. месторожд., 1975, № 1, с. 23—31.
11. *Смирнов В. И., Казанский В. И.* Колчеданное месторождение Раммельсберг.— Геол. рудн. месторожд., 1972, № 6, с. 59—67.
12. *Формозова Л. Н.* Закономерности образования вулканогенно-осадочных руд железа.— В кн.: Осадкообразование и полезные ископаемые вулканических областей прошлого. Т. 2. М.: Наука, 1968, с. 7—153.
13. *Anger G., Nielsen H., Ricke W.* Sulfur isotopes in the Rammelsberg ore deposit.— Econ. Geol., 1966, vol. 61, N 3, p. 511—536.
14. *Cotton R. E.* Lead-zinc-silver ore deposits of MacArthure River.— In: Geology of Australian ore deposits: 8th Commonw. Mining and Met. Congr. Australia and New Zealand/Ed. J. McAndrew, 1965, vol. 1, p. 137—154.

УДК 553.072 : 552.55(575.16)

ГИДРОТЕРМАЛЬНО-ОСАДОЧНОЕ ОРУДЕНЕНИЕ В УГЛЕРОДИСТО-КРЕМНИСТОЙ ФОРМАЦИИ КЫЗЫЛКУМОВ

В. А. ШУМЛЯНСКИЙ

В основании разреза древней метаморфической толщи в Кызылкумах залегает рудоносная углеродисто-кремнистая формация, относимая большинством исследователей к рифею — раннему палеозою. По объему эта формация отвечает ауминзинской и тасказганской свитам [5] или кызылкумской свите [2].

В составе наиболее древней ауминзинской свиты преобладают углеродистые слюдисто-кварцевые сланцы, содержащие маломощные прослои серых тонкозернистых кварцитов, известняков и крупные пластовые тела амфиболитов. Последние также рассланцованы и участвуют в складчатости наряду с вмещающими породами.

В горах Ауминзатау на филлитовидных слюдисто-кварцевых сланцах ауминзинской свиты согласно залегают породы тасказганской свиты, в подошве которых часто прослеживается прослой черного тонкозернистого доломита. Тасказганская свита, достигающая здесь мощности 500—600 м, сложена преимущественно углеродистыми микрокварцитами. В нижней части свиты встречается значительное количество прослоев углеродистых доломитистых известняков и доломитов, углеродистых лидитов. В средней части свиты отмечаются пачки филлитовидных слюдисто-кремнистых сланцев, а верхняя часть сложена преимущественно серыми кварцитовидными сланцами.

Нижняя и средняя части разреза тасказганской свиты характеризуются широким распространением амфиболитов, амфиболовых сланцев, кварц-биотит-полевошпатовых, актинолит-альбит-карбонат-хлоритовых, эпидот-карбонат-хлоритовых рассланцованных пород. Все эти породы образуют согласные и сложной формы тела, иногда замещающие в разрезе пачки карбонатных пород и филлитовидных сланцев.

Наиболее распространены амфиболиты и амфиболовые сланцы темно-зеленого цвета, состоящие из актинолита, андезина, реликтов моноклинного пироксена, хлорита, кальцита, эпидота с небольшим количеством апатита, тремолита. По-видимому, амфиболиты и амфиболовые сланцы представляют собой измененные туфы, эффузивы и связанные с ними интрузивные тела основного состава, тогда как сходные с ними по форме залегания кварц-биотит-полевошпатовые, эпидот-хлорит-карбонатные и другие породы — эффузивы среднего и кислого состава. Для всех измененных эффузивных пород характерно присутствие пирротина, пирита, халькопирита, общее количество которых иногда достигает 20%.

Углеродистые микрокварциты ауминзинской и тасказганской свит обогащены марганцем, ванадием, молибденом, галлием, медью, хромом, фосфором, цинком и барием [4, 5]. Высокие концентрации образуют фосфор (до 20%), марганец (до 16%) и медь (до 1,4%), входящие соответственно в состав апатита, родонита и халькопирита [4]. Характерной чертой углеродисто-кремнистой формации Кызылкумов является повышенное среднее содержание бария — до 0,17% [4]. Особенно обогащена барием нижняя часть тасказганской свиты — пачка переслаивания углеродистых микрокварцитов и доломитистых известняков. Среднее содержание бария в микрокварцитах составляет 0,31%, тогда как аналогичные породы из верхней части разреза тасказганской свиты содержат в среднем 0,041% (среднее содержание бария в сланцах, по И. К. Ранкама и Г. Сахама, 1950 г. [4], составляет 0,046%). В неизмененных углеродистых микрокварцитах тасказганской свиты барий содержится в форме сульфата [4]. Обычно барит образует ксеноморфные зерна размером 0,09—0,50 мм. Среди углеродистых микрокварцитов тасказганской свиты в горах Джетымтау и Ауминзатау встречаются пласты тонкозернистого массивного барита, издающего при раскалывании сильный запах сероводорода. Мощность пластов не превышает 0,5—0,7 м, протяженность — первые сотни метров. Иногда отмечается тонкое переслаивание барита и углеродистого микрокварцита, причем барит участвует в плойчатости и мелких складках. Содержание бария в мономинеральных баритовых пластах достигает 57% [4]. Кальцит, составляющий около 5%, заполняет пустоты между зернами барита и замещает последний. Изредка встречаются сфалерит и пирит, с которыми связаны повышенные концентрации цинка (более 1%), кадмия (0,1%), свинца (0,03%), висмута (0,01%), мышьяка (0,03%) [5].

Литолого-геохимические особенности пород углеродисто-кремнистой формации, и в частности кремнисто-карбонатно-амфиболитовой пачки тасказганской свиты, позволяют предположить, что их формирование происходило в пределах древней геосинклинали в условиях интенсивного подводного вулканизма. С последним, вероятно, были связаны гидротермальные растворы, поднимавшиеся к поверхности дна бассейна, что способствовало образованию гидротермально-осадочных залежей барита. В пользу этого свидетельствует также высокое среднее содержание бария в амфиболитах (0,08%), значительно превышающее среднее содержание бария в основных породах ($2{,}7 \cdot 10^{-2}$% по А. П. Виноградову, 1956 г.). На важную роль вулканизма как возможного источника металлов при образовании сходной углеродисто-кремнисто-сланцевой формации указывают М. М. Адышев и К. Е. Калмурзаев [1].

Как известно [3], гидротермально-осадочные залежи барита не только могут иметь самостоятельное промышленное значение, но часто сопровождаются рудами, сложенными пиритом, галенитом и сфалеритом (месторождения Мегген в Вестфалии и Бенниш в Чехословакии). В свя-

зи с этим изучение углеродисто-кремнистой формации Кызылкумов приобретает особый интерес. Углеродистые микрокварциты, содержащие баритовую минерализацию, характеризуются специфическими чертами, которые, по-видимому, можно использовать в качестве поисковых признаков.

Пачки углеродистых микрокварцитов, содержащие барит либо в виде прослоев разной мощности, либо в рассеянном виде, часто имеют зеленовато-серую, светло-зеленую, зеленовато-белую окраску. Такие измененные породы встречаются в горах Ауминзатау, Джетымтау, Каскыртау и описаны нами ранее [5]. На контактах с пластовыми залежами барита нередко можно наблюдать «позеленение» микрокварцитов на глубину до нескольких дециметров. Процесс изменения распространялся вдоль пласта, поэтому окрашенные в зеленый цвет измененные участки микрокварцитов при переходе их в черные углеродистые разности залегают в виде струй, неясно выраженных прослоев, сгущений пятен. Если неизмененные углеродистые микрокварциты имеют простой состав (кварц, углеродистое вещество, пирит, барит, очень редко халькопирит, сфалерит, кальцит), то серовато-зеленые микрокварциты, кроме кварца, всегда содержат мелкочешуйчатую зеленую слюду (ванадиевый мусковит), цельзиан, тремолит, реже — сфен, циркон, хромованадиевый эпидот, кальцит и реликты барита [5]. Почти всегда присутствуют рассеянные сульфиды: пирит, пирротин, арсенопирит, сфалерит. Характерно практически полное отсутствие углеродистого вещества.

В горах Ауминзатау устанавливается пространственная связь измененных микрокварцитов с амфиболизированными основными породами. Степень измененности пород уменьшается с удалением от интрузивных (?) тел габбро-диабазов: на расстоянии 200—300 м от них изменения в микрокварцитах исчезают. Это позволяет предположить, что описанные преобразования в породах являются, видимо, следствием действия термальных растворов, которые либо связаны с проявлением основного магматизма, либо имеют метаморфическое происхождение. Растворяя барит, содержащийся в микрокварцитах, они обогащались сульфатами и взаимодействовали с углеродистым веществом (битумом), вследствие чего происходило образование сероводорода и углекислоты. В результате разрушения углеродистого вещества и перекристаллизации кремнистого материала пород освобождались тесно связанные с ними элементы. Часть металлов (железо, никель, кобальт, медь, цинк, свинец) осаждалась сероводородом в зеленоватых микрокварцитах в составе пирита, сфалерита, пирротина и арсенопирита. Ванадий, хром, барий и стронций связывались в силикатных минералах (цельзиан, зеленая слюда, тремолит, эпидот).

Интересно, что в пачках переслаивания доломитов, известняков и микрокварцитов под действием метаморфогенных растворов также произошли изменения. В результате биметасоматических реакций между карбонатными и силикатными породами в известняках возникли скарноиды, сложенные кварцем, тремолитом, салитом, хромванадиевым гранатом, апатитом, сфеном и тальком. Реже встречаются серпентин, хлорит, флюорит. Обычны пирротин, арсенопирит, пирит, молибден, халькопирит, сфалерит, марказит, общее количество которых иногда достигает 10—12%. Скарноиды распространены весьма широко, встречаясь во многих местах, где наблюдается переслаивание силикатных и карбонатных пород углеродисто-кремнистой формации (горы Нуратау, Бельтау, Ауминзатау и др.), тогда как серовато-зеленые микрокварциты характерны только для баритсодержащих частей разреза.

Другим признаком барионосных пород является широкое распространение на поверхности гипергенного барита в ассоциации с гипсом, гидроокислами железа и марганца. Минералы этой ассоциации часто цементируют обломки пород в зонах дробления и брекчирования, заполняют трещины (горы Каскыртау, южная часть Ауминзатау и др.).

По-видимому, гипергенный барит образовался при выветривании барийсодержащих пород в период формирования мощных площадных и линейных кор выветривания мелового возраста, широко распространенных в Кызылкумах.

ABSTRACT

HYDROTHERMAL-SEDIMENTARY METALLIZATION IN THE CARBONACEOUS CHERTY FORMATION OF THE KIZILKUMS

V. A. SHUMLYANSKY

The ore-bearing carbonaceous cherty formation in the Riphean-Lower Paleozoic consists of carbonaceous-micaceous-quartz schists (Auminzinskaya rock series) and a series of intercalated carbonaceous microquartzites, dolomitic limestones, dolomites, phyllitic micaceous-cherty schists (Taskazganskaya series). These rock series are inbedded with metasomatic altered effusive and intrusive rocks, predominantly of basic composition. The sedimentary-metamorphic rocks of the carbonaceous cherty formation are rich in manganese, phosphorus, copper, molybdenum, vanadium, zinc, silver, barium. Baryte occurs in forms of intercalated beds of variable thicknesses, and disseminated insets. Concentrations of pyrite, sphalerite and calcite are found within the baryte interlayers. A conjecture is made of the hydrothermal-sedimentary origin of baryte related to geosynclinal subaqueous volcanism.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Адышев М. М., Калмурзаев К. Е.* О седиментационно-диагенетическом происхождении уранового оруденения в углисто-кремнисто-сланцевой формации.— Геол. рудн. месторожд., 1965, № 4, с. 16—25.
2. *Воронков А. К.* Сведения о геохимической специализации древних свит Центральных Кызылкумов.— В кн.: Эпигенетические наложенные процессы в осадочных формациях.— Тр. Ташк. гос. ун-та, 1972, вып. 432, с. 217—220.
3. *Казакова М. П.* Барит. Металлы в осадочных толщах. Черные металлы. Цветные легкие металлы. М.: Наука, 1964. 444 с.
4. *Рахимова Н. С.* О распределении некоторых химических элементов в палеозойской флишеподобной формации Центральных Кызылкумов.— В кн.: Вопросы геологии Узбекистана. Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1960, с. 43—49.
5. *Шумлянский В. А., Горбунова А. М.* Некоторые черты гидротермального перераспределения химических элементов в микрокварцитах рудоносной углеродисто-кремнистой формации.— В кн.: К геохимии и литологии Средней Азии.— Тр. Ташк. гос. ун-та, 1967, вып. 326, с. 215—226.

УДК 661.7 : 546.59 : 552.57(571.51)

УГЛЕРОДИСТОЕ ВЕЩЕСТВО И ЗОЛОТО В ЧЕРНЫХ СЛАНЦАХ ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА

Л. В. ЛИ, В. М. ДАЦЕНКО, Ю. П. БОВИН, А. П. ЛОПАТИН

Эмпирически установленная связь промышленных концентраций цветных, редких и благородных металлов с углеродистыми породами определила повышенный интерес к черносланцевым толщам и стимулировала специальное их изучение. Целью наших исследований было распределение углеродистого вещества и золота в породах миогеосинклинального комплекса Енисейского кряжа, влияние на поведение этих компонентов различных геологических процессов в связи с образова-

нием золоторудных скоплений. Широкое развитие в черносланцевых отложениях рассматриваемого региона разнотипной золоторудной минерализации [2] делает актуальным подобное исследование.

Имеющиеся сведения о содержании золота в породах черносланцевых толщ Енисейского кряжа крайне противоречивы [3, 6, 7]. К настоящему времени выполнено несколько сот определений содержания золота и органического углерода ($C_{орг}$) в породах. Содержание золота определялось нейтронно-активационным методом с чувствительностью $5 \cdot 10^{-8}$% в Лаборатории ядерного анализа УТГУ, $C_{орг}$ — газометрическим методом с чувствительностью 0,001% в лабораториях СНИИГГИМСа и КТГУ.

Енисейский кряж является областью завершенной байкальской складчатости. Сложен он образованиями геосинклинального рифейского комплекса, в отдельных блоках и ядрах антиклинориев вскрываются породы архейского и протерозойского основания. Отложения собственно геосинклинального этапа регионально преобразованы в условиях метагенеза и метаморфизма главным образом до фации зеленых сланцев, а частично и до эпидот-амфиболитовой фации. В осевой части кряжа находится Центральный антиклинорий, в ядре которого вскрываются глубоко метаморфизованные породы комплекса основания (свиты хр. Карпинского и пенченгинская). Они прорваны байкальскими синиверсионными гранитами батолитовой формации. К востоку от Центрального антиклинория располагается Ангаро-Питский, а к западу — Ангаро-Тисский и Вороговский синклинории.

На протяжении длительного времени регион входил в состав миогеосинклинальной области. Эвгеосинклинальный режим был характерен только для его западной части. Отложения собственно геосинклинального комплекса миогеосинклинальной структурно-формационной зоны подразделяются на свиты (снизу вверх): кординскую, горбилокскую, удерейскую, погорюйскую, сосновскую (сухопитская серия, суммарная мощность 4—6 км), потоскуйскую, шунтарскую и киргитейскую (тунгусикская серия, суммарная мощность до 7 км). Сухопитская серия принадлежит к углеродисто-терригенно-сланцевой формации, а тунгусикская — к углеродисто-карбонатно-сланцевой. Этим, вероятно, в значительной мере определяется их рудная специализация: сухопитской — на золото, сурьму и редкие металлы, тунгусикской — на полиметаллы.

Углеродистые сланцы широко распространены и занимают обширные площади во внутренней части миогеосинклинальной структурно-формационной зоны (северо-восточное крыло и сводовая часть Центрального антиклинория). В то же время в разрезе тех или иных свит они распространены неравномерно. На долю этих пород приходится до 70—90% разреза удерейской и шунтарской свит, около 50% — кординской и лишь 10—20% — горбилокской, погорюйской, сосновской, потоскуйской и киргитейской свит. Максимумы накопления углеродистых осадков либо совпадали с эпохами максимального развития трансгрессий (удерейская свита), либо были приурочены во времени к периодам затухания вулканической активности (шунтарская свита и верхняя часть кординской свиты).

В региональном плане содержание углеродистых сланцев возрастает в юго-восточном направлении, что особенно характерно для кординской свиты. В удерейской и шунтарской свитах толщи однородных или слабополосчатых черных сланцев достигают мощности 600—700 м, в других свитах они имеют подчиненное значение, образуя горизонты мощностью до первых сотен метров. Такие же горизонты (30—200 м) известны и в верхней части пенченгинской свиты комплекса кристаллического основания.

Распределение $C_{орг}$ в породах рифейского разреза миогеосинклинали Енисейского кряжа приведено в табл. 1, куда включены также данные по пенченгинской свите среднего протерозоя. Наиболее обогащены органическим веществом (ОВ) сланцы шунтарской (0,35 вес.%), кордин-

Таблица 1. Распределение $C_{орг}$ в рифейском разрезе миогеосинклинали Енисейского кряжа, вес.%

Свита	Сланцы черные и темно-серые, преимущественно кварц-серицитовые, реже глинистые			Сланцы однородные кварц-серицит-хлоритовые		Цикличнослоистые алевролитосланцы	Песчаники	Известняки, мраморы
	однородные (фоновые)	в зонах интенсивных тектонических деформаций	окварцованные и сульфидизированные	серые	зеленые			
Киргитейская	0,204 (4) 0,13—0,268							
Шунтарская	0,348 (9) 0,10—0,15	0,784 (6) 0,33—1,52	1,518 (6) 0,505—3,42	0,19 (2) 0,05—0,33	0,085 (2) 0,05—0,12			0,045 (2) 0,01—0,08
Потоскуйская	0,159 (12) 0,039—0,29	0,176 (6) 0,09—0,329	0,366 (2) 0,34—0,392	0,142 (6) 0,08—0,84	0,07			
Сосновская	0,025 (5) 0,01—0,064						0,014	0,087 (4) 0,003—0,25
Погорюйская	0,072 (6) 0,03—0,14	0,087 (4) 0,002—0,32	0,102 (4) 0,008—0,26		0,034 (2) 0,033—0,034	0,078 (12) 0,006—0,339	0,033 (5) 0,003—0,13	
Удерейская	0,137 (105) 0,015—0,379	0,267 (30) 0,015—0,915	0,258 (37) 0,01—1,20	0,113 (18) 0,031—0,22	0,068 (14) 0,006—0,147			0,08
Горбилокская	0,097 (3) 0,06—0,12	0,173 (5) 0,104—0,23		0,04	0,029 (7) 0,011—0,06	0,12		
Кординская	0,276 (35) 0,021—1,760	0,977 (16) 0,069—2,659	0,50 (8) 0,1—0,94	0,09 (2) 0,08—0,099		0,026	0,025	0,016
Пенченгинская								0,056 (2) 0,05—0,061

Примечание. В числителе — средние содержания, в знаменателе — предельные содержания, в скобках — число проб.

ской (0,30%) и удерейской (0,2%) свит[1]. Региональное распространение ОВ определяется особенностями литологического состава пород. По данным А. Е. Мирошникова с соавторами [4], углеродистое вещество относится к сапропелевому типу, т. е. в основном оно автохтонно вмещающим породам. Зависимость характера его проявления от степени метаморфизма пород позволяет выделить все морфогенетические типы, предложенные в классификации Св. А. Сидоренко [10]. В глинистых сланцах оно имеет пятнисто-слоистое распределение и представлено бесформенными битумоподобными выделениями. При сохранении послойного типа распределения на уровне зеленосланцевой фации появляются пелитоморфные частицы угловатой формы, тонкодисперсные налеты на других минералах и скопления в тонких жилках. В сланцах эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фаций углеродистое вещество графитизировано, распределение его подчиняется не только первичной слоистости, но и метаморфической полосчатости, что указывает на значительное перераспределение в условиях метаморфизма высокотемпературных фаций.

При сопоставлении данных содержания $C_{орг}$ в породах разнофациальных метаморфических комплексов обнаруживается понижение его почти в 2 раза в ряду от глинистых сланцев к кристаллическим сланцам амфиболитовой фации. Своеобразное распределение $C_{орг}$ наблюдается в зонах контактового метаморфизма: вокруг гранитоидных массивов батолитовой формации, слагающих ядро Центрального антиклинория, выделяются участки пород шириной до 1 км, лишенные углеродистой составляющей. Возникновение их связано с выгоранием и выносом углеродистого вещества из зон высокотемпературного воздействия гранитоидов.

В зонах же дислокационного метаморфизма, где проявились гидротермальные процессы, фиксируется заметное повышение содержания $C_{орг}$. Влияние тектонических и гидротермальных процессов на распределение $C_{орг}$ проявилось по-разному на разных уровнях разреза: если в нижней его части в породах из зон интенсивных тектонических деформаций содержание $C_{орг}$ вдвое больше, чем в окварцованных и сульфидизированных образованиях, то в верхней части наблюдаются обратные соотношения.

Оценка перераспределения $C_{орг}$ в измененных породах кординской свиты по сравнению с фоновыми в соответствии со статистическими критериями Стьюдента и Фишера показала значимость различий как для средних содержаний, так и для их дисперсии (при 5%-ном уровне значимости), что может свидетельствовать об аллохтонной природе части $C_{орг}$. Для углеродистых сланцев удерейской свиты аналогичные расчеты выявили значимые различия дисперсий и незначимые — средних содержаний, из чего можно предположить, что обогащение $C_{орг}$ удерейских сланцев в тектонических зонах возможно за счет перераспределения ОВ, заключенного в самих этих сланцах.

В зонах более крупных разломов картина несколько иная. Обогащение в 3—5 раз характерно лишь для филлитов из приразломных зон смятия на участках мощностью до 300—500 м; породы же непосредственно зон разломов, представленные тектоническими брекчиями и милонитами, захваченными явлениями окварцевания и карбонатизации (мощность до 50—80 м), несколько обеднены $C_{орг}$ по сравнению с углеродистыми сланцами (0,15 и 0,18 вес.% $C_{орг}$ соответственно).

При изучении распределения золота в различных типах пород установлено отсутствие обогащения этим элементом непосредственно углеродистых сланцев; наибольшие его концентрации отмечаются в терригенных разностях (табл. 2). Именно присутствием терригенного материала объясняется, по всей вероятности, то обстоятельство, что вмеща-

[1] Ранее В. И. Москвиным, В. Г. Петровым [5] и Г. Н. Бровковым в 1977 г. повышенные содержания $C_{орг}$ отмечались только в отложениях удерейской и шунтарской свит.

Таблица 2. Распределение золота в рифейском разрезе миогеосинклинали Енисейского кряжа, $n \cdot 10^{-7}$%

Свита	Сланцы углеродсодержащие черные и темно-серые, преимущественно кварц-серицитовые, реже глинистые		Сланцы однородные зеленовато-серые кварц-хлорит-серицитовые	Плитчатослоистые алевролитосланцы	Песчаники, гравелиты	Известняки, мраморы	Сланцы метаморфические с биотитом и гранатом
	однородные (фоновые)	с прожилками кварца					
Киргитейская	4,8 (4) 3,4—6,5			6,2		4,9	
Шунтарская	3,96 (9) 1,7—6,2			3,0 (3) 1,4—5,9		3,6 (2) 3,3—3,9	
Потоскуйская	3,64 (9) 1,4—5,8	3,9 (2) 2,3—5,5	6,0			3,9	
Сосновская					7,7 (2) 4,7—10,7	3,77 (7) 1,4—8,7	
Погорюйская	3,08 (5) 1,4—3,9	17,43 (3) 3,4—45,2		4,78 (9) 1,5—13,2	2,85 (4) 1,3—4,1		
Удерейская	4,51 (75) 0,8—11,5	7,12 (19) 2,1—13,6	3,34 (12) 1,8—5,4	5,15 (10) 2,8—10,7		5,23 (3) 3,5—6,9	
Горбилокская	2,9 (6) 1,9—5,6		3,73 (4) 1,9—6,3	3,8 (5) 1,9—5,4	3,1	1,3	
Кординская	5,24 (7) 2,8—7,2				5,72 (5) 3,1—9,1	2,6	4,3 (12) 1,7—13,9
Пенченгинская						3,7 (3) 2,6—5,2	

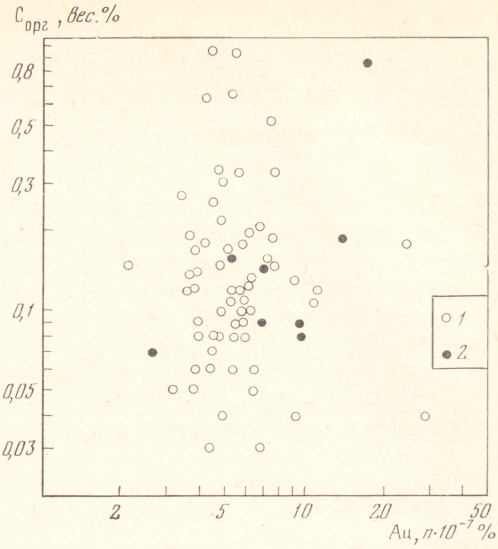
Примечание. В числителе — средние содержания, в знаменателе — предельные содержания, в скобках — число проб.

ющие породы сухопитской серии по содержанию золота практически не отличаются от вышележащих безрудных. Высокометаморфизированные разности углеродистых сланцев обладают более низким содержанием золота [6]. В гидротермально измененных углеродистых сланцах содержание золота возрастает, при этом проявляется положительная корреляционная связь золота с мышьяком.

Параллельное определение концентраций золота и $C_{орг}$ в углеродистых сланцах и корреляционный анализ полученных результатов не выявили связи между содержаниями этих элементов. Коэффициент парной корреляции исследуемых компонентов 76 парных проб углеродистых сланцев составляет только 0,018 ($r_{0,05}=0,222$), а сланцев без учета гидротермально измененных разностей — 0,028 ($r_{0,05}=0,262$; 55 проб). В сланцах удерейской свиты на удалении от минерализованных участков (35 проб) корреляционная связь между золотом и $C_{орг}$ также незначимая (—0,156 при $r_{0,05}=0,325$). И лишь при исследовании выборки, включающей как фоновые, так и гидротермально измененные углеродистые сланцы удерейской свиты (45 проб), между золотом и $C_{орг}$ устанавливается слабая корреляционная связь (0,291 при $r_{0,05}=0,287$), несомненно обусловленная присутствием измененных пород (рисунок).

Таким образом, при воздействии гидротермальных процессов на углеродистые сланцы между золотом и $C_{орг}$ появляется корреляционная зависимость. Данный факт находится в противоречии с утверждением В. Г. Петрова [8, с. 202] об осадочном происхождении кларковых концентраций золота в рифейских породах Енисейского кряжа. В то же время этот факт дополняет представления А. В. Сидоренко с соавторами [9, с. 11], по данным которых «метаморфизм приводит к разрушению металлоорганических комплексов и сорбционных связей при трансфор-

мации органического вещества». По всей вероятности, следует четко разграничить влияние регионального и локального гидротермального метаморфизма. Если первый приводит к нарушению указанных связей, то при втором возникают новые, вероятно качественно отличные, связи, свидетельствующие о близкой геохимической судьбе углеродистого вещества и золота в гидротермальном процессе. Последнее согласуется с данными Е. М. Захаровой [1], установившей, что в золотосодержащих кварцевых жилах в ряде районов Енисейского кряжа ОВ, представленное антраксолитом и керитом, ассоциирует с типично гидротермальными минералами.



Зависимость содержания золота от концентрации $C_{орг}$ в углеродсодержащих сланцах Енисейского кряжа

1 — углеродистые сланцы; *2* — гидротермально измененные сланцы удерейской свиты

В углеродистых толщах Енисейского кряжа широко проявлена вкрапленная и прожилково-вкрапленная сульфидная минерализация. Распространение ее связано как с отдельными стратиграфическими уровнями (горизонт сульфидных конкреций в удерейской свите), так и с локальными зонами дробления, сильного смятия и интенсивного рассланцевания. Основному рудному минералу — пириту сопутствуют небольшие количества арсенопирита, галенита, сфалерита, халькопирита и др. Наряду с вкрапленностью кристаллов и прожилками, сопровождающимися обычно выделениями кварца, пирит нередко представлен сплошными мелкозернистыми выделениями линзовидной формы. В зонах наиболее гидротермального метаморфизма пирит замещается пирротином, что дает возможность изучать эти зоны геофизическими методами. Пириты участков, стерильных в отношении наложенной гидротермальной минерализации, в том числе и пиритовые диагенетические конкреции в углеродистых толщах, характеризуются такими же содержаниями золота, как и сланцы. Приведенные данные показывают, что поступление золота с гидротермальными растворами, несомненно, имело место. Локализация же его обусловлена благоприятным сочетанием структурных, литолого-стратиграфических и магматических факторов.

Выводы. 1. Углеродистые сланцы Енисейского кряжа относятся к породам с низким содержанием $C_{орг}$. По содержанию золота они также не выделяются среди других пород рифейского разреза. Корреляционная связь между содержаниями золота и $C_{орг}$ на фоновом уровне отсутствует.

2. Обогащение углеродистых сланцев $C_{орг}$ и золотом связано с воздействием гидротермальных процессов. Статистические расчеты показывают возможность увеличения содержания $C_{орг}$ в этих породах как в результате перераспределения, так и за счет привноса вещества. Повышение содержания золота в зонах локального метаморфизма, таким образом, связано с гидротермальным процессом.

ABSTRACT

CARBON MATTER AND GOLD OCCURRENCE IN THE BLACK SCHISTS OF THE YENISEI RIDGE

L. V. LIE, V. M. DATSENKO, U. P. BOVIN, A. P. LOPATIN

The data obtained from the application of neutron activation and gasometrical techniques furnished the basis for the establishment of the local abundancy ratios of gold and C_{org} in the Riphean rocks of the Yenisei miogeosyncline. Quantitative correlations indicate the absence of conjunctions between these elements in the black schists on the background level. Regional metamorphism causes the decrease of C_{org} in the rocks. The superimposement of local hydrothermal metamorphism causes an increase of the C_{org} and gold contents; and a positive correlation conjunction is established between these elements.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Захарова Е. М.* Углеродистое вещество в золоторудных месторождениях севера Енисейского кряжа.— В кн.: Геология и полезные ископаемые Сибири (тезисы). Т. 3. Томск: Изд-во ТГУ, 1974, с. 110—111.
2. *Ли Л. В.* Формационные типы золоторудных и золотосодержащих месторождений и геотектонические закономерности их размещения в Енисейском кряже.— В кн.: Проблемы металлогении и перспективных полезных ископаемых Красноярского края и Тувинской АССР (тезисы). Красноярск, 1972, с. 11—12.
3. *Ли Л. В., Шохина О. И.* Распределение золота в протерозойских осадочно-метаморфических породах Енисейского кряжа.— В кн.: Рудоносность и металлогения структур Енисейского кряжа. Красноярск, 1974, с. 27—37. (Тр. СНИИГГИМС; Вып. 145).
4. *Мирошников А. Е., Бровков Г. Н., Голышев С. И., Охапкин Н. А.* Углеродистое вещество в рифейских сульфидоносных черных сланцах Линейного свинцово-цинкового месторождения (Енисейский кряж).— Литол. и полезн. ископ., 1977, № 3, с. 54—62.
5. *Москвин В. И., Петров В. Г.* Рассеянное органическое вещество глинистых сланцев рифея юго-восточной части Енисейского кряжа.— Геол. и геофиз., 1975, № 11, с. 90—96.
6. *Ножкин А. Д., Кренделев Ф. П., Миронов А. Г.* Золото в процессах магматизма и метаморфизма на примере северо-востока Енисейского кряжа.— В кн.: Золото и редкие элементы в геохимических процессах. Новосибирск: Наука, 1976, с. 54—71. (Тр. ИГиГ; Вып. 255).
7. *Петров В. Г.* Золотоносность кординской — удерейской свит верхнего протерозоя северной части Енисейского кряжа.— В кн.: Геохимия и условия образования руд золота и редких металлов. Новосибирск: Наука, 1972, с. 21—35. (Тр. ИГиГ; Вып. 149).
8. *Петров В. Г.* Золотоносность докембрийских осадочных формаций Енисейского кряжа.— В кн.: Литолого-геохимические исследования палеозойских и докембрийских отложений Сибири. Новосибирск: Наука, 1976, с. 189—203.
9. *Сидоренко А. В., Сидоренко Св. А., Созинов Н. А.* Углеродистые формации докембрия.— В кн.: Тезисы к совещанию «Углеродистые отложения докембрия и нижнего палеозоя и их рудоносность». Фрунзе: Изд-во АН КиргССР, 1978, с. 9—11.
10. *Сидоренко Св. А.* Морфогенетические типы проявления метаморфизованного органического вещества в осадочно-метаморфических породах докембрия.— В кн.: Тезисы к совещанию «Угленосные формации и их генезис». М.: Наука, 1970, с. 112—115.

УДК 549.322 : 551.762(571.51)

СУЛЬФИДНЫЕ КОНКРЕЦИИ ПРОТЕРОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА И ИХ РОЛЬ В РУДОГЕНЕЗЕ

В. М. ДАЦЕНКО, В. Г. ПРОХОРОВ

Представленные здесь материалы характеризуют миогеосинклинальную зону байкалид, разрез которых сложен мощными толщами сланцев и циклично построенными пачками алевросланцев, включающими горизонты алевролитов, песчаников и карбонатных пород. С полого залегающими пачками углеродистых сланцев ($C_{орг}$=0,2—0,3 вес.%) связаны прослои, линзы, стяжения и прожилки сульфидов, преимущественно пирита, который в преобладающей массе имеет осадочно-диагенетическое происхождение, однако несет следы последующего метаморфизма. Изучение пиритовых выделений показало, что они являются конкреционными образованиями.

В структурном плане оруденение приурочено к борту синклинория и контролируется зоной смятия субмеридионального простирания. Рудоносная зона приурочена к асимметричной синклинальной складке второго порядка, полого погружающейся в северо-северо-восточном направлении. Характерно пологое субгоризонтальное залегание пород в осевой части структуры, осложненной флексурами и более мелкими складками, вплоть до плойчатости. Породы рассланцованы, причем сланцеватость ориентирована в северо-северо-восточном направлении (20—30°) как на месторождении, так и за его пределами, на удалении от него по крайней мере на 3—5 км. Рассланцевание наложено на складчатую структуру и контролирует размещение сурьмяного оруденения. Кварцеворудные тела приурочены к субширотным разломам, осложняющим субмеридиональную зону смятия.

Рудовмещающая толща углеродсодержащих глинистых филлитизированных сланцев кварц- и карбонат-серицитового состава залегает согласно на существенно терригенных с примесью вулканогенного материала и кварц-хлорит-серицитовых зеленосланцевых отложениях фундамента и нижней части геосинклинального разреза. Углеродсодержащие серые и темно-серые сланцы формировались в относительно глубоководных морских восстановительных условиях. В отдельных случаях, как и на рассматриваемом участке, мощность их возрастает с 1—1,4 до 1,5—1,8 км, что свидетельствует о формировании в обстановке стабильного перикратонного опускания.

В немой толще углеродсодержащих сланцев были выявлены маркирующие горизонты конкреций и будинированных конкреционных слоев кремнистого и карбонатно-кремнистого состава (рис. 1), которые ранее диагностировались как продукты будинажа алевролитовых прослоев в глинистых филлитах [6]. Прослеживание этих горизонтов на фациальном профиле от кратона к геосинклинальному бассейну показало, что на отдельных участках, которые мы рассматриваем в качестве конседиментационных впадин, состав конкреций меняется на сульфидный (рис. 2). Вероятно, во впадинах в результате нарушения аэрации и разложения органических остатков возрастало содержание растворенной в морской воде углекислоты, приводившей к снижению pH растворов. Последнее благоприятствовало образованию пиритовых конкреций и конкреционных горизонтов [3]. Альтернативным является предположение об эндогенной природе углекислоты (пример современного Красного моря), но для миогеосинклинального спокойного режима прогибания, который господствовал в период накопления углеродсодержащих отложений, такое допущение менее вероятно.

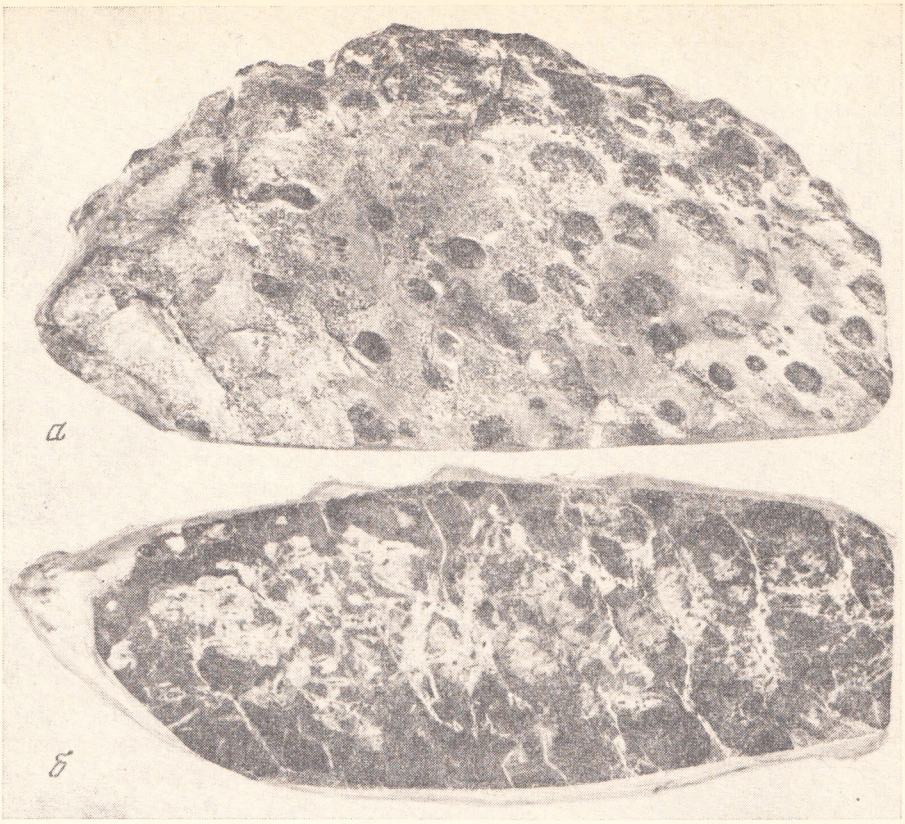


Рис. 1. Общий вид (*а*) и разрез (*б*) кремнистой конкреции с зональным строением
Канава на юго-западном фланге месторождения, обр. 122-а, 2/3 нат. вел.

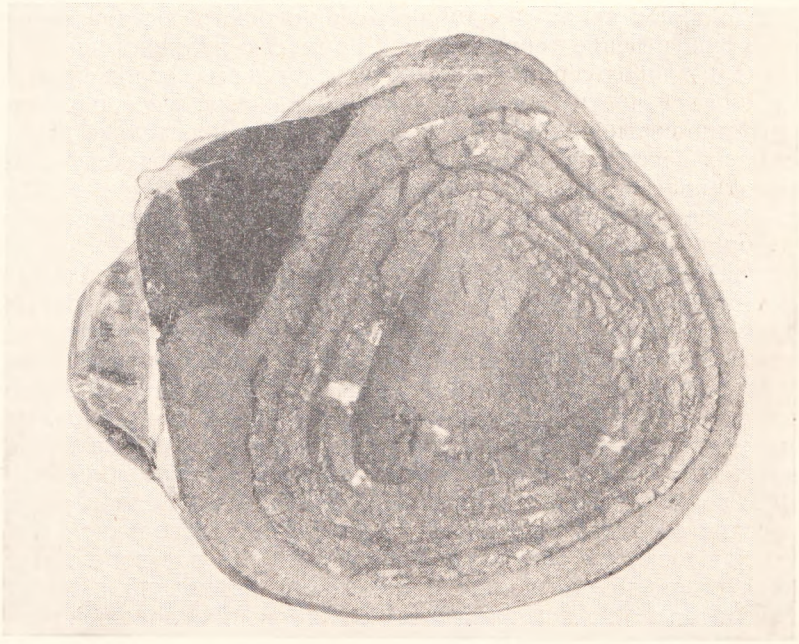


Рис. 2. Пиритовая конкреция с характерным концентрическим строением
Отвалы шахты, обр. 126, нат. вел.

История формирования конкреций в углеродистых геосинклинальных отложениях региона сложна и еще недостаточно изучена. В конкрециях даже из одного и того же конкреционного горизонта можно видеть следы как седиментационного и диагенетического разрастания, так и метаморфических преобразований. Отчетливое зональное строение, наличие как септорных, так и секущих (с разным по составу выполнением) трещин и ряд других признаков свидетельствуют о длительном формировании конкреций, начавшемся в раннем диагенезе и закончившемся в постметаморфическую стадию.

В общем случае интенсивное образование конкреций в различных фациальных условиях связано с невысокой скоростью седиментогенеза и существованием устойчивого во времени геохимического барьера [4]. Таких барьеров, вероятно, было несколько, вследствие чего при сохранении условий, благоприятных для образования стяжений, состав последних был различен. Среди наиболее распространенных кремнистых и карбонатно-кремнистых конкреций преобладают образования зонального строения, эллипсовидной и уплощенно-овальной формы, с размерами от 1—2 до 80—100 см, причем наиболее часто встречаются конкреции с размерами по длинной оси 15—25 см. Текстура внутренней части обычно массивная или бобовая, внешней — фунтиковая.

Формирование их связано с диагенезом, на что указывает обтекание слоистостью вмещающих пород, присутствие компонентов вмещающего осадка внутри конкреций, согласное с общим напластованием залегание и др. Разрастание продолжалось и на позднедиагенетической стадии, о чем свидетельствует широкое развитие во внешней зоне текстур «конус в конусе» (рис. 3), в то время как внутренней зоне отвечает раннедиагенетическая часть конкреции. На эти признаки при исследованиях в других регионах обращали специальное внимание А. В. Македонов и П. В. Зарицкий [5]. Известно, что текстуры эти образуются по кальций-карбонатным осадкам, но в исследуемом районе они сложены исключительно кремнистым материалом с очень редкими реликтами карбонатного. Такие образования являются, по сути дела, контурными псевдоморфозами [1] замещения и, насколько нам известно, в литературе не были описаны.

Более интересующие нас пиритовые конкреции приурочены к нижней части толщи углеродсодержащих серых и темно-серых сланцев, т. е. занимают точно такое же стратиграфическое положение, как и кремнисто-карбонатные конкреции на остальной территории. Происхождением их мы заинтересовались, встретив эллипсовидные и сигарообразные (с диаметром 2—10 см и более) пиритовые стяжения в отвалах целого ряда сурьмяных и золоторудных проявлений в исследованном районе. Оказалось, что в настоящее время отсутствует единый взгляд на их происхождение. Появление крупных уплощенных стяжений пирита с размером до десятков сантиметров по длинной оси и отчетливо выраженным концентрическим строением в разрезе связывают либо с пластическими деформациями, будинированием пиритизированных пород в тектонически активных зонах, либо с раскристаллизацией сульфидного геля на ранней стадии гидротермального рудного процесса, проходившего на умеренных глубинах.

По представлению некоторых исследователей, подобные образования — результат нормального осадочного или гидротермально-осадочного процесса [8]. Собранный в последнее время материал подтверждает эту точку зрения. Выше указывалось, что пиритовые конкреции локализуются в тех же конкреционных слоях, что и карбонатно-кремнистые стяжения, распространенные на остальной территории. Переходные разности представлены кремнистыми конкрециями с участками вкрапленности кристаллов пирита, распределение которого подчиняется форме и зональному внутреннему строению конкреции (рис. 4). Пиритовые конкреции обтекаются слоями вмещающих сланцев (рис. 5), что указывает на их формирование в диагенезе. Наряду с конкрециями широко развиты

Рис. 3. Текстура «конус в конус» во внешней зоне метаморфической конкреции. «Конусы» сложены кремнистым материалом

Юго-восточный фланг месторождения, обр. 121-28 (фрагмент), нат. вел.

Рис. 4. Фрагмент зональной кремнистой конкреции, импрегнированной пиритом

Западный фланг месторождения, обр. 129-5, нат. вел.

Рис. 5. Обтекание пиритовой конкреции (слева) слоями углеродсодержащих алевролито-сланцев

Рудоносный горизонт месторождения, скважина, глубина 150 м, обр. 131, увел. в 1,3 раза

Рис. 6. Деформация и будинаж пиритовых прослоев в углеродсодержащих сланцах

Рудоносный горизонт месторождения, скважина, глубина 127 м, обр. 134, нат. вел.

Рис. 7. Пиритовая конкреция (фрагмент). По периферии развиты многочисленные игольчатые выделения арсенопирита

Рудоносный горизонт месторождения, скважина, глубина 160 м, обр. 137, нат. вел.

Рис. 8. Пиритовая конкреция (разрез), рассеченная прожилками кварца с антимонитом
Отвалы штольни, обр. 122-8, 3/4 нат. вел.

согласные слоистости зоны густой вкрапленности мельчайшего, глобулярного и фромбоидального пирита. Эти зоны (слои) принимали участие в складчатости и будинировались (рис. 6).

Дорудное формирование пиритовых конкреций подтверждается и другими данными. В направлении от ядра к периферии падает значение величины дырочной проводимости пирита, что свидетельствует о наложенном метаморфизме, сопровождавшемся перекристаллизацией минерала с частичной потерей серы [9].

На участках с густой сетью тонких кварцевых прожилков на пириты и вмещающие сланцы накладывалась золото-пирит-арсенопиритовая (рис. 7), а в дальнейшем — кварц-антимонитовая минерализация (рис. 8). По данным Э. Г. Дистанова, золото-пирит-арсенопиритовая минерализация отлагалась при температуре 200—350° С из углекислых гидротермальных растворов, возможно, метаморфогенного происхождения, а кварц-антимонитовая — при температуре 120—180° С из сернисто-хлоридных щелочных растворов. Корреляционный анализ показывает постоянную связь золота с мышьяком и полное отсутствие связи между золотом и сурьмой.

В свете полученных данных золото-сурьмяное оруденение рассматриваемого района следует считать гетерогенным, сформированным при совмещении трех факторов: 1) образования доскладчатых стратифицированных пирититов с широко развитыми пиритовыми конкрециями; 2) складчатой золото-арсенопиритовой минерализации, осажденной на пиритах; 3) послескладчатой кварц-антимонитовой минерализации, формирующей жильные тела в пределах рудного поля. Вслед за Н. В. Петровской [7] мы считаем, что золото и сурьма на проявлениях исследуемого района связаны только пространственно.

В заключение подчеркнем важную рудолокализующую роль пиритовых конкреций как в рассмотренном, так и в целом ряде других регионов (Кавказ, Казахстан, Урал). Неоднородность обогащенных конкрециями горизонтов в результате развития в них трещин усадки, усыхания уже на стадии позднего диагенеза обусловила возникновение зон повышенной проницаемости. На этапе метаморфического преобразования и складчатости именно на этих участках наиболее вероятно образование разломов и зон дробления. В дальнейшем последние могут выступать в роли

рудоподводящих структур и становиться рудовмещающими на участках, где гидротермы встречают активный геохимический барьер, каким являются скопления осадочно-диагенетического пирита.

Установленные особенности развития и размещения конкреций в регионе свидетельствуют о значительной роли, которую может играть конкреционный анализ не только при корреляции и сопоставлении немых толщ, но и при поисках гетерогенных месторождений полиметаллов и золота.

ABSTRACT

SULPHIDE CONCRETIONS IN THE PROTEROZOIC FORMATION OF THE YENISEI RIDGE, AND THEIR ROLE IN ORE-GENESIS

V. M. DATSENKO, V. G. PROKHOROV

This presentation is a study of the concretionary complex of the miogeosynclinal carbonaceous rock deposits in the Riphean of the Yenisei ridge. Evidence is set forth to the lateral gradation of the carbonate-siliceous concretion into pyrites, which are of common occurrence in the consedimentation basins. The formation of heterogeneous stratiform epigenetic deposits of gold and antimony is attributed to the superimposed hydrothermal metallization processes. Gold occurrences in the black schistous measures are distinctly stratified with the sulphides.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Григорьев Д. П., Жабин А. Г.* Онтогения минералов. М.: Наука, 1975. 339 с.
2. *Жабин А. Г.* Эволюция текстурных форм сульфидов в юре Дагестана как иллюстрация предыстории колчеданного рудообразования.— В кн.: Конкреции и конкреционный анализ. М.: Наука, 1977, с. 49—51.
3. *Логвиненко Н. В.* Петрография осадочных пород. М.: Высшая школа, 1967. 416 с.
4. *Македонов А. В.* Конкреционные комплексы угленосных формаций.— В кн.: Конкреции и конкреционный анализ. М.: Наука, 1977, с. 52—60.
5. *Македонов А. В., Зарицкий П. В.* Конкрециеобразование и стадийность литогенеза.— В кн.: Конкреции и конкреционный анализ. М.: Наука, 1977, с. 5—17.
6. *Ногайцев Б. М.* Роль образований типа стилолитов и «конус в конус» в стратиграфической корреляции.— Геол. и геофиз., 1968, № 2, с. 120—125.
7. *Петровская Н. В.* О некоторых случаях пространственного совмещения разнотипных эндогенных минеральных образований.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1956, ч. 85, вып. 3, с. 312—319.
8. *Прохоров В. Г.* Особенности развития сульфидного оруденения на Енисейском кряже как следствие метаморфогенного преобразования пирита.— В кн.: Геология рудных месторождений Красноярского края. Новосибирск: Изд. СНИИГГИМС, 1977, с. 46—53. (Тр. СНИИГГИМС; Вып. 257).
9. *Прохоров В. Г., Гордиенко А. С., Желтова А. Ф.* и др. Свойства пиритов пород, вмещающих сурьмяное оруденение, и возможности их использования при поисковых работах.— В кн.: Материалы по магматизму и металлогении Красноярского края. Красноярск: Кн. изд-во, 1976, с. 116—122. (Тр. СНИИГГИМС; Вып. 241).
10. Рудные месторождения СССР. Т. 2. М.: Недра, 1978. 400 с.

УДК 553.411.071.065 : 553.9(574)

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ ВУЛКАНОГЕННО-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ ЗОЛОТА В УГЛЕРОДИСТЫХ ТОЛЩАХ КАЗАХСТАНА

Л. Г. МАРЧЕНКО, В. А. НАРСЕЕВ, А. И. ЕРШОВ

Углеродистые толщи докембрийского и палеозойского возраста на территории Казахстана часто содержат скопления металлов (золота, серебра, полиметаллов). Одной из особенностей группы золоторудных месторождений, локализованных в этих толщах, является связь с вулкано-плутоническими ассоциациями основного и кислого состава; они отнесены нами к вулканогенно-гидротермальной золоторудной формации. В локализации оруденения важную роль играют разрывные нарушения, брекчиевые трубки (эксплозивные брекчии), игнимбритовые и субвулканические тела.

На примере трех рудных районов Казахстана можно реконструировать историю формирования рудоносных углеродистых пород, оценить роль вулканизма, криптовулканизма, интрузивной деятельности, постмагматических и тектонических процессов.

В Казахстане рудные поля приурочены к сложной, линейно вытянутой на многие километры зоне глубинных разломов. Рудовмещающая толща выполняет депрессии, образовавшиеся в разломных зонах на послеорогенной стадии развития региона. Особенностью вмещающего «черносланцевого» комплекса каменноугольного возраста является присутствие своеобразных пачек вулканогенно-осадочных пород, содержащих до 30—50% твердого углеродистого вещества. С данными образованиями совмещены участки минерализации золота. Образование пород связано с многоэтапным развитием активных зон, реликтами которых являются вулкано-интрузивно-купольные структуры, окончательно оформившиеся в результате внедрения крупных магматических масс. Наиболее типичные образования, здесь встречающиеся,— это гибридные углеродистые лавобрекчии, автомагматические брекчии, эксплозивные брекчии, часто сменяющиеся вверх по разрезу углеродистыми силицитами (углеродисто-кварцевыми, брекчированными, рассланцованными метасоматитами), а по латерали — пластами тех же пород, но не содержащих углеродистого вещества.

Глубина формирования месторождений определяется глубиной локализации минерализованных магматических образований. Малоглубинные, субвулканические месторождения связаны с продуктами подводных излияний лав — гибридными лавовыми брекчиями или субвулканическими лиственитизированными телами, которые развиты в юго-западной части описываемой структурной зоны; глубинно-вулканические — локализуются в эксплозивных брекчиях и более характерны для северного участка зоны.

Рудоносные лавовые брекчии и эксплозивные брекчии Восточного Казахстана тесно связаны с магматическими породами. Гибридные лавовые брекчии подстилаются лавобрекчиями и туфолавами андезито-базальтового состава и включают субвулканические тела диоритового и диабазового состава, испытавшие минерализацию (рис. 1, см. рис. 3, *а*). Субвулканические тела, в свою очередь, тесно связаны с малыми интрузиями диорит-гранодиоритового комплекса. Эксплозивные брекчии не имеют видимых переходов к подстилающим магматическим фациям и представлены в основном слепыми телами (рис. 2, рис. 3, *б*). Лишь иногда отмечаются переходы в небольшие тела лавобрекчий андезито-базальтового состава, сопровождающиеся субвулканическими габбро-диабазовыми порфиритами, дайками альбитизированных диоритовых, диабазовых порфиритов и сиенит-порфиров.

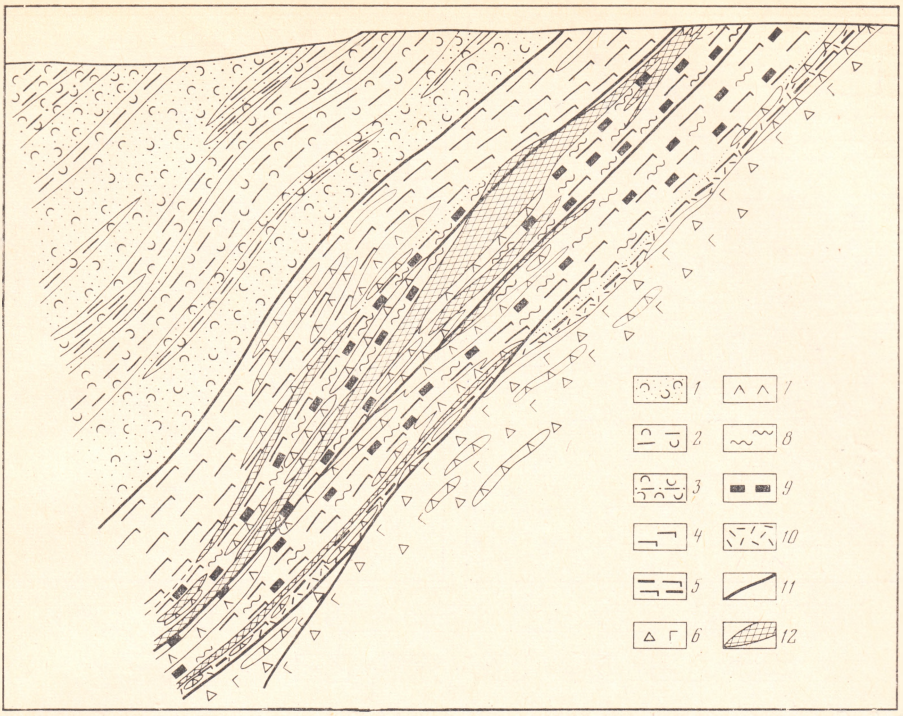


Рис. 1. Характер локализации оруденения в гибридных лавобрекчиях Восточного Казахстана

1 — туфопесчаники, туффиты; *2* — туфоаргиллиты, аргиллиты; *3* — туфоалевролиты, туффиты; *4, 5* — лавы брекчиевые: *4* — флюидальные, *5* — углеродистые; *6* — лавы брекчиевые, туфолавы; *7* — лиственитты; *8* — прожилковое окварцевание; *9, 10* — зоны минерализации: *9* —пиритовой, *10* —арсенопиритовой; *11* — разрывные нарушения; *12* — зоны интенсивной сульфидной минерализации

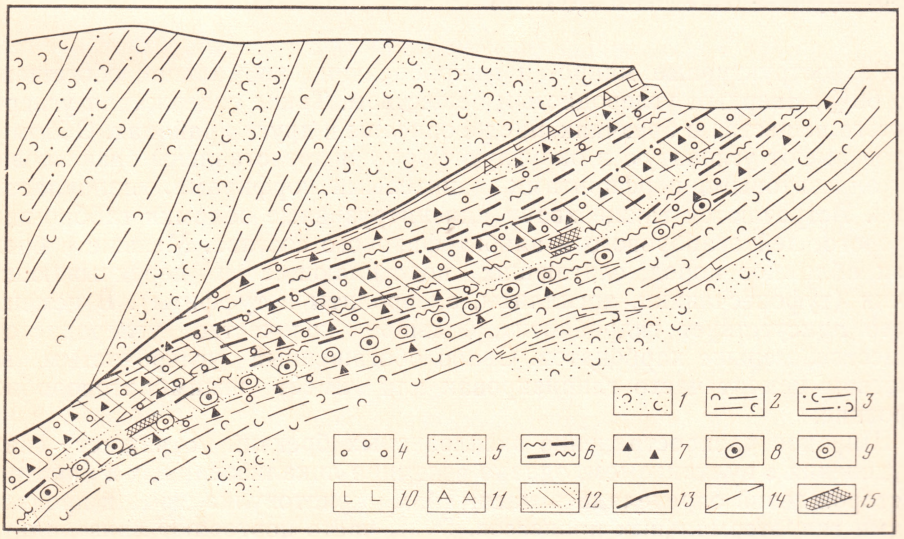


Рис. 2. Характер локализации оруденения в эксплозивных брекчиях Восточного Казахстана

1—3 — пояснение см. на рис. 1; *4* — макробрекчии эксплозивные (псефито-псаммитовые); *5* — брекчии псаммито-алевритовые; *6* — туффизиты углеродистые (алевропелитовые); *7* — углеродистость; *8, 9* — конкреции: *8* — сидеритовые, *9* — шунгитовые и сидерит-шунгитовые; *10* — диабазовые порфириты субвулканические; *11* — альбитизация; *12* — зона сульфидной минерализации; *13* — разрывные нарушения; *14* — предполагаемые контуры; *15* — кварцевые жилы

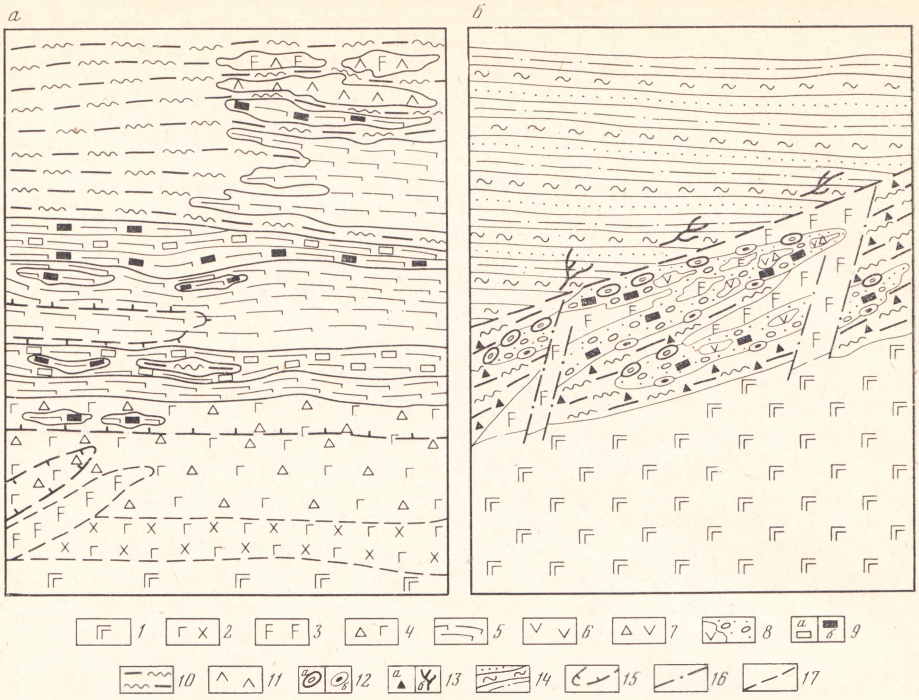


Рис. 3. Схематические разрезы рудоносных пачек гибридных углеродистых брекчий (*а*) и углеродистых эксплозивных брекчий (*б*) Восточного Казахстана

1 — габбро-диориты; *2* — гранодиориты, кварцевые диориты; *3* — субвулканические габбро-диабазовые порфириты и брекчии, дайки; *4* — лавобрекчии андезито-базальтовые; *5* — флюидальные обломочные андезито-базальтовые лавобрекчии и туфолавы; *6* — порфириты андезито-базальтовые и андезитовые; *7* — туфы андезито-базальтовые и андезито-дацитовые; *8* — «конгломератовидные» эксплозивные брекчии; *9* — углеродистость: *а* — слабая, *б* — сильная; *10* — силициты углеродистые с реликтами туфолав; *11* — лиственит, лиственитизация; *12* — конкреции: *а* — сидерит-шунгитовые и шунгитовые, *б* — сидеритовые; *13* — шунгит: *а* — вкрапленный, *б* — прожилковый; *14* — вулканогенно-осадочная толща; *15* — контур пропилитизированных и альбитизированных пород; *16* — разрывные нарушения; *17* — контакты фациальные

Разноструктурные макро- и микробрекчии аномально обогащены (до 60%) твердым углеродистым веществом. Такие содержания углеродистого вещества в брекчиях еще не описаны в других районах. Обломки пород имеют угловатую и округлую форму и представлены базальтовыми, андезитовыми порфиритами, дацитовыми порфирами, гиалокластитами. Встречаются также кварц или интрузивные обломки габбро-диабазового, лейкогаббрового и альбитофирового состава. Меньше в брекчиях обломков пород, слагающих подстилающие и перекрывающие пачки (туфопесчаники, аргиллиты, алевролиты и туффиты). В цементе часто присутствует гидробиотит, большое количество углеродистого вещества, меньше карбонатов. Слабо обогащенный углеродистым веществом цемент часто глинизирован или имеет игнимбритоподобное строение.

Широкое распространение эксплозивных брекчий отражает связь оруденения с вулканизмом, однако величина локализованных в брекчиях месторождений определялась масштабами криптовулканизма и проявлениями гидротермальных процессов. Руды часто повторяют линзовидную и изометричную форму тел, сложенных брекчиями (см. рис. 1, 2). Золоторудная пирит-арсенопиритовая минерализация вкрапленного типа отмечается во всех разновидностях макро- и микробрекчий, но особенно преобладает в псефито-псаммитовых разностях макробрекчий. Характерны повышенные содержания золота в глыбовых обломках витрокластитового состава. Менее минерализованы мономинеральные скопления углеродистого вещества. Обычно золотоносность эксплозивных и гибридных

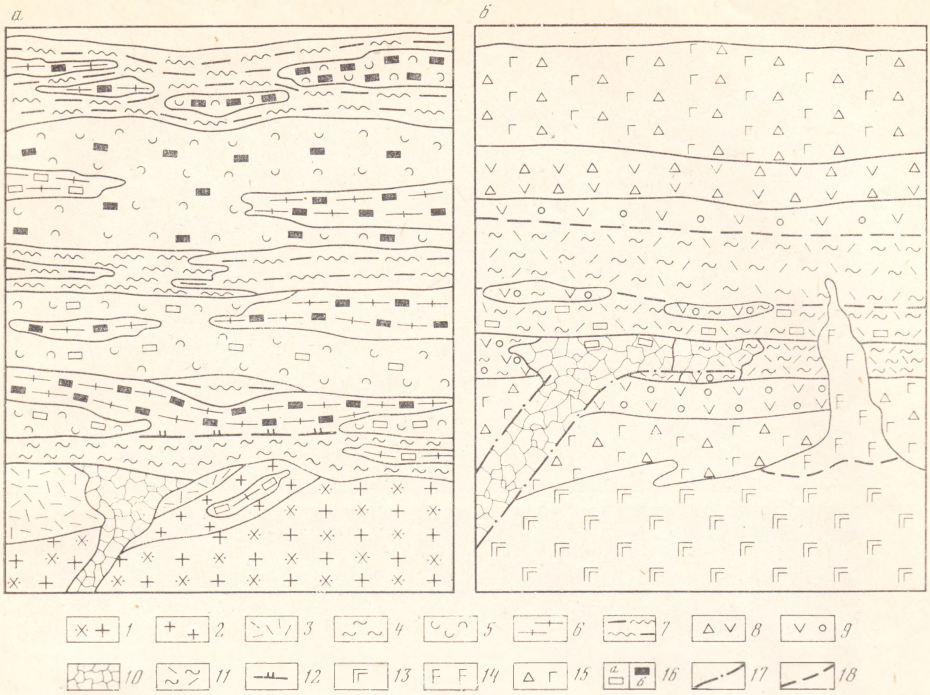


Рис. 4. Схематические разрезы рудоносных пачек углеродистых игнимбритов Центрального Казахстана (*а*) и вулканитов Северного Казахстана (*б*)

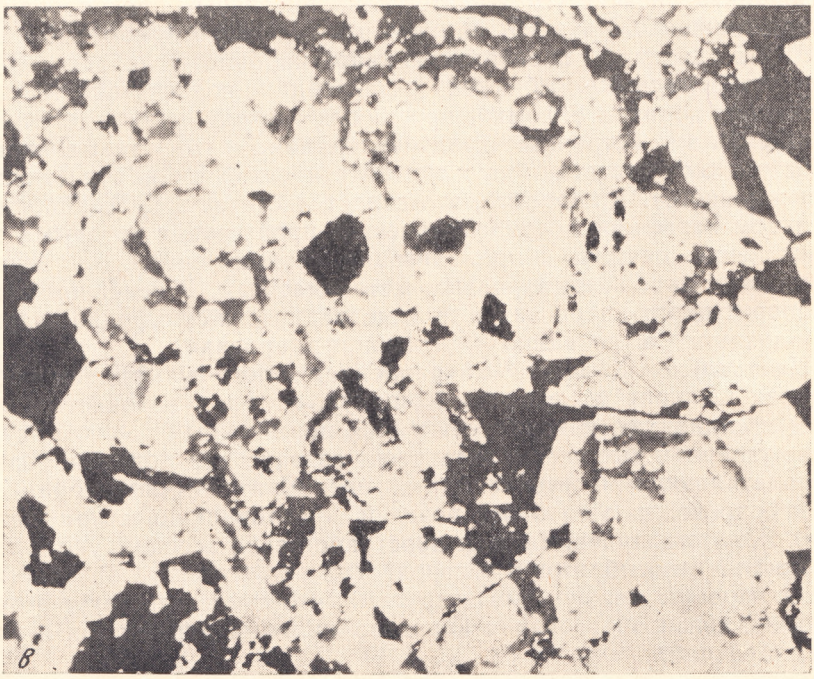
1 — сиениты, кварцевые сиениты; *2* — гранит-порфиры, аплиты, сиенит-порфиры; *3* — субвулканические дацитовые порфиры; *4* — ортосланцы, порфироиды; *5* — эвтакситовые игнимбриты; *6* — очковые игнимбриты; *7* — силициты углеродистые с реликтами игнимбритов; *8* — агломератовые туфы андезито-базальтовые; *9* — пепловые туфы андезито-базальтовые; *10* — углеродистые эксплозивные брекчии; *11* — серицит-кварцевые метасоматиты; *12* — контур березитизации, калишпатизации, окварцевания; *13* — габбро-нориты, габбро; *14* — диабазовые порфириты субвулканические; *15* — лавобрекчии андезито-базальтовые; *16* — углеродистость: *а* — слабая, *б* — сильная; *17* — разрывные нарушения; *18* — контакты фациальные

брекчий повышается в зонах интенсивного окварцевания. При этом морфология таких брекчий усложняется дополнительным брекчированием и рассланцеванием (смятием), синхронными с гидротермальной проработкой. Это приводит к образованию кварц-карбонат-углеродистых брекчий и сланцевидных разностей с линзовидно-полосчатой текстурой, включающих реликты обломков первичных брекчий, что свидетельствует о совпадении в пространстве криптовулканизма и гидротермальной деятельности и соответственно двух морфологических типов руд (вкрапленного и жильного). Кроме того, это свидетельствует о пульсационном и длительном характере постмагматических процессов, с которыми связано оруденение, начиная с пропилизации, серицитизации, лиственитизации и кончая карбонат-кварцевым метасоматозом. В основном развиты арсенопирит-пирит-кварцевая и полиметаллически-сульфидно-кварцевая минерализации, а локально — антимонит-кварцевая.

В Центральном Казахстане вкрапленная золото-сульфидная и золото-кварцевая жильная минерализация приурочены к углеродистым игнимбритам и силицитам и характеризуются повышенным фоном сурьмы. Обычно углеродистые игнимбриты тесно связаны переходными разностями с подстилающими ортосланцами, игнимбритами докембрия (рис. 4, *а*) и сопровождаются более поздней криптовулканической деятельностью. Золото-кварцевые жилы пространственно ассоциируют с телами углеродистых игнимбритов и углеродистых эксплозивных брекчий, будучи локализованы между теми и другими, что свидетельствует о парагенетической связи образования кварцево-жильных рудных зон и эксплозивных брекчий.

п
аа
ш
п
а

а
б


в

В Северном Казахстане давно доказана приуроченность золотого оруденения некоторых месторождений к эксплозивным брекчиям (см. рис. 4, *б*). Эти брекчии незначительно обогащены углеродистым веществом. Частично руды распространяются по мелкообломочным рассланцованным туфам и туффитам, повсеместно содержащим маломощные тела (апофизы) брекчий. Эти брекчии более молодые, чем вмещающие их среднеордовикские вулканиты (лавобрекчии, туфы базальтового состава), и состав их кисло-средний. Дайки диорит-порфиров, спессартитов и одинитов имеют тесную связь с вулканитами, но с брекчиями их контакты не выявлены. Однако дайки всегда в какой-то степени изменены и минерализованы.

Рудные зоны представлены тонко-мелкозернистыми метасоматитами серицит-кварцевого и кварцевого состава, в различной мере обогащенными включениями углеродистого вещества (до 5—10% $C_{орг}$). Часто содержат реликты эксплозивных брекчий.

Золоторудная минерализация здесь представлена двумя морфологическими типами — прожилково-вкрапленным и жильным, причем последний имеет подчиненное значение (золото-карбонат-кварц-сульфидный). Основная (ранняя) генерация прожилково-вкрапленного типа характеризуется золото-пирит-арсенопиритовым составом, поздняя — золото-реальгар-антимонитовым. Ранняя генерация представлена преимущественно пиритом почковидного, фестончато-полосчатого и ритмично-полосчатого строения, что свидетельствует о формировании этих месторождений на несколько меньших глубинах, чем глубинно-вулканические месторождения Восточного Казахстана.

Всю рассматриваемую группу месторождений можно отнести к углерод-мышьяково-сурьмяной золоторудной формации. Можно говорить как об общих, так и о специфических особенностях вулканогенно-гидротермальных месторождений, которые локализованы в углеродистых толщах или толщах, содержащих примесь углеродистого вещества.

К общим типоморфным особенностям относятся:

1) приуроченность зон минерализации к пачкам вулканитов и криптовулканических брекчий, обогащенных твердыми битумами, что определяет связь оруденения с вулканизмом;

2) большая роль, которую играют в локализации руд разрывные нарушения, приводящие к образованию мощных зон рассланцевания, брекчирования, и флексурообразные изгибы антиклинальных и синклинальных структур высокого порядка;

3) золото-пирит-арсенопирит-кварц-углеродистая минеральная ассоциация, слагающая преимущественно прожилково-вкрапленные руды;

4) присутствие колломорфного тонкодисперсного пирита ранней генерации и антимонита поздней генерации.

Отличительные типоморфные особенности состоят в следующем:

1) гидротермальные изменения в районах североказахстанского и улутауского проявлений выражаются в форме березитизации и окварцевания, а в Восточном Казахстане — в виде пропилизации, лиственитизации, березитизации и окварцевания;

2) для восточноказахстанских месторождений характерно частое совмещение в рудных телах прожилково-сульфидно-вкрапленного и кварцево-жильного типов выделений;

3) ранняя продуктивная ассоциация проявлений Северного Казахстана обогащена пиритом и арсенопиритом колломорфной формы, а эта же ассоциация в Восточном Казахстане характеризуется игольчатым арсе-

---

Рис. 5. Характер взаимоотношений шунгита с сульфидами

а — фрамбоиды, глобули, включения тонкодисперсного пирита (п) в шунгите (ш), ×300; *б* — игольчатый арсенопирит (а) с включениями шунгита, ×150; *в* — шунгит, развивающийся по зонам роста кристаллов арсенопирита и пирита, ×300

нопиритом, пентагондодекаэдрическим и кубическим пиритом, а то время как колломорфный пирит имеет подчиненное значение;

4) в восточноказахстанских месторождениях золото-антимонитовая минерализация имеет подчиненное распространение, а в североказахстанских — значительное и тесно связана с эксплозивными брекчиями.

Прямая корреляционная связь углеродистого вещества с золотом в данной формации обычно отсутствует. Дисперсное углеродистое вещество сорбировано на тонких частицах пород. Гнезда, скопления, слепые жилки, жилы мощностью до 1,5 м, конкреции и линзы заполнены миграционными формами углеродистого вещества. Его количество возрастает в рудных горизонтах (30—60% — $C_{орг}$), пространственно совпадая с апикальными зонами рудных тел. На основании аналитических данных углеродистое вещество отнесено к классу керит-антраксолит-шунгитов. Казахстанский шунгит по многим признакам аналогичен шунгиту Карелии. Он встречается в тесном парагенезе с золотоносными сульфидами. Колломорфные фрамбоидальные сульфиды характерны для шунгитовых или сидерит-шунгитовых конкреций (рис. 5, *а*). Золотоносный арсенопирит хаотически развивается по скоплениям шунгита (см. рис. 5, *б*), однако очень часто шунгит развивается по зонам роста арсенопирита и пирита (см. рис. 5, *в*). Мелкозернистый золотоносный игольчатый арсенопирит ассоциирует с шунгитом в брекчиях, обогащенных кварцем. Для этих месторождений характерна сорбционная эпигенетическая форма связи углеродистого вещества с золотом, так как более всего золотом обогащены углеродистые эксплозивные и лавовые брекчии, испытавшие дополнительное дробление и гидротермальную переработку, а также зальбанды кварцевых жил вблизи контакта с углеродистыми образованиями. Обнаружена парная корреляция золота с органической серой, а также с мышьяком, висмутом, сурьмой, которые часто накапливаются синхронно с углеродистым веществом. Следовательно, золото и его элементы-спутники сорбируются углеродистым веществом. Сорбционно-сингенетическая форма связи, определяющая одновременную миграцию золота с битумоидами, вероятна на участках с локальными повышениями содержания фона золота и концентрации углеродистого вещества в породах, не подверженных метасоматическим изменениям и залегающих за пределами рудных горизонтов.

Генезис углеродистого вещества весьма сложен, максимальное накопление его отмечается в эксплозивных и гибридных лавовых брекчиях, испытавших гидротермальное изменение и несущих оруденение. Углеродистое вещество принимает активное участие в оруденении, выполняя роль восстановителя-осадителя. Оно неоднократно мигрирует, меняя формы связи с золотом от сорбционно-сингенетической до сорбционно-эпигенетической.

Казахстанский шунгит карбонизируется под воздействием нескольких факторов. Один из них термокаталитический, сопровождающий эксплозивный процесс, второй — термический фактор интрузии и третий — тектоническое давление. Присутствие шунгита в рудных горизонтах углеродистых толщ и его скоплений в апикальных частях рудных зон, парагенезис с рудными постмагматическими минералами свидетельствуют о важной роли углеродистого вещества в рудных процессах и позволяют разработать новые критерии поисков, оценки руд в Казахстане, локализованных в углеродистых толщах. Золоторудные месторождения контролируются в основном литологическим и тектоническим факторами. В роли литологического фактора выступают высокоуглеродистые вулканиты или эксплозивные брекчии, являющиеся характерным компонентом пестрых вулканогенно-осадочных комплексов. Изучение и выявление таких пачек имеют важное значение для поисков скоплений многих металлов в углеродистых толщах.

ABSTRACT

SPECIFIC FEATURES OF LOCALIZATION
OF VOLCANOGENIC-HYDROTHERMAL GOLD MINERALIZATION
IN THE CARBONACEOUS DEPOSITS OF KAZAKHSTAN

L. G. MARCHENKO, V. A. NARSEYEV, A. I. YERSHOV

The carbonaceous rock series in Kazakhstan, which embraces different stratigraphic units, includes a group of gold-ore deposits, related to the volcanogenic-hydrothermal gold-ore formation. A detailed study has been made of three metalliferous areas, which gives an insight to the mode of formation of the carbonaceous ore-bearing rocks.

The studies revealed an interrelationship between the gold occurrences, hybrid rocks and explosive breccia. A description is given of the typomorphic features of two metalliferous subformations: the subvolcanic and plutonic-volcanic. The role of carbon matter in the ore-formation process is defined.

УДК 661.7 : 546.59 : 552.57

ВЛИЯНИЕ ЛИТОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ УГЛЕРОДИСТЫХ ТЕРРИГЕННЫХ ТОЛЩ НА ЛОКАЛИЗАЦИЮ ЗОЛОТОГО ОРУДЕНЕНИЯ

А. А. СТОРОЖЕНКО, И. К. СТОРОЖЕНКО

В последние годы широко обсуждается связь золотого оруденения с терригенными толщами различного возраста, которые в той или иной мере обогащены углеродистым веществом [1—4, 6, 7 и др.]. Природа углеродистого вещества и его значение в металлогении докембрийских толщ всесторонне рассмотрены Св. А. Сидоренко и А. В. Сидоренко [5].

На протяжении последних лет особо остро дискутируются вопросы генезиса золотого оруденения, локализованного в углеродистых терригенных толщах. Одни исследователи считают такие месторождения сингенетичными вмещающим породам, в той или иной мере преобразованными при последующих процессах [3 и др.], другие — метагенетичными, сформировавшимися в дислоцированных толщах [1, 4, 6, 7 и др.].

Многолетнее изучение золотоносных областей Сибири и других регионов страны показало, что на локализацию золотого оруденения в терригенных толщах влияют различные геологические факторы, среди которых не последняя роль принадлежит литологическим.

В настоящее время не вызывает сомнений то обстоятельство, что мощные углеродистые терригенные толщи фанерозоя являются наиболее благоприятной средой для развития геологических процессов, приводящих к образованию месторождений золота. Среди последних по вещественному составу руд различаются существенно сульфидные, представленные в основном пиритом и арсенопиритом, и кварцевые, кварц-сульфидные с широкими вариациями тех или иных составляющих.

Облик этих месторождений с вкрапленно-прожилковым, преимущественно сульфидным или кварц-сульфидным оруденением не в последнюю очередь определяется литологическими особенностями вмещающих пород. В частности, в тонкослоистых дислоцированных углеродистых отложениях развиваются преимущественно прожилково-вкрапленные руды, в которых основной структурно-текстурный рисунок создают обильные прожилки различной ориентации. При этом широкое распространение получают согласные со слоистостью прожилковидные образования, имеющие ярко выраженный метасоматический генезис. Благоприятными для их развития, как правило, являются маломощные (1—3 см) прослои

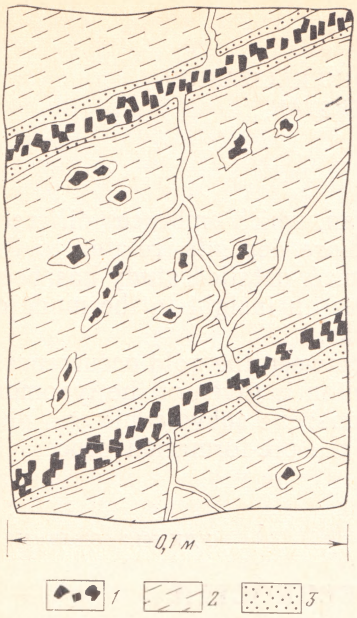


Рис. 1. Вкрапленно-прожилковая кварц-сульфидная минерализация (*1*) в углеродистых сланцах (*2*), содержащих тонкие прослои алевролитов (*3*)

углеродистых существенно кварцевых или кварц-серицитовых алевролитов, часто обогащенных железисто-магнезиальными карбонатами, чередующиеся с более мощными слоями углеродистых существенно кварцевых или кварц-серицитовых сланцев (рис. 1).

В пачках частого переслаивания песчано-сланцевых пород или в сравнительно однородных мощных толщах сланцев или алевролитов чаще проявляется вкрапленное золото-сульфидное оруденение с подчиненными прожилковыми образованиями, развивающимися под разными углами по отношению к слоистости.

В некоторых геологических обстановках горизонты углеродистых сланцев и алевролитов играют ярко выраженную экранирующую роль в локализации оруденения. Об этом свидетельствуют случаи вкрапленного золото-сульфидного оруденения в мощных горизонтах существенно известковых пород или в кварц-слюдисто-хлоритовых парасланцах, залегающих в приконтактовых зонах с углеродистыми сланцами. При этом углеродистые сланцы часто оказываются практически безрудными.

Детальное исследование строения рудных зон месторождений золото-сульфидного минерального типа показывает, что в составе существенно сульфидных руд таких месторождений находятся различные по возрасту и генезису образования (сингенетичные и метагенетичные). Это позволяет такие месторождения отнести к полигенному, полихронному типу. При этом следует иметь в виду, что не все сульфиды в равной мере золотоносны. Сингенетичные сульфиды (чаще это пирит, пирротин), обычно образующие рассеянную вкрапленность, струйчатые или прожилковидные агрегатные скопления, которые концентрируются в определенных прослойках пород и не затронуты более поздними процессами, как правило, обладают крайне низкой золотоносностью. Им свойственны содержания, исчисляющиеся сотыми, в лучшем случае десятыми долями грамма на тонну. Проявления такой сульфидизации, очевидно, следует относить к разряду серноколчеданных месторождений, для которых обычна весьма слабая золотоносность.

В золоторудных месторождениях сульфидного типа четко выявляются следы метагенетических (метаморфических?) процессов, наложенных на дислоцированные породы, которые уже содержали сульфиды более ранней генерации. Типичным является сложный узор трещин, залеченных сульфидными или кварц-сульфидными новообразованиями, обладающими резко повышенными содержаниями золота (рис. 2). В рудных зонах сложного строения нередко трудно определить, какие образования, сингенетичные или метагенетичные, играли бóльшую роль. Представляется важным значение тех и других в формировании золото-сульфидных месторождений. Безусловно, еще далеко не полно изучены вопросы перераспределения сингенетичного золота в породах и ранних сульфидах в ходе развития рудных процессов, формирующих месторождения. Дальнейшие исследования, несомненно, уточнят значение сингенетичного и метагенетичного образований в этих полигенных и полихронных месторождениях.

При проведении поисково-разведочных работ, а также при прогнозно-металлогенических построениях необходимо учитывать литологические особенности дислоцированных углеродистых терригенных толщ и стра-

тиграфическое положение отдельных горизонтов черносланцевых пород в разрезе пестрых по составу литологических комплексов. При этом следует иметь в виду, что более благоприятными для золотого оруденения являются области развития черносланцевых пород с повышенной фоновой золотоносностью и с относительно широко развитой, часто сингенетической пиритизацией. Рудовмещающие сланцевые толщи в ряде районов обычно содержат горизонты и пачки существенно кварцевых или

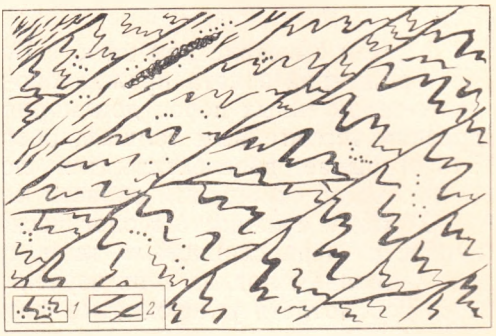


Рис. 2. Строение рудной зоны вкрапленно-прожилкового типа золотого оруденения в ритмичнослоистых углеродистых отложениях протерозоя

1 — кварц-сульфидные прожилки и вкрапленники в углеродистых сланцах и алевролитах, развитые преимущественно избирательно по тонким прослоям алевролитов; *2* — кварц-сульфидные прожилки, секущие сложнодислоцированные породы

кварц-полевошпатовых песчаников и алевролитов, что свидетельствует об определенной степени зрелости кор выветривания при формировании терригенных отложений. Наряду с этими благоприятными литогеохимическими признаками оруденения следует учитывать также особые геологические факторы, среди которых наиболее важное значение имеют структурные и магматические.

ABSTRACT

INFLUENCE OF LITHOLOGICAL FACTORS ON THE LOCALIZATION OF GOLD MINERALIZATION IN CARBONACEOUS-TERRIGENIC DEPOSITS

A. A. STOROZHENKO, I. K. STOROZHENKO

This paper centers on certain features in the lithology of the carbonaceous-terrigenic rock series effecting the localization of gold mineralization. The gold-sulphide deposits in the black schistous series are classified as polygenetic, polychronic deposits and attributed to syngenetic and epigenetic ore-formation processes.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Буряк В. А.* Метаморфогенно-гидротермальный тип промышленного золотого оруденения. Новосибирск: Наука, 1975. 46 с.
2. *Воин М. И.* Геолого-геохимические особенности золоторудной минерализации в «черносланцевых» толщах и применение геохимических методов при ее поисках, оценках и разведке. Обзор. Геологические методы поисков и разведка месторождений полезных ископаемых. М.: ВИЭМС, 1978. 53 с.
3. *Гарьковец В. Г.* Литологические и геолого-структурные условия размещения золотого оруденения Кызылкумского типа.— ДАН СССР, 1975, т. 222, № 1, с. 193—196.
4. *Иванкин П. Ф., Иншин П. В.* О связи углерода и воды в петрогенезисе.— Сов. геол., 1977, № 1, с. 35—45.
5. *Сидоренко Св. А., Сидоренко А. В.* Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия. М.: Наука, 1975. 140 с.
6. *Шер С. Д., Гурейкин Н. Я., Дорофеев Д. А., Брагин И. К.* Структурно-морфологические особенности и условия локализации золотого оруденения в терригенных толщах.— В кн.: Геологические структуры эндогенных рудных месторождений. М.: Наука, 1978, с. 188—199.
7. *Яновский В. М., Сорокин В. Н.* Структурный контроль оруденения и морфология рудных тел на прожилково-вкрапленных месторождениях золота.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 7, с. 78—88.

УДК 552.57 : 553.411(571.5)

УГЛЕРОДИСТЫЕ ФОРМАЦИИ ДОКЕМБРИЯ И НИЖНЕГО ПАЛЕОЗОЯ САЯНО-БАЙКАЛЬСКОЙ СКЛАДЧАТОЙ ОБЛАСТИ И ИХ ЗОЛОТОНОСНОСТЬ

В. А. БАРАНОВ, В. В. КОТКИН, В. В. ЛЕВИЦКИЙ, П. М. ХРЕНОВ

В связи с выявлением на юге Восточной Сибири рудопроявлений и месторождений золота прожилково-вкрапленного типа в толще углеродисто-терригенных пород докембрия все более возрастает интерес к древним терригенным толщам, обогащенным углеродистым веществом. Это открывает перспективы для поисков рудного золота в Саяно-Байкальской складчатой области и за ее пределами [1—3].

С учетом сложности геологического строения и широкой распространенности «черносланцевых» толщ существенное значение приобретает формационный подход к их изучению. В настоящей работе мы попытались рассмотреть углеродистые формации Саяно-Байкальской складчатой области, основываясь на принципах формационного анализа, заложенных Н. А. Созиновым и Св. А. Сидоренко [5, 6], и выделить среди них наиболее перспективные для формирования золотого оруденения.

Южная часть Восточной Сибири имеет сложную и длительную историю геологического развития. Главнейшими структурными элементами являются добайкальская Сибирская платформа, Саяно-Байкальский полициклический складчатый пояс и области тектоно-магматической активизации. Эти крупнейшие структурные элементы земной коры сложены комплексами осадочных, метаморфических и магматических пород от раннего докембрия до кайнозоя включительно.

Саяно-Байкальская складчатая область, включающая полициклический складчатый пояс и зоны тектоно-магматической активизации, обрамляет с юга Сибирскую платформу [7]. Складчатый пояс Саяно-Байкальской области преимущественно фемическо-сиалического профиля разделяется на ряд структурно-формационных зон, возникших на месте эвгеосинклинальных и миогеосинклинальных прогибов, которые зародились в рифее и примыкали к зонам перикратонных опусканий Сибирской платформы. Реликты единого Енисей-Саяно-Байкальского миогеосинклинального рифейского пояса сохранились в Бодайбинском и Прибайкальском прогибах и Урикско-Ийском грабене.

Во внутренней эвгеосинклинальной зоне байкалид рифейские прогибы находились в пределах Байкало-Муйской дуги (Котерский, Уакитский, Ципиканский) и в Восточном Саяне (Окинский, Ильчирский). Большинство прогибов располагается между выступами гетерогенного добайкальского фундамента, от которых они отделены зонами глубинных разломов. Вблизи этих выступов рифейские прогибы выполнены преимущественно отложениями терригенно-вулканогенных формаций. В удалении от выступов в выполнении прогибов начинают преобладать терригенные и карбонатные образования. Породы углеродсодержащих формаций развиты как в зонах добайкальской консолидации, так и (особенно широко) в области позднебайкальской — раннепалеозойской консолидации.

Золотоносность Саяно-Байкальского складчатого пояса характеризуется многообразием морфогенетических типов, которое обусловлено сложным полициклическим развитием региона. Главнейшие из этих типов представлены широкой гаммой кварцево-сульфидных минеральных ассоциаций гидротермальных и гидротермально-метаморфогенных жильных, прожилково-вкрапленных, штокверковых зон, скарновых залежей, золотоносных конгломератов и прожилково-вкрапленных кварцево-сульфидных зон, развитых в толщах, обогащенных углеродистым веществом.

Золотоносность при этом связана с различными металлогеническими эпохами.

На данной стадии изученности установлено, что основными эпохами формирования золоторудных месторождений юга Восточной Сибири были рифейская, раннепалеозойская и мезозойская. Исходным фактором, обусловившим формирование золоторудной минерализации геосинклинального типа, по всей вероятности, следует считать вулканическую деятельность в раннепротерозойских первичных геосинклинальных трогах (Байкало-Муйском, Окинском, Урикско-Ийском и др.). Для рассматриваемого же типа оруденения, связанного с черносланцевыми толщами, главными эпохами формирования золоторудных месторождений и проявлений явились позднебайкальский и раннекаледонский геотектонические циклы.

Как и в других регионах СССР [5, 6], среди углеродсодержащих образований Саяно-Байкальской складчатой области выделяются четыре формационных типа: терригенно-глинисто-углеродистые, кремнисто-углеродистые, карбонатно-углеродистые и вулканогенно-кремнисто-углеродистые формации. Они встречаются на различных стратиграфических уровнях.

Терригенно-глинисто-углеродистые формации нижнего протерозоя слагают крылья Тонодского и Нечерского антиклинориев на Патомском нагорье. Для разреза этих формаций характерно циклическое переслаивание метапесчаников кварцевого и полевошпат-кварцевого состава, метаалевролитов и метапелитов (углеродсодержащих хлорит-серицитовых сланцев). Среднее содержание органического углерода ($C_{орг}$) близко к 1%, но в отдельных литологических комплексах в пределах Тонодского выступа отмечались содержания до 13%. Подобные толщи обычно находятся в основании разреза прото-миогеосинклинального типа, и именно с ними могут быть связаны золоторудные месторождения.

В Западном Прибайкалье в отложениях нижнего протерозоя выделяется вулканогенно-кремнисто-углеродистая формация в объеме иликтинской свиты. В слагающих ее породах известны отдельные рудопроявления золота, связанные с кварцевыми жилами и сульфидными прожилково-вкрапленными зонами.

В Урикско-Ийском грабене, образовавшемся в период перикратонного опускания Сибирской платформы, углеродистые образования широко развиты в составе сублукской серии среднего протерозоя. Здесь выделяются две формации — терригенно-глинисто-углеродистая (далдарминская свита) и вулканогенно-кремнисто-углеродистая (урикская свита). Содержание $C_{орг}$ в породах этих формаций колеблется от 1 до 1,5%. Интерес представляют рудопроявления золота, приуроченные к отложениям далдарминской свиты.

Однако еще более широкое распространение углеродистые отложения получили в рифейских прогибах, на месте которых возникли синклинальные структуры: Бодайбинская на Патомском нагорье, Олокитская на Северо-Байкальском нагорье, Котерская и Витимканская в Восточном Прибайкалье, Окинская и Урикско-Ийская в Восточном Саяне.

Среди них наиболее хорошо изучен Бодайбинский синклинорий. Здесь в разрезе нами выделены [4] 23 литологических комплекса, сложенных породами, которые близки по условиям формирования и отличаются по составу от выше- и нижележащих отложений. В разрезе толщи закономерно повторяются пять ассоциаций, представленных соответственно кварцевыми, олигомиктовыми, полимиктовыми, карбонатными и кремнистыми породами. Минимальные содержания $C_{орг}$ (0,1—0,3%) отмечаются в полимиктовых и карбонатно-биогенно-хемогенных отложениях. В остальных содержания органического вещества (ОВ) достаточно высоки для отнесения их к углеродистым формациям. По объему выделенные нами литологические ассоциации соответствуют рангу углеродистой формации.

Ведущее положение в разрезе занимают породы терригенно-глинисто-углеродистой формации (олигомиктовый комплекс в нашем понимании), которые встречаются на разных уровнях разреза. Типовой набор формации составляют полевошпат-кварцевые метапесчаники, метаалевролиты и углеродистые филлиты.

Характерной особенностью является циклическое строение, свойственное толщам флишоидного и флишевого типов. Размерность циклов зависит от той роли, которую играют в их составе прослои псаммитов (в алевросланцевых комплексах это первые сантиметры, в песчано-алевролитовых — дециметры, в существенно псаммитовых — первые метры).

Вторая особенность формации — насыщенность осадочно-диагенетическими сульфидами и железисто-магнезиальными карбонатами, свидетельствующими о накоплении осадков в обстановке сероводородного заражения в прибрежном мелководье. Терригенно-глинисто-углеродистая формация является рудовмещающей для всех известных месторождений и рудопроявлений прожилково-вкрапленного и кварцево-жильного типов, что, по нашему мнению, связано с ранней осадочно-диагенетической металлогенической специализацией ее на золото.

Олигомиктовые комплексы по разрезу сменяются терригенно-карбонатными, образуя двучленные циклы. Два из них (шусманская и угаханская свиты) классифицируются как карбонатно-углеродистая формация и представлены флишеподобным переслаиванием углеродсодержащих известняков с различной терригенной примесью и карбонатных или некарбонатных углеродсодержащих метапелитов. Характерная особенность формации — присутствие осадочно-диагенетических сульфидов: пирротина в карбонатных разностях и пирита в углеродистых филлитах. Породы этой формации являются перекрывающими или подстилающими по отношению к известным золоторудным зонам прожилково-вкрапленного типа.

В верхней части разреза появляются своеобразные углеродисто-кремнистые отложения с наиболее высокими содержаниями $C_{орг}$ (до 13%, в среднем 3—4%). Содержание кремнезема в них достигает 95%. На диаграммах состава А. А. Предовского эти породы ложатся в поле силицитов и рассматриваются как биогенно-хемогенные образования типа фтанитов, которые формировались в более глубоководных условиях. Эти литологические комплексы классифицируются как кремнисто-углеродистая формация. Углеродистые фтаниты имеют повышенный кларк золота, но промышленных месторождений и крупных рудопроявлений не содержат, что можно объяснить неблагоприятным составом пород и высоким содержанием $C_{орг}$.

В Западном Прибайкалье в позднепротерозойское время происходило накопление довольно мощных терригенно-глинисто-углеродистых отложений, выделяемых в ранге формаций (качергатская свита). Это сравнительно монотонная толща чередующихся мелкозернистых песчаников, алевролитов, углеродисто-глинистых и глинистых сланцев с маломощными прослоями карбонатных пород. Углеродисто-терригенные породы преобладают в верхней части свиты, суммарная мощность их достигает 40% от общей мощности свиты. В отношении золотоносности свита слабо изучена, хотя признаки ее золотоносности очевидны.

Наибольшего разнообразия углеродсодержащие формации достигают в пределах Котерского синклинория, расположенного в эвгеосинклинальном поясе байкалид. Породы вулканогенно-кремнисто-углеродистой формации с содержанием $C_{орг}$ = 0,5—0,6% слагают нижнюю часть разреза котерской серии — уколкитскую свиту. В средней части разреза серии (няндонинская свита) выделяются три формации — вулканогенно-кремнисто-углеродистая, терригенно-глинисто-углеродистая и кремнисто-углеродистая. Несколько повышенной золотоносностью характеризуются лишь две последние, где содержание $C_{орг}$ составляет 1,8—6,2%. Верхняя часть разреза (таргузинская свита) соответствует карбонатно-углеродистой формации с содержанием в породах $C_{орг}$ 0,2—0,6%. Интересно

отметить, что концентрации $C_{орг}$ в ряде случаев здесь выше, чем в породах аналогичных формаций, которые присутствуют в миогеосинклинальном поясе байкалид (Бодайбинский синклинорий).

Нижнепалеозойские углеродистые формации наименее изучены и описаны в Джидинском районе, где они слагают одноименный синклинорий. Несмотря на проявления золота, прямая связь их с «черными» сланцами пока не установлена.

Таким образом, изучение углеродистых формаций Саяно-Байкальского складчатого пояса показывает, что они были характерны для всех этапов его геологической истории. При всей сложности структурно-тектонического плана широким распространением здесь пользуются типовые углеродистые формации — терригенно-глинисто-углеродистые, карбонатно-углеродистые, кремнисто-углеродистые и вулканогенно-кремнисто-(карбонатно)-углеродистые.

Накопление углеродсодержащих осадков происходило чаще всего в мелководных эпиконтинентальных бассейнах или в зоне шельфа. «Зрелый» состав осадков свидетельствует о спокойном тектоническом режиме. В составе органического вещества в настоящее время преобладает углерод (98—99%), а его структура меняется от аморфной до графитовой при малом содержании битумоидов.

Анализ размещения рудной и россыпной золотоносности позволяет установить ее приуроченность к углеродсодержащим формациям. Среди вышеназванных формаций максимальное количество рудопроявлений и месторождений связано с породами терригенно-глинисто-углеродистой формации. Однако и в данном случае оруденение размещается на локальных участках, где складывались особо благоприятные условия. Главнейшими из них были: а) повышенные первичные концентрации золота; б) наличие подготовленных для рудоотложения структур (зон смятия, рассланцевания и т. д.); в) наличие долгоживущего источника рудообразующих растворов (купола, магматические очаги); г) многоактность циркуляции рудообразующих растворов.

На данной стадии изучения золотоносности углеродистых формаций можно также констатировать, что структуры эвгеосинклинальных поясов, несмотря на разнообразие углеродсодержащих формаций, менее благоприятны для поисков золотого оруденения сульфидного прожилково-вкрапленного типа по сравнению со структурами миогеосинклинальных поясов.

Задачи дальнейшего изучения углеродистых формаций и формирования в них золотого оруденения можно разделить на две группы. К первой относятся различные аспекты исследования литологии углеродистых пород и условий образования в них осадочно-диагенетического и осадочно-вулканогенного золота. В этой связи важное значение приобретает выяснение распространения углеродистого вещества на различных стратиграфических уровнях, палеогеографических условий его отложения, природы исходного ОВ, а также его эволюции в естественных условиях в связи с геохимическими особенностями золота. Вторая группа охватывает исследования, связанные с процессами мобилизации и переотложения рудного материала.

ABSTRACT

CARBONACEOUS FORMATION IN THE PRECAMBRIAN AND LOWER PALEOZOIC OF THE SAYANO-BAIKALSKY MOUNTAIN-FOLD AREA, AND THEIR AURIFEROUS FEATURES

V. A. BARANOV, V. V. KOTKIN, V. V. LEVITSKY, P. M. KHRENOV

Carbonaceous formations are of wide occurrence within the Sayano-Baikalsky folded area and are recognized in the structures of Pre-Baikalsky consolidation, as well as in the Riphean troughs. Although this vast territory is of multiform structural setting, the carbonaceous formations are quite persistent in four main rock types: terrigenous-argillaceous-carbonaceous, calcarious carbonaceous, cherty-carbonaceous, volcanogenic-cherty-carbonaceous. The formations in the eugeosynclinal zone are mostly diversified in rock types; in the miogeosynclinal troughs the first two rock-types are dominant.

The C_{org} content in most formations averages 1—2%, and increases to 3% in the cherty-carbonaceous. Organic matter is represented by free carbon, which varies from amorphous state to graphite, dependent on the degree of metamorphism. The evidence available reveals the prevalent occurrence of auriferous ores and gold-bearing placers within the carbonaceous formations. However, commercial deposits are influenced by several concurrent factors. Besides the original ore-specification, of greatest significance is the presence of housing-structures for ore-deposition, and source solutions.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Арсеньев В. П., Баранов В. А., Коткин В. В.* и др. Проблема золотоносности углеродисто-терригенных пород докембрия и раннего палеозоя Саяно-Байкальской складчатой области.— Геол. и геофиз., 1975, № 6, с. 3—11.
2. *Буряк В. А.* Закономерности размещения и генезис золотого оруденения Байкало-Патомского нагорья: Автореф. дис. ... докт. геол.-минер. наук. Иркутск: Геол. ин-т АН СССР, 1973. 44 с.
3. *Буряк В. А., Лисий В. А., Попов И. П., Хренов П. М.* Золотое оруденение в древних толщах Саяно-Байкальской складчатой области— Разведка и охрана недр, 1974, № 2, с. 6—11.
4. *Коткин В. В.* Закономерности литологического контроля золотого оруденения в центральной части Ленского золотоносного района: Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. Иркутск: Геол. ин-т АН СССР, 1975. 22 с.
5. *Созинов Н. А., Сидоренко Св. А.* О формационных типах углеродистых сланцев докембрия и фанерозоя.— ДАН СССР, 1976, т. 227, № 3, с. 684—687.
6. *Созинов Н. А., Сидоренко Св. А.* Терригенно-углеродистые формации докембрия и фанерозоя.— В кн.: Терригенные породы раннего докембрия. Апатиты: Кольск. фил. АН СССР, 1977, с. 39—52.
7. *Хренов П. М.* Вулкано-плутонические пояса областей тектонической активизации Восточной Сибири: Автореф. дис. ... докт. геол.-минер. наук. Новосибирск: Ин-т геол. и геофиз. СО АН СССР, 1978. 44 с.

УДК 551.253

ДИНАМОМЕТАМОРФИЗМ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОРОДАХ ДОКЕМБРИЯ И ЗОЛОТО-СУЛЬФИДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

А. П. ШМОТОВ

В складчатых сооружениях, обрамляющих Сибирскую платформу, широким распространением пользуются докембрийские осадочно-метаморфические комплексы, в стратиграфических разрезах которых значительное место занимают пачки углеродсодержащих серых, темно-серых,

черных песчаников, сланцев и филлитов, зачастую характеризующихся повышенными кларками золота.

В сланцевых пачках некоторых свит (хомолхинская, аунакитская, вачская, ангарская и др.) содержание «углистого» вещества достигает 5%. В породах же, претерпевших динамометаморфизм и перекристаллизацию в разрывных зонах, количество его возрастает в 2 раза, а иногда и более. Слои, вмещающие «углистое» вещество, имеют различную мощность (несколько сантиметров, десятки и даже сотни метров), прослеживаются на десятки и сотни километров, занимают в свитах преимущественно нижние и средние отделы. Органическое вещество (ОВ) в осадочных толщах в процессе их погружения претерпевало изменение, особенно при метаморфизме, превращаясь в «углистое» вещество, графитоид и графит. Происходило совершенствование «углистого» вещества от неупорядоченных форм (зеленосланцевая фация) до трехмерного упорядоченного графита (амфиболитовая фация) [11].

Давно было замечено, что «углистое» вещество влияет на содержание рудного золота, что оно обладает сорбционными свойствами, способно концентрировать золото, поэтому породы, содержащие его, имеют большое геолого-геохимическое значение.

Исследования «углистого» вещества в процессе прогрессивного регионального метаморфизма в различных фациальных условиях проводились А. А. Глущенко и Е. Д. Иньшиным [4], В. В. Коткиным [7], Б. В. Петровым, В. А. Макрыгиной [9], А. Л. Александровым, В. В. Коткиным, С. И. Ивановым [1]. В данной статье излагаются представления о поведении «углистого» вещества при динамометаморфизме в зонах повышенных тектонических напряжений и его влиянии на золото-сульфидную минерализацию.

Докембрийские отложения Патомского нагорья подверглись региональному зональному метаморфизму от зеленосланцевой до амфиболитовой фации [3, 2]. В результате термодинамического воздействия на глинисто-углеродистое вещество по мере повышения температуры теряется органический углерод ($C_{орг}$) и «углистые» породы светлеют, обесцвечиваются.

В породах зеленосланцевой фации примесь глинисто-углеродистого материала, как показывает рентгеноструктурный анализ, представлена обычно точечными, тонкодисперсными [12] аморфными частичками, близкими к графиту, но отличающимися от него субмикроскопическими размерами и хаотически неупорядоченным расположением как в минералах (карбонат, кварц, серицит), так и в породах, где они образуют различные по насыщенности и форме скопления.

По мере возрастания температуры (эпидот-амфиболитовая фация) графитоидные частички в большей мере концентрируются в хлорите, гранате, мусковите. При детальном исследовании в слюде обнаруживаются повышенные значения п.п.п. за счет «углистого» вещества примерно в 2 раза против стандартного [9].

В более высокотемпературной фации — амфиболитовой — углеродсодержащие породы значительно осветляются, при этом одна часть «углистого» вещества перекристаллизовывается в четко выраженные чешуйки графита, которые развиваются в мусковите и биотите; другая часть в условиях значительных давлений и температур «выгорает» в процессе окислительной конденсации, при котором молекулы ОВ реагируют с флюидом и углерод переходит в состав газообразных продуктов (CO, CO_2 и т. д.).

Кроме регионального зонального метаморфизма, в докембрийских образованиях Патомского нагорья наблюдается локальный дислокационно-гидротермальный метаморфизм или динамометаморфизм [13]. При исследовании многочисленных рудных участков выясняется, что динамометаморфизм приурочен к локальным зонам развития «кливажной» складчатости и сопровождается образованием низкотемпературных «углистых» рудоносных метасоматитов [14], развивающихся по породам

зеленосланцевой фации регионального метаморфизма. Отличительной чертой «кливажной» складчатости является то, что она слабо (лишь иногда, на некоторых участках) наследует первичную слоистость осадочно-метаморфических пород и обычно сечет ее под разными углами. Перемещение материала при динамометаморфизме происходило вдоль плоскостей кливажа, создавая при этом в определенных благоприятных частях складок метасоматические рудные залежи. Складки разных размеров (до 10 км), преимущественно изоклинальные, сжатые, вытянутые, иногда опрокинутые, характеризуются повышенной мощностью в замковых частях.

Динамометаморфизм в складках проявлялся по-разному, обычно наиболее интенсивно в пачках осадочно-метаморфических пород, содержащих значительное количество глинисто-углеродистого материала, а также на пологих крыльях и в замковых частях. Породы, подвергшиеся динамометаморфизму, изменялись неравномерно — от частичной трансформации текстурно-структурных особенностей исходных сланцев и песчаников до полного метасоматического их преобразования. В результате возникали локальные залежи «углистых» рудоносных метасоматитов. Последние представляют собой тонкосланцеватые, черного цвета, с характерным графитовым блеском породы, часто с порфиробластами пирита, карбонатов, располагающихся согласно сланцеватости. Они являются вмещающими для вкрапленно-прожилковой, золото-сульфидной минерализации и «секреционных» кварцевых жил. В них четко выражены кливаж и птигматитовая складчатость. Основные минералы метасоматитов: серицит, хлорит, кварц, углеродисто-графитистое вещество, карбонаты (в различных процентных соотношениях). Концентрация углеродистого вещества в метасоматитах иногда достигает 30% и более, тогда как в исходных сланцах она не превышает 5%.

В периферических частях залежей или реликтов, располагающихся иногда среди рудных залежей, можно наблюдать частичное изменение исходных пород, заключающееся в перестройке структуры, перекристаллизации серицита, кварца, плагиоклаза по отдельным редким плоскостям кливажа. Углеродистое вещество при этом концентрируется также вдоль плоскостей смещения, образуя тонкие прерывистые пленки (рис. 1).

Изучение многочисленных обнажений и петрографические исследования показывают, что в местах интенсивного проявления кливажа исходные песчаники и особенно «углистые» сланцы под воздействием тектонических нагрузок испытывали ламинарное течение вдоль кливажных плоскостей, направление которого четко отображается линейной ориентировкой длинных осей перекристаллизованных и плотно упакованных пластинчатых минералов — серицита, волокон хлорита, «углистого» вещества, а также кварца и плагиоклаза, представленных таблитчатыми, вытянутыми и плотно прижатыми один к другому индивидами.

Одностороннее повышение напряжений в зонах разломов реализуется в перекристаллизации исходных минералов и образовании кристаллизационной сланцеватости. Различные по составу или крупности зерна метасоматитов «переслаиваются» между собой. Одни полосы преимущественно кварцевые, другие — серицитовые, третьи — состоят из «углистого» вещества. Невыдержанные по мощности и простиранию, они сливаются иногда в одну полосу или расщепляются на несколько, образуя неравномерно-полосчатую текстуру. Для рудных метасоматитов характерна порфиробластическая структура. Часто в плоскостях сланцеватости вследствие большой кристаллизационной способности развиваются крупные порфиробласты пирита (1—2, реже 5 см), сидерита (до 1 см) или чечевицеобразные скопления, состоящие в основном из кварца с хорошо развивающимися в нем новообразованными редкими кристаллами серицита, мусковита, хлорита. Иногда при сложных подвижках пластичное «углистое» вещество концентрируется в четко

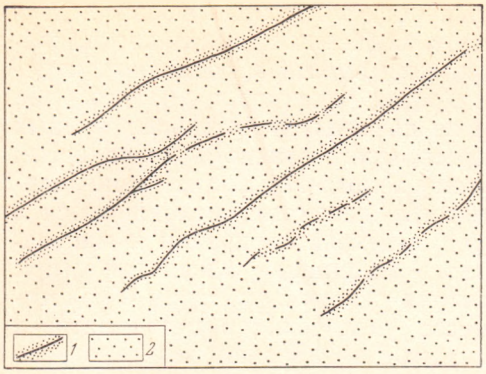


Рис. 1

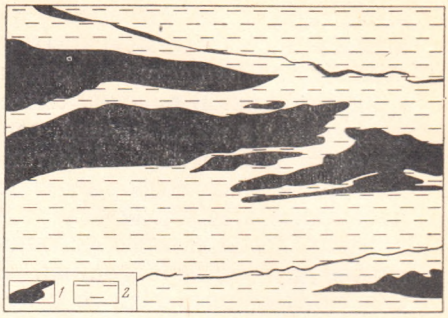


Рис 3

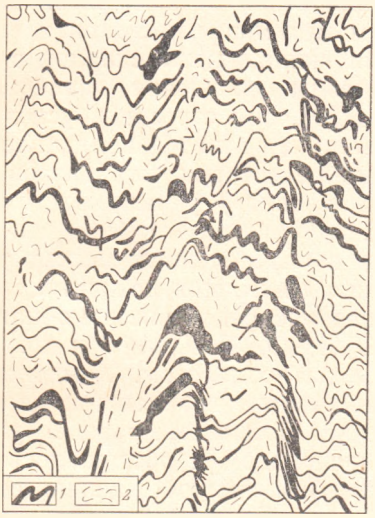


Рис. 2

Рис. 1. Алевролит, испытавший слабую деформацию (региональный метаморфизм, хлорит-серицитовая субфация). Валюхтинская свита, зарисовка шлифа, ×60

1 — «углистое» вещество сосредоточивается по тонким трещинам скалывания; *2* — основная ткань (кварц, плагиоклаз, серицит, хлорит, глинисто-углистые частички)

Рис. 2. Углисто-кварцевый метасоматит. Зарисовка шлифа, ×60

1 — микроскладки из «углистого» вещества; *2* — основная ткань (кварц, плагиоклаз, редкие чешуйки серицита)

Рис. 3. Углисто-кварцевый метасоматит. Зарисовка шлифа, ×60

1 — «углистое» вещество; *2* — кварц с редкими чешуйками серицита

выраженные складки различных размеров (рис. 2), что могло произойти только благодаря высокой подвижности органогенных флюидов. Закономерная перемежаемость разных по составу «прослоечек», линз, очевидно, вызвана дифференциацией вещества, перераспределением и перекристаллизацией его. В процессе ламинарного течения каждый минерал или группа близких по своим физико-химическим способностям минералов стремится во время перекристаллизации дать свои обособления — прерывистые полосы, линзы, стяжения, «жилы» (рис. 3).

Органическое вещество, рассеянное более или менее равномерно в виде серой тонкодисперсной точечной вкрапленности в условиях зеленосланцевой фации регионального метаморфизма, при динамометаморфизме также мобилизуется, концентрируется в маркирующие полосы, линзы, складки, нитевидные и прожилковидные скопления и другие структурные формы.

Из сопоставления результатов химических анализов видно, что при метасоматическом перераспределении материала нарушалось процентное соотношение исходных компонентов в породах. Создавались новые, более благоприятные условия для формирования золото-сульфидной минерализации. Углеродистое вещество при этом играло немаловажную роль, но при наличии необходимых качественных и количественных па-

раметров среды, в том числе самой углеродистой составляющей и других петрогенных и рудных компонентов, особенно кремнекислоты, железа, серы и др. Исследование содержания золота в различных измененных и слабо измененных разновидностях показывает, что обилие «углистого» вещества в породах еще не признак значительных рудных концентраций. В вачской свите, например, много глинисто-углеродистых примесей, но мало железа, серы, поэтому золото-сульфидная минерализация в ней убогая. Избыток «углистого» вещества, находящегося в тонкораспыленной форме, способствует перекристаллизации и минерализации. Углеродсодержащее вещество в ассоциации с железом (при прочих благоприятных условиях) является важным фактором в золото-сульфидной минерализации. В процессе увеличения в метасоматитах CO_2 последняя, реагируя с Fe, приводила к появлению значительного количества FeO, которое шло на образование порфиробласт железистых карбонатов, пирита.

Термодинамические условия образования рудных метасоматитов существенно отличались от условий возникновения метаморфизованных пород при зеленосланцевом региональном метаморфизме. При тангенциальном сжатии во время формирования «кливажных» складок в результате стрессовых явлений возникали зоны повышения давления и температуры. По данным Б. В. Петрова [9], при стрессе в условиях зеленосланцевой фации породы испытывали дополнительное давление в 2—3 кбар. Образования магнезиально-железистых карбонатов из метасоматитов рудных зон («оторочек давления») у метакристаллов пирита дают температуру 400—480° С [6].

В результате многократных подвижек в определенных местах рудных зон происходило разрушение первичных минералов исходных сланцев и песчаников, а также растворение, перераспределение и мобилизация различных соединений, особенно SiO_2, Fe_2O_3, FeO, MgO и др. Эти процессы сопровождались избирательным метасоматозом. Компоненты ОВ (кислород, водород, сера, битумоиды) также испытывали дифференциацию, миграцию и перераспределение. При этом твердое «углистое» вещество обеднялось водородом, кислородом и обогащалось углеродом, что приводило к образованию воды, высвобождению серы, проявлению перекиси водорода и газообразных окислов углерода. Дополнительный привнос в рудные флюиды воды, серы, газообразных продуктов приводил к изменению pH, концентрации и других физико-химических параметров, что способствовало или затрудняло осаждение отдельных элементов, в том числе и золота.

Петрографические исследования углеродсодержащих метасоматитов, известные параметры температуры и давления при их образовании [6] позволяют предполагать, что углеродистая составляющая была более совершенной в структурном отношении, чем аморфные частички (зеленосланцевая фация). Результаты рентгено- и термографических исследований графита [1] из метаморфических пород региона показывают, что трехмерноупорядоченные формы характерны для графита амфиболитовой фации (Y[1]$=0{,}8$—$0{,}9$). В породах зеленосланцевой фации встречаются слабо упорядоченные формы ($Y=0{,}2$—$0{,}5$). Разница величины Y в 0,3 в зеленосланцевой фации объясняется, по-видимому, тем, что графитоиды анализировались как из пород, претерпевших региональный (зеленосланцевый) метаморфизм (где $Y=0{,}2$), так и из пород, подвергшихся динамометаморфизму, где температура и давление были выше, а следовательно, величина Y может возрастать до 0,5.

Более высокая концентрация углеродистого вещества (высокотекучего компонента) в определенных местах метасоматитов (наравне с сери-

---

[1] Величина Y имеет статистический смысл, она показывает вероятность одновременной укладки соседних монослоев с образованием слоя элементарных ячеек (гексагональная разновидность графита).

цитом) при стрессовых явлениях усиливала пластичность пород, а вместе с тем обмен компонентами и элементами, что повлекло за собой увеличение интенсивности физико-химических процессов в среде: повышение окислительно-восстановительного потенциала, кислотности—щелочности, активности серы, кислорода, парциального давления H_2O и CO_2.

Растворы содержали значительное количество активных растворителей золота — кремния, кальция, калия, натрия, сульфата окиси железа, поставщиком которых явились широко развитые во вмещающих породах осадочные сульфиды. Углеродистое вещество в этих условиях играло роль одного из основных осадителей золота. Последнее адсорбировалось из раствора аморфным углеродом, который, по мнению Б. В. Ильина [5] и А. Э. Юровского [15], имеет громадное количество ненасыщенных связей, что определяет его химическую активность.

ABSTRACT

DYNAMOMETAMORPHISM IN CARBON-BEARING ROCKS OF THE PRECAMBRIAN, AND GOLD-SULPHIDE MINERALIZATION

A. P. SHMOTOV

Investigations revealed that the indigenous sands and shales in some parts of the folded structures underwent various degrees of decrepitation, crushing and recrystallization, resulting from multiple adjustment movements (cleavage, foliation). Further intensification of the deformation caused a regular separation and detachment of the variegated grains, and accumulation in certain places resulting from differential mechanical activities.

Carbon matter is in forms of gray disseminated pelitic spots, more or less uniformly dispersed in the indigenous rocks of the green schistous facies of regional metamorphism, under dynamometamorphism it is mobilized and concentrates (usually in association with sericite) in marked stripes, lenses, folds and variform structural traps.

The function of dynamometamorphism in the Precambrian sedimentary-metamorphic deposits in the crush-zones is not limited to structural-textural changes in the rocks; intensive metamorphic alterations occur, caused by high temperature — up to 460° C (Konovalov, 1974), which played a positive role in gold-sulphide mineralization. Solutions under such conditions contained active gold solvents — silicium, calcium, potassium, sodium, sulphates, ferrous oxides. In such environments carbon matter was one of the most decisive factors in gold-deposition.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Александров А. Л., Коткин В. В., Иванов С. И.* О природе органического вещества в метаморфических сланцах Бодайбинского района.— Геол. и геофиз., 1976, № 9, с. 135—138.
2. *Буряк В. А.* О влиянии процессов регионального метаморфизма на развитие золото-сульфидной минерализации в центральной части Ленского золотоносного района.— В кн.: Физико-химические условия магматизма и метасоматизма. М.: Наука, 1964, с. 184—191.
3. *Великославинский Д. А., Казаков А. Н., Соколов Ю. М.* Мамский комплекс Северо-Байкальского нагорья. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 225 с.
4. *Глущенко А. А., Иньшин Е. Д.* О составе органического вещества в породах участка Сухой Лог.— В кн.: Вопросы геологии и золотоносности Ленского района. Иркутск: Изд-во АН СССР, 1969, с. 85—91.
5. *Ильин Б. В.* Природа адсорбционных сил. М.; Л.: Гостоптехиздат, 1952. 188 с.
6. *Коновалов И. В.* Температурные условия образования золоторудных проявлений метаморфогенного типа в Ленском районе.— В кн.: Проблемы метаморфогенного рудообразования. Киев: Наук. думка, 1974, с. 198—199.

7. *Коткин В. В.* Закономерности металлогенического контроля золотого оруденения в центральной части Ленского золотоносного района: Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. Иркутск: Геол. ин-т АН СССР, 1975. 22 с.
8. *Московин В. И., Петров В. Г.* Рассеянное органическое вещество глинистых сланцев рифея юго-восточной части Енисейского кряжа.— Геол. и геофиз., 1975, № 11, с. 90—96.
9. *Петров Б. В., Макрыгина В. А.* Геохимия регионального метаморфизма и ультраметаморфизма. Новосибирск: Наука, 1975. 341 с.
10. *Петров В. Г.* Золото и органическое вещество в осадочно-метаморфических толщах докембрия Енисейского кряжа.— В кн.: Минералогия и геохимия рудных месторождений Сибири. Новосибирск: Наука, 1977, с. 21—34.
11. *Развозжаева Э. А.* Органическое вещество и летучие компоненты горных пород в процессе прогрессивного метаморфизма: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: фил. Ин-та геохим. АН СССР, 1973. 28 с.
12. *Сидоренко Св. А., Сидоренко А. В.* Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия. М.: Наука, 1975. 116 с.
13. *Шмотов А. П.* Тектонические деформации и сопряженные с ними гидротермально-метасоматические преобразования вмещающих пород.— ДАН СССР, 1974, т. 218, № 1, с. 178—181.
14. *Шмотов А. П.* Золотоносные метасоматиты в докембрии, Ленский район.— В кн.: Геология и тектонический режим и металлогения метаморфизма: Тез. докл. III Всесоюз. симпоз. по метаморфизму. Свердловск, 1977, с. 90—91.
15. *Юровский А. Э.* Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых. М.: Недра, 1968. 185 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ЛИТОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

О. В. Горбачев, Н. А. Созинов. Геохимическая типизация углеродистых формаций 5

Е. П. Акульшина, Ю. П. Казанский, В. Г. Петров, Г. М. Писарева, С. В. Сараев. Углеродистые отложения верхнего докембрия Енисейского кряжа, их литолого-геохимическая характеристика и условия формирования 11

Я. Г. Аухатов. Особенности накопления органического вещества в условиях некомпенсированного прогибания и полезные ископаемые 16

Г. С. Рипп, М. Ш. Кавиладзе, Ю. Н. Каперская. Некоторые черты геохимии сульфидов в черносланцевых толщах Саяно-Байкальской горной области 20

В. Н. Долженко. Содержание благородных металлов в древних углеродистых отложениях Северного Тянь-Шаня 26

О. В. Горбачев. Барий и стронций в породах углеродистых формаций . . . 30

В. Т. Сафронов. О содержаниях малых и редких элементов в углеродсодержащих высокоглиноземистых породах докембрия 37

С. Т. Зелизна, М. Ю. Федущак, Л. С. Мончак, Н. И. Атаманюк. Геохимия черных сланцев венда юго-западного склона Восточно-Европейской платформы . . . 46

Л. Г. Марченко. Природа углеродистого вещества в черносланцевых толщах Казахстана 55

К. Е. Калмурзаев, Л. А. Детыненко. О корреляционных связях химических элементов в породах черных сланцев 62

И. П. Сергеев. Зона окисления углеродистых сланцев — возможный источник металлов для гипергенного рудообразования 68

А. С. Аверина, Н. П. Ермолаев. Перераспределение рудных микроэлементов между минеральной и органической фазами углеродисто-кремнистых сланцев в процессах регрессивного метаморфизма 72

И. И. Аммосов, Н. П. Гречишников. Прогноз максимальных палеотемператур преобразования органических и минеральных веществ в недрах 78

Н. П. Ермолаев. Факторы мобилизации и перераспределения рудных микроэлементов в углеродисто-кремнистых сланцах венда — нижнего палеозоя 82

Г. П. Бондаренко, В. В. Ермилов, Г. О. Нечипоренко. Роль гуминовых кислот в процессе накопления меди в морских осадках 89

Е. А. Пашкова. Влияние низкомолекулярной органической кислоты (лимонной) на поведение меди в морской воде 101

Л. А. Матвеева. Экспериментальные данные о влиянии природных органических соединений на миграционные свойства и формы осаждения алюминия из растворов 106

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МЕТАМОРФИЗОВАННОГО УГЛЕРОДИСТОГО ВЕЩЕСТВА

И. Б. Волкова, М. В. Богданова. Рассеянное органическое вещество древних черносланцевых толщ и методика его изучения 115

А. М. Урманова, В. А. Успенский. Возможности термического анализа как средства диагностики и выявления особенностей строения природных углеродистых образований 121

И. Д. Рябов, Л. В. Бершов, И. Г. Ганеев. Предварительные результаты исследования битумов методом ЭПР 118

К. Р. Утсал. Об эффективности применения дифрактометрии и ЭВМ для исследования горючих сланцев 132

В. Е. Закруткин. О влиянии метаморфизма на формы нахождения и физические свойства углеродистого вещества в осадочно-метаморфических породах Украинского щита 137

И. Ф. Юсупова. Органическое вещество прибалтийских граптолитовых сланцев . 141

А. И. Конюхов. Условия формирования морских углеродистых отложений в различные геологические эпохи 146

РУДОНОСНОСТЬ УГЛЕРОДИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

В. М. Попов, М. К. Сартбаев, Т. В. Попова. Роль органического вещества в образовании стратиформных месторождений цветных металлов в отложениях докембрия и нижнего палеозоя 154

В. А. Буряк. Генетические типы месторождений в углеродистых толщах . . . 162

Ф. Р. Апельцин. Промежуточные вольфрамоносные формации докембрия . . . 167

Д. Н. Алексеев. Рудоносные углеродсодержащие формации Забайкалья и Прибайкалья 172

У. А. Асаналиев, И. Д. Турдукеев, В. Ф. Ким, Э. Х. Фриев. Стратиформные месторождения цветных и редких металлов в углеродистых отложениях Тянь-Шаня . 181

Т. Г. Мулдагалиев, Х. И. Мурсалимов, В. С. Розенков, К. С. Сейдахметов. Углистые породы Текелийской рудной зоны и их рудоносность 186

Н. А. Юшко, А. А. Кременецкий. Фтор-редкометальное оруденение в углисто-глинисто-карбонатных породах 193

Н. И. Юдин. Рассеянное органическое вещество в фосфоритах 198

Г. Н. Бровков, А. Е. Мирошников, Н. А. Охапкин, В. Г. Прохоров. Стратиформные сульфидные месторождения черносланцевых толщ и условия их образования . 204

В. А. Шумлянский. Гидротермально-осадочное оруденение в углеродисто-кремнистой формации Кызылкумов 211

Л. В. Ли, В. М. Даценко, Ю. П. Бовин, А. П. Лопатин. Углеродистое вещество и золото в черных сланцах Енисейского кряжа 214

В. М. Даценко, В. Г. Прохоров. Сульфидные конкреции протерозойских отложений Енисейского кряжа и их роль в рудогенезе 221

Л. Г. Марченко, В. А. Нарсеев, А. И. Ершов. Особенности локализации вулканогенно-гидротермальных проявлений золота в углеродистых толщах Казахстана . 228

А. А. Стороженко, И. К. Стороженко. Влияние литологических особенностей углеродистых терригенных толщ на локализацию золотого оруденения 235

В. А. Баранов, В. В. Коткин, В. В. Левицкий, П. М. Хренов. Углеродистые формации докембрия и нижнего палеозоя Саяно-Байкальской складчатой области и их золотоносность 238

А. П. Шмотов. Динамометаморфизм в углеродсодержащих породах докембрия и золото-сульфидная минерализация 242

CONTENTS

LITHOLOGY, GEOCHEMISTRY AND MODE OF FORMATION OF CARBONACEOUS ROCK DEPOSITS

O. V. Gorbachev, N. A. Sozinov. Geochemical Typification of Carbonaceous Formations 5

E. P. Akulshina, U. P. Kazansky, V. G. Petrov, G. M. Pisareva, S. V. Sarayev. Carbonaceous Deposits in the Upper Precambrian of the Yenisei Ridge; their Litho-Geochemical Characteristics and Mode of Formation 11

Y. G. Aukhatov. Specific Features of Organic Matter Accumulation in Uncompensatory Depression Areas, and Mineral Resources 16

G. S. Ripp, M. Sh. Kaviladze, U. N. Kaperskaya. Some Features of Sulphide Geochemistry of the Black Schistous Deposits in the Sayano-Baikalsky Mountain Structure 20

V. N. Dolzhenko. Precious Metal Content in Ancient Carbonaceous Formations of North Tien Shan 26

O. V. Gorbachev. Barium and Strontium in Carbonaceous Formations 30

V. T. Safronov. The Content of Minor and Rare Elements in Carbon-bearing Highly-Aluminous Rocks of Precambrian 37

S. T. Zelizna, M. U. Feduschak, L. S. Monchak, N. I. Atamanyuk. Geochemistry of the Black Shales of the Vendan in the South-Western Slope of the East European Platform 46

L. G. Marchenko. Nature of Carbon Matter in the Black Shale Deposits of Kazakhstan 55

K. E. Kalmurzayev, L. A. Detinenko. On the Correlative Conjunctions of Chemical Elements in Black Shale Rocks 62

I. P. Sergeyev. Oxidation Zone in Carbonaceous Schists — Probable Source of Hypergenic Metal-Deposition 68

A. S. Averina, N. P. Yermolayev. Redistribution of Ore Trace Elements Between the Mineral and Organic Phases in Carbonaceous Cherty Schists during Regressive Metamorphism 72

I. I. Ammosov, N. P. Grechishnikov. Forecast of Maximal-Paleotemperature of Organic and Mineral Substance Transformation in the Earth's Interior 78

N. P. Yermolayev. Factors of Ore Trace Elements Mobilization and Redistribution in Carbonaceous Cherty Schists of the Vendan-Early Paleozoic 82

G. P. Bondarenko, V. V. Yermilov, G. O. Nechiporenko. The Role of Humic Acids on Copper Accumulation in Marine Sediments 89

E. A. Pashkova. The Influence of Low-Molecular Organic Acid (Lemon Acid) on the Behaviour of Copper in Sea Waters 101

L. A. Matveyeva. Experimental Data on the Influence of Natural Organic Compounds on the Migration and Forms of Solution-Precipitation of Aluminium 106

METHODS EMPLOYED FOR THE STUDIES OF METAMORPHOSED CARBON MATTER

I. B. Volkova, M. V. Bogdanova. Dispersed Organic Matter in Ancient Black Schistous Deposits, and the Methods Involved in their Study 115

A. M. Urmanova, V. A. Uspensky. Thermal Analysis as a Means for Diagnostics and Establishing of Specific Features of Natural Carbonaceous Formations 121

I. D. Ryabov, L. V. Bershov, I. G. Ganeev. Preliminary Results of Bitumen Investigations by EPR Techniques 128

K. R. Utsal. On the Efficiency of X-ray Diffraction and Electro-Computing Techniques in Complex Investigations of Oil Shales and Carbonaceous Environmental Rocks 132

V. E. Zakrutkin. On the Influence of Metamorphism on the Forms and Physical Properties of Carbon Matter in Sedimentary-Metamorphic Rocks of the Ukrainian Shield 137

I. F. Yusupova. The Organic Matter of the Graptolitic Shales by Baltic 141

A. I. Konjukhov. The Conditions of the Carbonaceous Deposits Formation during Various Geological Periodes 146

METALLIFEROUS CHARACHTERISTICS OF CARBONACEOUS FORMATIONS

V. M. Popov, M. K. Sartbayev, T. V. Popova. The Role of Organic Matter in the Formation of Stratiform Non-Ferrous Metal Deposits in Precambrian and Lower Paleozoic Rock-Series 154

V. A. Buryak. Genetic Types of Ore-Deposits in Carbonaceous Formations . . . 162

F. R. Apeltsin. Wolfram-bearing Intraformations in the Precambrian 167

D. N. Alekseyev. Metalliferous Carbon-bearing Formations of Zabaikalye and Prebaikalye 172

U. A. Asanaliyev, I. D. Turdukeyev, V. F. Kim, E. Kh. Friyev. Non-Ferrous and Rare-Metal Stratiform Deposits in the Carbonaceous Rock-Series of Tien Shan . . . 181

T. G. Muldagaliyev, Kh. I. Mursalimov, V. S. Rozenkov, K. S. Seydakhmetov. Carbon-bearing Rocks of the Tekelyisky Ore-Zone and their Metalliferous Products 186

N. A. Yushko, A. A. Kremenetsky. Fluorine-Rare-Metal Mineralization in Carbon-bearing Argillous-Calcarious Rocks 193

N. I. Yudin. Dispersed Organic Matter in Phosphorites 198

G. N. Brovkov, A. E. Miroshnikov, N. A. Okhapkin, V. G. Prokhorov. Stratiform Sulphide Deposits in Black Shale Rock Series, and their Mode of Formation . . 204

V. A. Shumlyansky. Hydrothermal-Sedimentary Metallization in the Carbonaceous Cherty Formation in the Kizilkums 211

L. V. Lie, V. M. Datsenko, U. P. Bovin, A. P. Lopatin. Carbon Matter and Gold Occurrence in the Black Schists of the Yenisei Ridge 214

V. M. Datsenko, V. G. Prokhorov. Sulphide Concretions in the Proterozoic Formation of the Yenisei Ridge, and their Role in Ore-Genesis 221

L. G. Marchenko, V. A. Narseyev, A. I. Yershov. Specific Features of Localization of Volcanogenic-Hydrothermal Gold Mineralization in the Carbonaceous Deposits of Kazakhstan 228

A. A. Storozhenko, I. K. Storozhenko. Influence of Lithological Factors on the Localization of Gold Mineralization in Carbonaceous-Terrigenic Deposits 235

V. A. Baranov, V. V. Kotkin, V. V. Levitsky, P. M. Khrenov. Carbonaceous Formations in the Precambrian and Lower Paleozoic of the Sayano-Baikalsky Mountain-fold Area, and their Auriferous Features 238

A. P. Shmotov. Dynamometamorphism in Carbon-bearing Rocks of the Precambrian, and Gold-Sulphide Mineralization 242

УДК 550.42

Горбачев О. В., Созинов Н. А. **Геохимическая типизация углеродистых формаций.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

На основе литературных данных и с использованием векторных диаграмм коэффициентов корреляции, а также ряда индикаторных групп (элементы триады, K, B, Sr — Ba) и коэффициента кластофильности прослежено распределение корреляционных групп химических элементов в основных типах углеродистых формаций (шесть различных по набору пород типов углеродистых толщ).

Предлагаемая форма интерпретации геохимических данных позволяет типизировать углеродистые отложения, формационная природа которых по тем или иным причинам недостаточно ясна и которая при известных условиях может быть использована при изучении метаморфизованных углеродсодержащих отложений докембрия.

Ил. 1, библиогр. 11 назв.

УДК 552.5(571.5)+551.732+550.4

Акульшина Е. П., Казанский Ю. П., Петров В. Г., Писарева Г. М., Сараев С. В. **Углеродистые отложения верхнего докембрия Енисейского кряжа, их литолого-геохимическая характеристика и условия формирования.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Дана петрографическая и геохимическая характеристика углеродистых и углеродсодержащих отложений разреза верхнего докембрия Енисейского кряжа. Показано, что накопление их происходило преимущественно в прибрежных, мелководных условиях. Определена формационная принадлежность изученных отложений: терригенно-глинисто-углеродистая, карбонатно-углеродистая, вулканогенно-карбонатно-углеродистая и вулканогенно-углеродистая формации.

Табл. 2, библиогр. 3 назв.

УДК 661.7 : 551.242.7 : 553

Аухатов Я. Г. Особенности накопления органического вещества в условиях некомпенсированного прогибания и полезные ископаемые.— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Рассмотрены особенности накопления органического вещества в некомпенсированных областях опускания. Некомпенсированные области опускания выделены в соответствии с тектоническим режимом (геосинклинальный, платформенный, орогенный, активизационный), с типом бассейна (открытый, закрытый). Сложение этих факторов во многом предопределило обстановку формирования органического вещества и комплекс полезных ископаемых, с ним связанных.

Табл. 1, библиогр. 11 назв.

УДК 550.42

Рипп Г. С., Кавиладзе М. Ш., Каперская Ю. Н. **Некоторые черты геохимии сульфидов в черносланцевых толщах Саяно-Байкальской горной области.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Рассматриваются геохимические характеристики пирита углеродистых толщ комплексов складчатого обрамления юга Сибирской платформы. Приведены данные о содержании и распределении элементов-примесей и об изотопном составе серы. Путем сравнения геохимических характеристик пиритов углеродистых пород и приуроченных к этим породам залежей колчеданных свинцово-цинковых руд и золоторудной минерализации оценивается наличие генетической связи между ними.

Табл. 6, библиогр. 7 назв.

УДК 550.422 : 553.411(235.216)

Долженко В. Н. **Содержание благородных металлов в древних углеродистых отложениях Северного Тянь-Шаня.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

С помощью нейтронно-активационного и частично спектрохимического методов изучено распределение золота и сопутствующих ему элементов (Cu, Pb, Zn, Mo, As, Sb) в углеродистых образованиях, входящих в состав трех различных по составу и возрасту формаций— кембрийской осадочно-вулканогенной, верхнерифейской осадочно-вулканогенной, верхнерифейской карбонатно-терригенной и среднерифейского метаморфического комплекса. В целом повышенные содержания золота присутствуют в породах первых двух формаций. В еще большем количестве оно находится в сульфидах железа. Крайне неравномерной и пониженной концентрацией благородных металлов характеризуются углеродистые образования метаморфического комплекса и особенно их слюдистые разновидности, гнейсы и мраморы, что свидетельствует о перераспределении и возможном выносе их из первичных пород под воздействием метаморфизма.

Названные выше осадочные формации различаются между собой по содержанию других рудных элементов (As, Sb, Zn, Pb, Cu, Bi), что в основном обусловлено обстановками седиментогенеза и источником питания рудного вещества.

Библиогр. 13 назв.

УДК 550.42;553,9

Горбачев О. В. **Барий и стронций в породах углеродистых формаций.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Рассмотрено поведение бария и стронция в углеродистых отложениях различных формаций. Показано, что барий и стронций являются важными типоморфными элементами такой сложной геохимической системы, как углеродсодержащие осадочные породы, а их соотношения (уровень концентраций, взаимная корреляция, связь с $C_{орг}$) могут служить индикаторами фациальных условий формирования этой системы.

Табл. 1, ил. 2, библиогр. 30 назв.

УДК 550.42 : 546 : 552.42 : 552.16(551.71/72)

Сафронов В. Т. **О содержаниях малых и редких элементов в углеродсодержащих высокоглиноземистых породах докембрия.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

В последние годы доказано, что в докембрийских разрезах преобладают первично-осадочные породы, среди которых заметную роль играют высокоглиноземистые отложения. Довольно часто эти породы содержат углеродистое органическое вещество или графит. Для каждой свиты высокоглиноземистых пород характерен специфический спектр элементов (так, например, для свиты кейв — Zr и р.з.э.; для свиты хизовара — Co, Ge и т. д.). Анализ содержаний малых и редких элементов в высокоглиноземистых породах показывает, что они являются производными каолиновых и каолин-бокситовых кор выветривания, развитых как на основных, так и на кислых и щелочных магматических породах. Таким образом, каждый химический элемент вел себя своеобразно в процессах седиментогенеза, поэтому его можно использовать для реконструкции определенных палеогеографических, палеоклиматических и других условий седиментации или первичного состава осадков.

Табл. 1, библиогр. 23 назв.

УДК 550.4 : 552.578.3(47—13/15)

Зелизна С. Т., Федущак М. Ю., Мончак Л. С., Атаманюк Н. И. **Геохимия черных сланцев венда юго-западного склона Восточно-Европейской платформы.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Верхнепротерозойские черные сланцы юго-западного погружения Восточно-Европейской платформы, выделяемые в качестве миньковецкого горизонта, характеризуются каолинито-гидрослюдистым составом, повышенным содержанием органического вещества и наличием горизонтов фосфоритовых конкреций. Элементы-примеси в аргиллитах и фосфоритах представлены ассоциацией молибден — свинец — цинк — медь. Доля извлекаемого органическими растворителями из аргиллитов и фосфоритов вещества составляет в среднем 10%, отношение кислых битумоидов к нейтральным — 4,8—5,2, а свободного битумоида к связанному — 0,8—0,85. Органическое вещество играло активную роль в концентрации элементов и формировании фосфоритовой и сульфидной минерализации.

Табл. 2, ил. 7, библиогр. 25 назв.

УДК 549.8 02 : 53+548.734.3

Марченко Л. Г. **Природа углеродистого вещества в черносланцевых толщах Казахстана.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Углеродистое вещество тесно связано с рудами различного генезиса, залегающими в углеродистых (черносланцевых) толщах Казахстана. Детально рассмотрена природа углеродистого материала на нескольких золоторудных месторождениях вулканогенно-гидротермального генезиса. Описан шунгит, его парагенезис с рудными минералами и определена роль углеродистого вещества в рудном процессе. Скопления шунгита в определенных зонах рудных объектов рассматриваются в качестве поискового критерия.

Табл. 2, ил. 3, библиогр. 13 назв.

УДК 550.442(575.2)

Калмурзаев К. Е., Детыненко Л. А. **О корреляционных связях химических элементов в породах черных сланцев.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

На основании детального химического анализа различных типов черных сланцев установлено, что распределение основных химических элементов в отдельных разновидностях пород согласуется одновременно с нормальным и логнормальным законами. По всему металлоносному горизонту в целом преобладает логнормальный закон распределения. Сделана попытка объяснить геологическую сущность этих законов.

Между породообразующими компонентами, ведущими металлами и их сорбентами установлены тесные корреляционные связи, вплоть до образования высокой статистической зависимости (от 0,5 до 0,9), что свидетельствует о едином осадочном процессе при формировании изучаемых отложений. В отдельных типах пород корреляционные связи нарушены вследствие метагенетических преобразований.

Табл. 4.

УДК 550.42 : 552.578.3

Сергеев И. П. **Зона окисления углеродистых сланцев — возможный источник металлов для гипергенного рудообразования.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Углеродистые сланцы силурийского возраста, залегающие среди дислоцированных и метаморфизованных силурийских отложений и резко обогащенные органическим веществом и пиритом, а также молибденом, цезием, медью, хромом, иттрием, цинком, свинцом и ниобием, в раннепермскую эпоху подверглись интенсивному гипергенезу. Из верхней части мощной зоны окисления (первой геохимической зоны), достигающей глубины 1000 м, происходит интенсивный вынос меди, кобальта, никеля, молибдена, серебра и других металлов. Во второй геохимической зоне (частичного окисления и цементации), характеризуемой переходом от окисленных пород к неокисленным или частым их переслаиванием, вблизи зон окисления или на некотором расстоянии от них (в основном в породах, вмещающих углеродистые сланцы), на восстановительном и кислотно-щелочных геохимических барьерах возникают локальные концентрации молибдена, серебра, меди, кобальта, никеля. При разрушении больших объемов углеродистых сланцев возможно накопление вышеуказанных металлов в промышленных концентрациях.

Табл. 1.

УДК 550.4 : 546.79 : 552.4

Аверина А. С., Ермолаев Н. П. **Перераспределение рудных микроэлементов между минеральной и органической фазами углеродисто-кремнистых сланцев в процессах регрессивного метаморфизма.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Анализируется вынос рудной микропримеси из углеродисто-кремнистых сланцев при их регрессивном метаморфизме. Промежуточной ступенью такого процесса является концентрирование рудных микроэлементов в органическом веществе с освобождением из него в ре-

зультате окисления битумов либо вследствие десорбции при воздействии на битумы водноуглекислых растворов метаморфогенного или иного происхождения.
Ил. 4, библиогр. 6 назв.

УДК 550.361 : 552.57+552.12 : 551.14

Аммосов И. И., Гречишников Н. П. **Прогноз максимальных палеотемператур преобразования органических и минеральных веществ в недрах.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Изложена методика составления и представлены фактические материалы, положенные в основу палеотемпературной шкалы, для интервала температур от 70 до 190° С. Использовались непосредственные замеры современной температуры и показателя отражения витринита. Рассмотрены принципиальные возможности оценки палеотемператур преобразования органических и минеральных веществ кембрийских отложений по показателю отражения твердых включений нефтяного ряда.
Табл. 3, ил. 1.

УДК 550.4 : 668.4 : 552.4

Ермолаев Н. П. **Факторы мобилизации и перераспределения рудных микроэлементов в углеродисто-кремнистых сланцах венда — нижнего палеозоя.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Анализируется воздействие теплового фронта гранитных интрузий и флюидов зон глубинных нарушений на углеродистое вещество сланцев и рассеянные в них микроэлементы. Оцениваются масштабы перераспределения микроэлементов в углеродисто-кремнистых сланцах.
Табл. 2, ил. 4, библиогр. 15 назв.

УДК 551.311.231

Бондаренко Г. П., Ермилов В. В., Нечипоренко Г. О. **Роль гуминовых кислот в процессе накопления меди в морских осадках.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Установлено, что в морской воде, насыщенной карбонатами, гуминовые кислоты оказывают стабилизирующее действие как на карбонатную систему, так и на медь, задерживая осаждение.

Показано, что характер минералообразования в сложных минеральных системах зависит не только от значений растворимости образующихся соединений, но и от кинетики осаждения элементов, на которую влияет присутствие комплексообразующих гуминовых кислот. Кинетика осаждения определяет и состав формирующегося минерала. Исследования на растровом электронном микроскопе показали, что гуминовые кислоты принимают активное и непосредственное участие в образовании карбонатных осадков.
Табл. 2, ил. 11, библиогр. 16 назв.

УДК 551.311.231

Пашкова Е. А. **Влияние низкомолекулярной органической кислоты (лимонной) на поведение меди в морской воде.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Излагаются результаты экспериментального исследования процессов осаждения и соосаждения меди в морской воде с повышенной карбонатностью. Приводятся данные по осаждению меди как в присутствии сильного органического комплексообразователя — лимонной кислоты, так и в ее отсутствие. Установлено, что лимонная кислота препятствует осаждению меди и соосаждению ее с образующимся карбонатом кальция, задерживает кристаллизацию атакамита и способствует сохранению малоустойчивого моногидрокальцита.
Табл. 3, ил. 3, библиогр. 6 назв.

УДК 551.311.231

Матвеева Л. А. **Экспериментальные данные о влиянии природных органических соединений на миграционные свойства и формы осаждения алюминия из растворов.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

В работе приведены результаты экспериментального изучения растворимости и кинетики осаждения алюминия из растворов в присутствии широко распространенной в почвах щавелевой кислоты и гумусовых кислот, выделенных из красноземов Западной Грузии (горизонт A_1), в разных по физико-химическим параметрам средах. Установлено, что вышеназванные органические соединения гумусовой природы препятствуют кристаллизации минералов тригидроокиси алюминия в отличие от щавелевой кислоты. С увеличением степени разбавления и относительного содержания фульвокислот в растворах, как и в случае с щавелевой кислотой, растворимость алюмофульватных и алюмооксалатных возрастает до нескольких миллиграммов на литр, что может приводить к перераспределению алюминия в корах выветривания, почвах и осадочных образованиях на дне заболачиваемых водоемов.
Табл. 1, ил. 3, библиогр. 26 назв.

УДК 550.42

Волкова И. Б., Богданова М. В. **Рассеянное органическое вещество древних черносланцевых толщ и методика его изучения.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Методами углепетрографического и углехимического изучения нерастворимой части рассеянного органического вещества с использованием изотопного, термического, рентгеноструктурного анализов и сканирующей электронной микроскопии показано биогенное первично-осадочное происхождение углеродистого вещества и изучена степень его преобразованности. Впервые описаны остатки водорослей в штуфовых аншлифах в шунгитсодержащих породах Карелии и сланцах Кольского полуострова. Степень метаморфической преобразованности органического вещества черных сланцев определена в соответствии со шкалой, разработанной для гумусовых углей.
Табл. 1, ил. 1, библиогр. 6 назв.

УДК 552.578.3.084 : 543.226

Урманова А. М., Успенский В. А. **Возможности термического анализа как средства диагностики и выявления особенностей строения природных углеродистых образований.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

В статье предлагается универсальная методика проведения термического анализа природных углеродистых образований на дериватографе фирмы «МОМ». Применение данной методики позволило выявить термические диагностические признаки углеродистых образований, которые были использованы для исследования кинетики процессов деструкции этих объектов, получить термические параметры, на основании которых были сгруппированы в единый ряд измененные в различной степени углеродистые образования месторождений и охарактеризованы свойства воздействовавших на них природных растворов.

Ил. 7, библиогр. 7 назв.

УДК 553.065 : 553.26

Рябов И. Д., Бершов Л. В., Ганеев И. Г. **Предварительные результаты исследования битумов методом ЭПР.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на частотах 9,5 ГГц (X-диапазон) и 35 ГГц (Q-диапазон) в широком интервале температур — от —196° С (кипение жидкого азота) до 600° С — исследован битум девонского возраста без предварительной химической обработки. В спектрах ЭПР идентифицированы: органический свободный радикал с $g=2{,}0028$ и ванадильный комплекс, для которого рассчитаны константы спин-гамильтониана во втором порядке теории возмущений: $g=1{,}9615+0{,}0003$; $g=1{,}9828+0{,}0005$; $A=172{,}7+0{,}2$ гс. Термические исследования битумоида выявили различия в поведении ванадила и органического радикала, проявляющиеся в спектрах ЭПР. Сопоставление полученных результатов с литературными данными позволило отнести исследованный ванадил к комплексу с кислородными лигандами. Предложена новая методика изучения методом ЭПР комплексов переходных металлов с природным органическим веществом.

Ил. 2, библиогр. 10 назв.

УДК 553.1 : 543.422.8

Утсал К. Р. **Об эффективности применения дифрактометрии и ЭВМ для исследования горючих сланцев.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М: Наука, 1981.

Автор рекомендует при проведении количественного фазового рентгеноструктурного анализа горючих сланцев определять количество органического вещества (ОВ) по характеру диффузного максимума на дифрактограмме. Последующая математическая обработка данных рентгеновского исследования на ЭВМ позволяет быстро определить не только минеральный, но и химический состав сланцев, количество ОВ и важные технические свойства (теплотворную способность, выход смолы, плотность, зольность). Данные о составе сланцев используются для предсказания количества основных химических компонентов в золах. Предлагаемая методика значительно повышает эффективность лабораторного исследования горючих сланцев.

Табл. 1, ил. 3, библиогр. 13 назв.

УДК 549.212

Закруткин В. Е. **О влиянии метаморфизма на формы нахождения и физические свойства углеродистого вещества в осадочно-метаморфических породах Украинского щита.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Описаны возможности использования отражательной способности и микротвердости графита для определения степени метаморфизма графитсодержащих толщ. Измерения, проведенные на больших сериях аншлифов, показали, что графит каждой из изученных фаций метаморфизма характеризуется вполне определенными значениями этих параметров. Как показатели метаморфизма отражательная способность и микротвердость имеют очевидные преимущества перед другими используемыми в настоящее время параметрами, что связано с простотой применяемой аппаратуры и большой производительностью методов.

Табл. 1, ил. 2, библиогр. 6 назв.

УДК 550.4 : 547.9(474)

Юсупова И. Ф. **Органическое вещество прибалтийских граптолитовых сланцев.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Микроскопическое изучение граптолитовых (диктионемовых) сланцев позволило установить, что основная часть керогена представлена бесструктурным органическим веществом (коллоальгинитом), в меньшей степени — форменными микрокомпонентами зоогенной природы. Химико-битуминологические данные свидетельствуют о незначительной степени преобразованности органического вещества этих пород. Описаны сульфидные проявления в диктионемовых сланцах.

Ил. 1, библиогр. 12 назв.

УДК 552.57 : 551.352

Конюхов А. И. **Условия формирования морских углеродистых отложений в различные геологические эпохи.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Описаны обстановки накопления отложений, обогащенных органическим углеродом, на пассивных окраинах материков, в сложнопостроенных зонах перехода от континента к океану и в эпиконтинентальных морских бассейнах. Показано, что широкое распространение углеродистые осадки получают на приливно-отливных равнинах, формирующихся в пределах окраин пенепленизированных кратонов. В умеренных и тропических широтах — это арконовое (гумусовое) ОВ, концентрирующееся главным образом в терригенных образованиях, в аридных — алиновое (сапропелевое) ОВ, приуроченное к полосе развития карбонатных отложений. Важнейшее значение имеют зоны регионального апвеллинга, где в составе кремнисто-терригенных и карбонатно-кремнисто-терригенных илов создаются высокие концентрации алинового (амикагинового) материала. Приводятся свидетельства существования аналогичных обстановок в различные эпохи геологической истории Земли.

Библиогр. 12 назв.

УДК 553.4.43.44.411

Попов В. М., Сартбаев М. К., Попова Т. В. **Роль органического вещества в образовании стратиформных месторождений цветных металлов в отложениях докембрия и нижнего палеозоя.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Рассмотрена роль органического вещества в образовании стратиформного оруденения на примере ряда месторождений Советского Союза и зарубежных стран, приуроченных к различным формациям углеродистых пород. Показано его значение как основного геохимического фактора, благоприятствующего формированию специфических рудообразующих геохимических фаций, с которыми связано образование высоких концентраций различных металлов в осадках.

Табл. 1, библиогр. 25 назв.

УДК 552.57+553.2

Буряк В. А. **Генетические типы месторождений в углеродистых толщах.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Месторождения металлов, приуроченные к докембрийским углеродистым толщам, имеют различный генезис и в связи с этим существенно различаются в практическом отношении. Выделяются пять основных генетических типов месторождений: 1) осадочно-диагенетические, 2) вулканогенно-осадочные и осадочно-гидротермальные, 3) метаморфогенно-гидротермальные, 4) постмагматически-гидротермальные (магматогенные) и 5) полигенные. Приводится краткая характеристика каждого типа. В практическом отношении среди докембрийских месторождений наибольшее значение имеют метаморфогенно-гидротермальные и полигенные, наименьшее — собственно осадочно-диагенетические. Важное значение приобретают также осадочно-гидротермальные образования, связанные с вулканической деятельностью.

Табл. 1, библиогр. 11 назв.

УДК 550.84 : 553.463(513.3)

Апельцин Ф. Р. **Промежуточные вольфрамоносные формации докембрия.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Накопление вольфрама в современных морских осадках связано с его сорбцией коллоидными частицами органического вещества, водных окислов марганца и железа. Аналогичные процессы происходили при формировании углерод-, железо- и марганецсодержащих толщ докембрия и фанерозоя. Некоторые горизонты в разрезе докембрийских толщ Африканской платформы, Канадского, Балтийского и Алданского щитов, а также в разрезах раннепалеозойских складчатых структур Алтае-Саянской области, Восточных Альп и других районов регионально обогащены вольфрамом. В процессе полиформационного последующего метаморфизма происходит перераспределение вольфрама, который нередко концентрируется в собственных минеральных формах среди различного типа стратиформных рудопроявлений. В условиях еще более поздней тектоно-магматической активизации при локализации в указанных толщах малоглубинных плутонических и субвулканических тел кислых пород последние нередко сопровождаются вольфрамовыми (или вольфрам-молибденовыми) месторождениями.

Библиогр. 11 назв.

УДК 551.263.036.037 : 553.444(571.54+571.55)

Алексеев Д. Н. **Рудоносные углеродсодержащие формации Забайкалья и Прибайкалья.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Рассматриваются особенности стратиформного оруденения в домезозойских осадочно-метаморфических образованиях. Выделяются рудоносные осадочные и вулканогенно-осадочные формации, вмещающие месторождения цветных и редких металлов, а также породные ассоциации, с которыми парагенетически связано стратиформное оруденение. Описана рудная специализация различных породных ассоциаций и показана зависимость размещения оруденения от органического углерода. Рассмотрены формационные ряды и положение в них рудоносных углеродсодержащих формаций. Выделены основные этапы развития стратиформного оруденения в связи с вулканизмом, карбонатообразованием и накоплением органического вещества.

Табл. 1, ил. 4.

УДК 553.43'44'493.5.076(235.216)(042.2)

Асаналиев У. А., Турдукеев И. Д., Ким В. Ф., Фриев Э. Х. **Стратиформные месторождения цветных и редких металлов в углеродистых отложениях Тянь-Шаня.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Рассматриваются главнейшие углеродсодержащие рудоносные формации стратифицированных комплексов докембрия — палеозоя основных палеогеоструктурных элементов Тянь-Шаня: платформ, срединных массивов, орогенов, эв- и миогеосинклиналей. Кратко охарактеризованы стратиформные рудные месторождения серного колчедана, полиметаллов, сурьмы, ртути и других металлов в углеродистых отложениях региона, оцениваются перспективы обнаружения в черносланцевых и углеродсодержащих толщах новых видов минерального сырья.

Табл. 1, библиогр. 15 назв.

УДК 553.078.4 : 553.4(574.5)

Мулдагалиев Т. Г., Мурсалимов Х. И., Розенков В. С., Сейдахметов К. С. **Углистые породы Текелийской рудной зоны и их рудоносность.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Рассматриваются особенности локализации колчеданно-свинцово-цинкового оруденения Текелийской рудной зоны Джунгарского Алатау. Отмечается обогащенность продуктивной текелийской свиты углеродистым веществом. По результатам литолого-геохимических исследований делается вывод о том, что, несмотря на приуроченность полиметаллических месторождений и рудопроявлений Текелийской рудной зоны к толще, обогащенной углеродистым веществом, прямой зависимости между содержанием последнего и концентрацией свинца и цинка не наблюдается. Промышленное оруденение локализовалось под влиянием нескольких факторов — литологических, геохимических и структурных.

Табл. 2, ил. 3, библиогр. 8 назв.

УДК 552.50'57'58+546.16 : 550.42

Юшко Н. А., Кременецкий А. А. **Фтор-редкометальное оруденение в углисто-глинисто-карбонатных породах.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Литий, рубидий, цезий и фтор в углеродисто-глинисто-карбонатных породах концентрируются главным образом в литиевых слюдах ряда полилитилнит — тайниолит. Органическое вещество в этих породах представлено графититом. Методом главных компонент выявлены три ассоциации элементов: Li—Rb—Cs, F—Be—Sr, Mo—U—As. Изучено распределение ассоциаций в разрезе фтор-редкометальных углеродистых пород. Наличие единого концентратора фтора и редких щелочных металлов, идентичность распределения ассоциаций Li—Rb—Cs и F—Be—Sr в разрезе рудного горизонта и пространственная приуроченность фтор-редкометальных углеродисто-глинисто-карбонатных пород к зоне регионального разлома позволяют сделать вывод о генетической связи фтористой и редкометальной минерализаций.

Табл. 1, ил. 1, библиогр. 2 назв.

УДК 661.7 : 553.64

Юдин Н. И. **Рассеянное органическое вещество в фосфоритах.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

В работе приведены данные о содержании органического углерода в фосфатных породах различного возраста — от архея до современных, описаны фациальные переходы фосфатоносных отложений в бесфосфатные высокоуглеродистые осадочные образования. Подчеркивается наличие генетической связи между накоплением органического вещества и образованием фосфоритов.

Табл. 3, библиогр. 21 назв.

УДК 552.57 : 553.061 : 553.43/44

Бровков Г. Н., Мирошников А. Е., Охапкин Н. А., Прохоров В. Г. **Стратиформные сульфидные месторождения черносланцевых толщ и условия их образования.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

В черносланцевых толщах выделяются два типа сульфидных концентраций — стратифицированные сингенетические и стратиформные диплогенетические. Для первых характерны связь со слоистостью пород, одинаковой с вмещающими породами, деформированность, отсутствие околорудных изменений, в основном серноколчеданный состав, глобулярные структуры и сера. Последняя по изотопному составу близка к метеоритному стандарту или характеризуется большим разбросом отношений при преобладании легкого изотопа. Для вторых характерны присутствие нескольких разновременных парагенетических ассоциаций сульфидов с разными соотношениями изотопов серы, умеренные околорудные изменения, отсутствие деформированности поздних сульфидов.

Ведущая роль в образовании рудных концентраций принадлежит гидротермально-осадочным колчеданным компонентам, выступающим в роли геохимического барьера при последующем гидротермальном воздействии. Однако глубоко метаморфизованные и пирротинизированные залежи теряют сорбционные свойства и не выделяют серу, необходимую для связывания катионов металлов.

Табл. 1, ил. 1, библиогр. 14 назв.

УДК 553.072 : 552.55(575.16)

Шумлянский В. А. **Гидротермально-осадочное оруденение в углеродисто-кремнистой формации Кызылкумов.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Рудоносная углеродисто-кремнистая формация рифея — раннего палеозоя представлена углеродисто-слюдисто-кварцевыми сланцами (ауминзинская свита) и переслаиванием углеродистых микрокварцитов, доломитистых известняков, доломитов и филлитовидных слюдисто-кремнистых сланцев (тасказганская свита). Среди этих отложений встречаются пластовые тела метасоматически измененных эффузивных и интрузивных пород преимущественно основного состава.

Осадочно-метаморфические породы углеродисто-кремнистой формации сингенетически обогащены марганцем, фосфором, медью, молибденом, ванадием, цинком, серебром, барием. Барит образует прослои различной мощности и встречается в виде вкрапленников. В прослоях барита отмечаются пирит, сфалерит и кальцит. Предполагается гидротермально-осадочное происхождение барита в зонах активного подводного вулканизма.

Библиогр. 5 назв.

УДК 661.7 : 546.59 : 552.57(571.51)

Ли Л. В., Даценко В. М., Бовин Ю. П., Лопатин А. П. **Углеродистое вещество и золото в черных сланцах Енисейского кряжа.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

С помощью нейтронно-активационного и газометрического анализов определены кларки золота и органического углерода ($C_{орг}$) в рифейских породах миогеосинклинальной зоны Енисейского кряжа. Корреляционный анализ показал отсутствие на фоновом уровне связи между этими элементами в углеродсодержащих сланцах. Региональный метаморфизм приводит к снижению содержания $C_{орг}$ в породах. При наложении на них процессов локального гидротермального метаморфизма содержание $C_{орг}$ и золота возрастает, и между ними устанавливается положительная корреляционная связь.

Табл. 2, ил. 1, библиогр. 10 назв.

УДК 549.322 : 551.762(571.51)

Даценко В. М., Прохоров В. Г. **Сульфидные конкреции протерозойских отложений Енисейского кряжа и их роль в рудогенезе.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Изучен конкреционный комплекс миогеосинклинальных углеродсодержащих отложений рифея Енисейского кряжа. Установлено, что карбонатно-кремнистые конкреции по простиранию в разрезах конседиментационных впадин замещаются пиритовыми. При наложении гидротермального оруденения на этих участках формируются гетерогенные стратиформно-эпигенетические месторождения золота и сурьмы, причем золото четко стратифицируется в черносланцевых пачках с сульфидами.

Ил. 8, библиогр. 10 назв.

УДК 553.411.071.065 : 553.9(574)

Марченко Л. Г., Нарсеев В. А., Ершов А. И. **Особенности локализации вулканогенно-гидротермальных проявлений золота в углеродистых толщах Казахстана.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

В разновозрастных углеродистых толщах Казахстана локализуется группа золоторудных месторождений, выделенная как вулканогенно-гидротермальная золоторудная формация. На примере трех рудных районов рассмотрены особенности формирования рудоносных углеродистых пород. Выявлена взаимосвязь золотого оруденения с гибридными и эксплозивными брекчиями, показаны типоморфные особенности двух рудных субформаций — субвулканической и глубинно-вулканической. Определена роль углеродистого вещества в рудном процессе.

Ил. 5.

УДК 661.7 : 546.59 : 552.57

Стороженко А. А., Стороженко И. К. **Влияние литологических особенностей углеродистых терригенных толщ на локализацию золотого оруденения.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Описаны литологические особенности углеродистых терригенных толщ, влияющие на локализацию золотого оруденения. Золото-сульфидные месторождения, приуроченные к черносланцевым толщам, рассматриваются как полигенные, полихронные образования, сформировавшиеся в результате проявления сингенетических и эпигенетических рудообразующих процессов.

Ил. 2, библиогр. 7 назв.

УДК 552.57 : 553.411(571.5)

Баранов В. А., Коткин В. В., Левицкий В. В., Хренов П. М. **Углеродистые формации докембрия и нижнего палеозоя Саяно-Байкальской складчатой области и их золотоносность.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

Углеродистые формации широко развиты в пределах Саяно-Байкальской складчатой области как в структурах добайкальской консолидации, так и в рифейских прогибах. Углеродистые формации разделяются на четыре основные группы: терригенно-глинисто-углеродистые, карбонатно-углеродистые, кремнисто-углеродистые и вулканогенно-кремнисто-углеродистые. Наибольшее разнообразие формаций наблюдается в эвгеосинклинальной зоне; в миогеосинклинальных прогибах преобладают первые два типа формаций.

Содержание органического углерода в породах большинства формаций составляет 1—2%, повышаясь в кремнисто-углеродистых разностях до 3%. Органическое вещество состоит в основном из углерода, структура в зависимости от степени метаморфизма меняется от аморфной до графитовой. При анализе размещения рудной и россыпной золотоносности обнаруживается ее приуроченность к углеродсодержащим формациям. Однако промышленные концентрации возникают при сложении целого ряда благоприятных факторов, главным из которых, помимо первичной специализации на золото, является наличие подготовленных для рудоотложения структур и источника рудообразующих растворов.

Библиогр. 7 назв.

УДК 551.253

Шмотов А. П. **Динамометаморфизм в углеродсодержащих породах докембрия и золото-сульфидная минерализация.**— В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 7, кн. 2. М.: Наука, 1981.

В процессе многократных подвижек, приведших к появлению кливажа и сланцеватости, в некоторых частях складок исходные песчаники, сланцы в разной степени растрескивались, дробились, перекристаллизовывались. По мере усиления деформации зерна различного состава вследствие дифференциальной механической подвижности закономерно разделялись и обособлялись в определенных участках. Углеродистое вещество, рассеянное более или менее равномерно в виде точечной вкрапленности в исходных породах зеленосланцевой фации регионального метаморфизма, при динамометаморфизме также мобилизуется и концентрируется (обычно в ассоциации с серицитом) в виде полос, линз, складок, а также в различной формы структурных ловушках.

В некоторых осадочно-метаморфических породах докембрия в зонах смятия динамометаморфизм не ограничивается изменением структурно-текстурных особенностей исходных пород, а сопровождается значительными метаморфическими преобразованиями, протекающими при температуре до 460° С и играющими положительную роль в возникновении золото-сульфидной минерализации. Растворы в этих условиях содержали активные растворители золота: кремний, кальций, калий, натрий, сульфаты окиси железа. Углеродистое вещество в этих условиях являлось одним из основных осадителей золота.

Ил. 3, библиогр. 15 назв.

23215

Бібліотека
Інституту геохімії і фізики
мінералів АН УРСР

ПРОБЛЕМЫ
ОСАДОЧНОЙ ГЕОЛОГИИ
ДОКЕМБРИЯ

Вып. 7, книга 2

**УГЛЕРОДИСТЫЕ
ОТЛОЖЕНИЯ
И ИХ РУДОНОСНОСТЬ**

Утверждено к печати
Институтом литосферы АН СССР

Редактор А. И. Конюхов
Редактор издательства И. М. Ерофеева
Художественный редактор И. Ю. Нестерова
Технический редактор О. Г. Ульянова
Корректоры Л. С. Агапова, Ф. А. Дебабов

ИБ № 21487

Сдано в набор 3.04.81
Подписано к печати 30.06.81
Т-09557. Формат 70×108¹/₁₆
Бумага книжно-журнальная
Гарнитура литературная
Печать высокая
Усл. печ. л. 23,1. Усл. кр.-отт. 23,85. Уч.-изд. л. 25
Тираж 1250 экз. Тип. зак. 5381
Цена 4 р. 30 к.

Издательство «Наука»,
117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90

2-я типография издательства «Наука»,
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10