

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ РИФЕЙСКИХ  
УГЛЕРОДИСТЫХ СЛАНЦЕВ ВЕРХНЕЯТЫГРАНСКОЙ ПОДСВИТЫ (ДАЛЬНИЙ ВОСТОК  
РОССИИ)

*А.А. Черепанов, Н.В. Бердников, А.В. Штарева, В.О. Крутикова*

*ФГБУН Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, Ким Ю Чена 65, г. Хабаровск, 680000;  
e-mail: [nick@itig.as.khb.ru](mailto:nick@itig.as.khb.ru)*

Поступила в редакцию 27 апреля 2016 г.

В составе верхнеятыгранской подсвиты Мельгинского фрагмента Туранского блока (рифей, восточная часть Буреинского массива) выделены две разновидности углеродистых сланцев – графитистые и графитовые. Область отложения осадков, давших начало графитистым сланцам, находилась под влиянием терригенного сноса с областей островодужного вулканизма. В образовании протолита графитовых сланцев большую роль играли процессы пелагического осадконакопления. Их совмещение произошло при формировании аккреционной призмы в условиях активной континентальной окраины. Для углеродистых сланцев характерны высокие (600 и более г/т) содержания РЗЭ + Y, особенно в зонах дробления и гидротермальной проработки. Носителем редкоземельной минерализации в графитистых сланцах является преимущественно детритный монацит, в составе которого преобладают легкие и средние РЗЭ. В графитовых сланцах основным концентратором РЗЭ является редкоземельный фосфат (ксенотим), образовавшийся в процессе литогенеза осадков.

Предварительные эксперименты по обработке графитовых сланцев верхнеятыгранской подсвиты гидрофторидом аммония показали их перспективность для промышленного извлечения редкоземельных элементов и иттрия.

**Ключевые слова:** углеродистые сланцы, редкоземельные элементы, верхнеятыгранская подсвита, Буреинский массив, Дальний Восток России.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) являются одними из наиболее дефицитных стратегических материалов, остро необходимых экономикам развитых стран. 95 % рынка добычи и переработки РЗЭ занимает Китай, в то время как на долю России приходится менее 2 %. Поэтому вопрос развития сырьевой базы по редким землям весьма актуален, в том числе на Дальнем Востоке России.

В настоящее время основной объем РЗЭ разведан в железных и апатитовых рудах, связанных с карбонатитами, и в развитых над ними зонах гипергенеза (Баян-Обо, Китай; Ковдор, Томтор, Саха-Якутия). Незначительное количество РЗЭ добывается из россыпей тяжелых песков, гранитных и щелочных пегматитов. Перспективными являются Cu-U-Au руды месторождения Олимпик Дам (Австралия), океанические осадки, угли. Промышленно значимыми минералами РЗЭ являются монацит, ксенотим, черчит, бастнезит, паризит,

иттросинхизит, фергусонит, эвксенит, гагаринит и иттрофлюорит. Содержание суммы РЗЭ в нефелиновых сиенитах достигает 490–2000 г/т [1], в оолитовых железных рудах – 10–570 г/т [3], в железных рудах, связанных с карбонатитами, сумма  $R_2O_3$  достигает 5–12 %. Соответственно, методы поиска и разведки месторождений РЗЭ ориентированы на обнаружение и изучение этих типов пород.

В результате предварительных исследований нами совместно с сотрудниками Мельгинской партии ОАО «Дальгеофизика» (Арапов, 2016 г.) зафиксированы высокие (600 и более г/т) содержания РЗЭ + Y в углеродистых сланцах верхнеятыгранской подсвиты Мельгинского фрагмента Туранского блока на востоке Буреинского массива, что превосходит таковые в рудах промышленных апатитовых месторождений Кольского полуострова. Как показано в [7, 8], обработка графитовых сланцев гидрофторидом аммония позволяет

повысить концентрацию РЗЭ в них на 2 и более порядков с последующим получением промышленно значимого продукта. Предварительные эксперименты по сходной методике показали перспективность графитовых сланцев верхнеятыгранской подсвиты для промышленного извлечения редкоземельных элементов и иттрия. Всестороннее изучение этих сланцев может привести к выделению нового типа оруденения, способного образовывать крупномасштабные месторождения редкоземельных элементов в углеродистых метаосадочных породах, широко распространенных на территории Дальнего Востока России.

Целью наших исследований явилось изучение минералогических и петрологических особенностей пород верхнеятыгранской подсвиты, выяснение геологических условий их образования, определение основных характеристик редкоземельной минерализации в сланцах подсвиты, изучение типоморфизма ее минералов-носителей, выявление структурных и геохимических признаков локализации редкоземельной минерализации в углеродистых сланцах.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалами для исследования послужили пробы углеродистых сланцев верхнеятыгранской подсвиты, отобранные сотрудниками Мельгинской партии ОАО «Дальгеофизика» в процессе геологического доизучения листа М-52-ХП на участках Пихтовый и Талибджанский (рис. 1). В пробах методом РФА (прибор S4 Pioneer, Брукер, Германия) определены содержания главных породообразующих оксидов, методом ICP-MS (прибор E-9000, Перкин Элмер, США) – содержания редких, редкоземельных и рассеянных элементов, благородных металлов. С помощью электронной сканирующей микроскопии (микроскоп VEGA 3 LMN, TESCAN, Чехия, с энергодисперсионным спектрометром X-max 80, Оксфорд, Великобритания) изучены формы выделения и состав минералов-носителей РЗЭ. Изотопная систематика углерода изучена в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН, Владивосток (прибор Thermo Finnigan MAT 253, Германия), его концентрация – в лаборатории гидроэкологии и биогеохимии ИВЭП ДВО РАН, Хабаровск, по методу Тюрина.

#### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

Район исследования расположен в пределах Туранского блока Буреинского массива и прослеживается в виде узкой полосы северо-восточного простираения длиной более 100 км (рис. 1). Он представляет собой последовательность тектонических блоков рифей-палеозойских пород среди позднепалеозойских гранитоидов. В разные годы район изучали Л.П. Карсаков, Ю.П. Змиевский, А.Г. Шендерова, В.Г. Дитмар,

В.В. Баранский [3, 4, 6, 9], что привело к открытию в его пределах многочисленных проявлений и нескольких месторождений меди, полиметаллов, редких металлов, редких земель, урана, золота, платиноидов.

Отложения нятыгранской свиты залегают на биотитовых, двуслюдяных, силлиманит-кордиеритовых, биотит-роговообманковых гнейсах, амфиболитах и кварцитах уральской свиты, метаморфизованных в условиях амфиболитовой фации. Рядом исследователей нятыгранская свита параллелизуется с союзенской свитой Буреинского массива. Возраст пород свиты дискусионен. Немногочисленные определения U-Pb и Pb-Pb изохронным методом дают значения от 720–780 до 1050 млн лет (средний-поздний рифей, (Арапов, 2016 г.)). По литологическим признакам свита подразделяется на нижнеятыгранскую и верхнеятыгранскую подсвиты.

В состав нижнеятыгранской подсвиты входят слюдяно-кварцевые, кварц-полевошпатовые, слюдяно-полевошпато-кварцевые сланцы, а также редкие пласты амфиболовых сланцев, слюдяных кварцитов и мраморов.

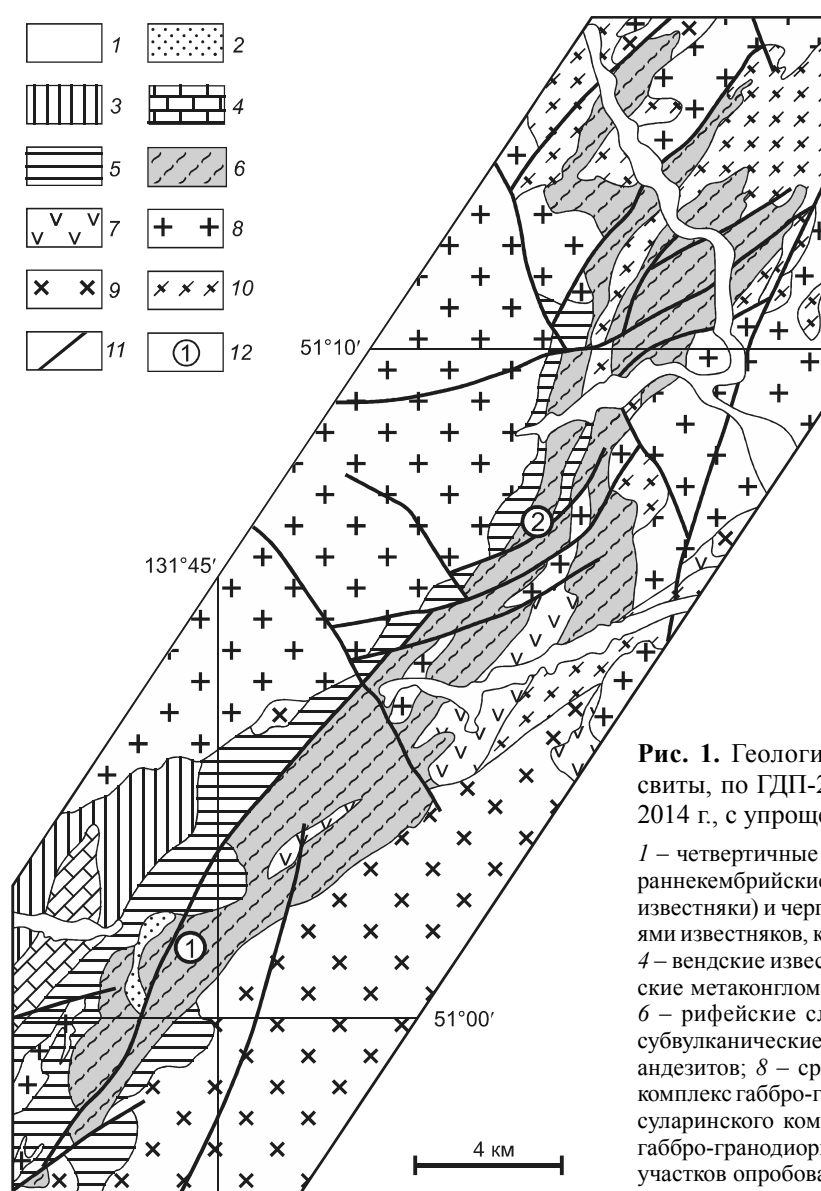
Верхнеятыгранская подсвита сложена слюдяно-кварцевыми, кварц-графитовыми и сульфид-графитовыми сланцами, кварцитами и известняками.

Выше нятыгранской свиты залегают туранская толща рифейских вулканогенно-осадочных образований. Для ее основания характерны метапесчаники, филлиты, метариолиты и их туфы, линзы кварцитов и мраморизованных известняков. Их перекрывает толща, сложенная андезитами, базальтами и их туфами, туфоконгломератами и туфоалевролитами.

Наиболее ранними магматическими образованиями в районе исследования являются рифейские интрузии нятыгранского габбро-гранодиорит-гранитного комплекса. В палеозое произошло формирование интрузий суларинского гранит-гранодиоритового (ордовик) и тырмо-буреинского габбро-гранодиорит-гранитного (средний-поздний карбон) комплексов. Завершается магматический цикл внедрением ранне-меловых интрузий диоритовых порфиритов.

Отложения перечисленных свит с северо-запада и юго-востока ограничены Чергиленским и Талибджанскими разломами. Породы в пределах разломов интенсивно рассланцованы, к ним приурочены многочисленные дайки основного и кислого состава. Характерной чертой разрывной тектоники является широкое развитие левосдвиговых и взбросо-сдвиговых дислокаций.

Породы нятыгранской свиты – интенсивно складчатые и метаморфизованные в условиях зеленосланцевой фации, а вблизи интрузий – в эпидот-ам-



**Рис. 1.** Геологическая схема расположения нятыгранской свиты, по ГДП-200 листа М-52-ХП (Мельгинская площадь), 2014 г., с упрощениями и уточнениями.

1 – четвертичные отложения; 2 – девонская толща песчаников; 3 – раннекембрийские аллинская (песчаники, конгломераты, гравелиты, известняки) и чергиленская (глинистые сланцы, песчаники с прослоями известняков, конгломератов, гравелитов) свиты нерасчлененные; 4 – вендские известняки и доломиты мельгинской свиты; 5 – рифейские метаконгломераты, метапесчаники, метатUFFы и метариолиты; 6 – рифейские сланцы нятыгранской свиты; 7 – раннемеловые субвулканические диорит-порфириды, дайки базальтов, долеритов, андезитов; 8 – средне-позднекаменноугольный тырмо-буренский комплекс габбро-гранодиорит-гранитовый; 9 – ордовикские граниты суларинского комплекса; 10 – рифейский нятыгранский комплекс габбро-гранодиорит-гранитовый; 11 – разломы; 12 – расположение участков опробования: 1 – Пихтовый, 2 – Талибджанский.

фиболовой фации. Для них характерно чередование антиклиналей и синклиналей с амплитудой 1–3 км, осложненных складками с амплитудой 0.1–0.2 км и 2–11 м. Складки обычно тесно сжатые, часто изоклиналильные, наклонные и опрокинутые преимущественно в северо-западном направлении. Мощность свиты в изученном районе превышает 1700 м.

#### УГЛЕРОДИСТЫЕ ПОРОДЫ ВЕРХНЕНЯТЫГРАНСКОЙ ПОДСВИТЫ

Для изучения отобраны пробы углеродистых сланцев верхненятыгранской подсвиты с участков Пихтовый и Талибджанский. Они залегают в виде пластов мощностью от долей метров до 200 м и протяженностью от 0.2 до 4 км. К верхам подсвиты раз-

меры и количество пластов углеродистых сланцев уменьшается. По содержанию углерода среди них можно условно выделить графитистые ( $C_{\text{орг}} < 5\%$ ) и графитовые ( $C_{\text{орг}} > 5\%$ ) разновидности.

Графитистые сланцы распространены преимущественно на участке Талибджанский. Это темно-серые, отчетливо сланцеватые тонкозернистые породы с характерным шелковистым блеском и микроплойчатостью на поверхностях сланцеватости. Они сложены тонкозернистой (0.05–0.15 мм) кварц (40–50 %)-биотит (20–35 %)-мусковитовой (10–20 %) массой с пылевидным органическим материалом, хлоритом и серицитом, редкими зернами граната, турмалина и альбита. Нередки частично ограненные зерна пирита размером до 10 мкм. В ряде образцов графитистые

сланцы несут признаки наложенного метаморфизма и окварцевания. Это выражается в уменьшении степени сланцеватости, порода становится более массивной, происходит укрупнение зерен минералов, увеличение количества микропрожилков кварца, ориентированных в разных направлениях и смятых в складки поздней генерации. Местами зерна кварца укрупняются, образуя желваки и линзочки. Тонкодисперсный углеродистый материал преобразуется в уверенно диагностируемые зерна и лейсты графита. Сульфиды также перекристаллизуются и укрупняются. Общее содержание органического углерода в графитистых сланцах колеблется в пределах 2–5 %.

Графитовые сланцы, распространенные преимущественно на участке Пихтовый, представляют собой темно-серые до черных мелкозернистые породы, умеренно сланцеватые, с редкими прожилками кварца, секущими сланцеватость. Состоят из кварца (30–50 %), слюд (мусковит, биотит и серицит до 35 % суммарно), альбита (10–20 %) и графита. Графит образует мелкие чешуйки, пылеобразные скопления или скрытокристаллическую массу, содержание  $C_{\text{орг}}$  обычно в пределах 5–12 %, в отдельных пробах достигает 50–80 %. Из рудных наиболее часто встречаются сульфиды (пирит, пирротин).

Графитовые и сульфид-графитовые сланцы образуют пласты в слюдяно-кварцевых и кварцево-графитовых (графитистых по нашей терминологии) сланцах на разных стратиграфических уровнях (Змиевский, 1982 г.).

Химические составы типичных графитистых и графитовых сланцев представлены в таблице. Поскольку одной из основных задач нашей работы являлось изучение геологических условий образования этих пород, интенсивно сульфидизированные разновидности в анализируемые выборки не включены.

Графитистые сланцы верхнеятыгранской подсвиты имеют сходные с NASC содержания  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  (рис. 2 а). Содержания  $TiO_2$  и  $Fe_2O_3$  незначительно повышены, а  $MgO$ ,  $K_2O$  и  $P_2O_5$  – понижены относительно NASC. Концентрации  $MnO$  и  $Na_2O$  имеют значительный разброс значений, но в среднем они выше, чем в NASC. Характерна существенная отрицательная аномалия  $CaO$ . В графитовых сланцах общий стиль распределения петрогенных элементов сходен с таковым у графитистых сланцев, однако отклонения содержаний от эталонных значений NASC более значительны (рис. 2 б). При близких к стандартным содержаниях кремнекислоты и фосфора концентрации  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и щелочей в них понижены, а отрицательная аномалия  $CaO$  проявлена еще более резко. Следует отметить повышенные содержания  $MnO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$  и  $P_2O_5$  в ряде образцов графитовых сланцев (вы-

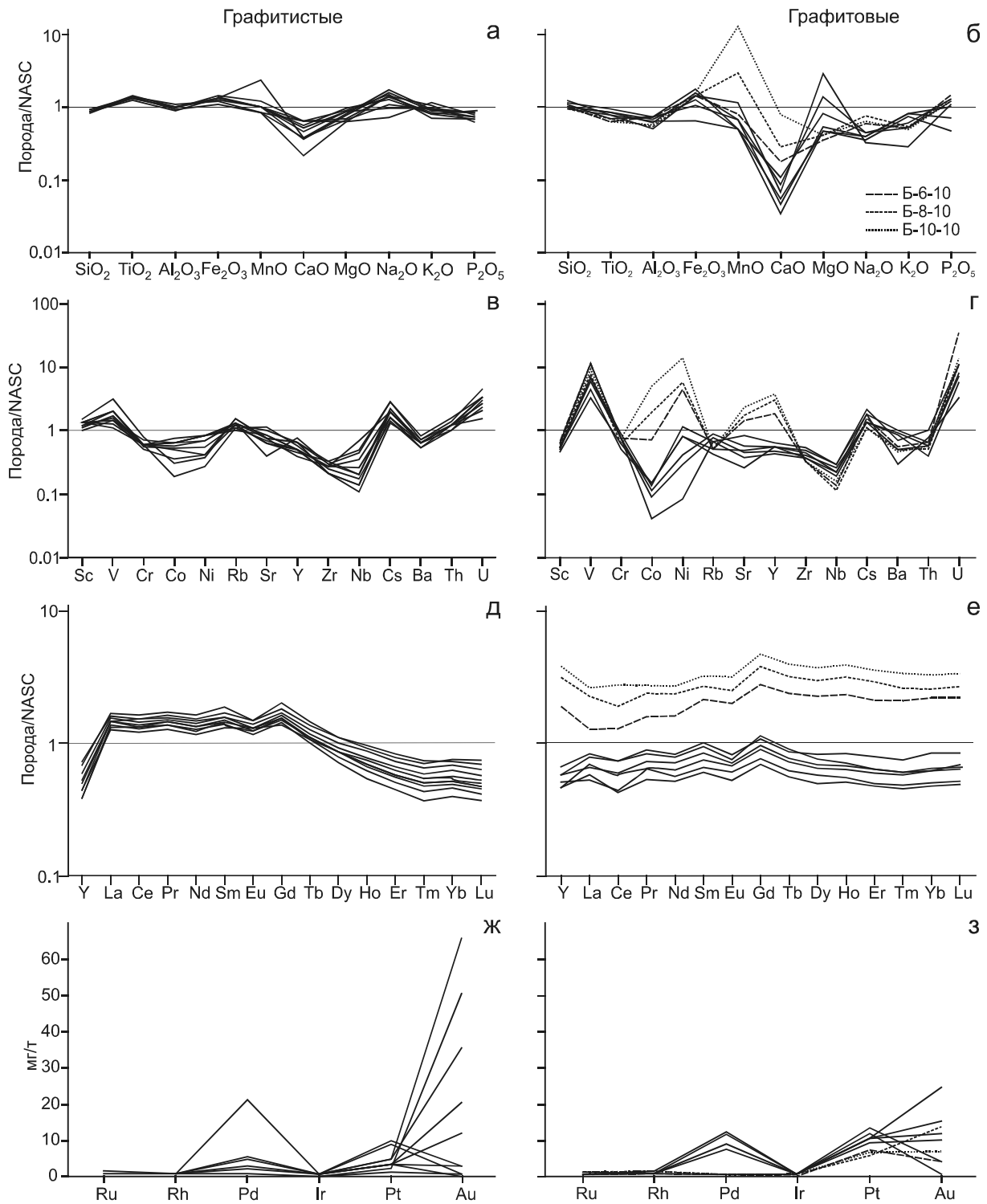
делены пунктиром на рис. 2 б). Эти образцы взяты в зоне интенсивного дробления графитовых сланцев, в них существенно повышены концентрации редкоземельных элементов и иттрия (табл.).

Распределение редких и рассеянных элементов в изученных сланцах показано на рис. 2 в, г. Для графитистых сланцев характерны примерно одинаковые с NASC содержания скандия и рубидия, концентрации ванадия, цезия, тория и урана незначительно повышены, а хрома, кобальта, никеля, стронция, циркония, иттрия, ниобия и бария понижены относительно содержаний в NASC (рис. 2 в). Сходно распределение этих элементов и в графитовых сланцах, за исключением значительного увеличения содержаний кобальта, никеля, стронция и иттрия в образцах, обогащенных РЗЭ (рис. 2 г).

Распределение редкоземельных элементов (+Y) в графитистых и графитовых сланцах различно (рис. 2 д, е). Графитистые сланцы обогащены относительно NASC легкими и средними РЗЭ (La–Tb) и обеднены тяжелыми РЗЭ (Dy–Lu) и иттрием, что характерно для осадков континентальных окраин [15] (рис. 2 д). Содержания всех РЗЭ в графитовых сланцах понижены относительно NASC, за исключением образцов, обогащенных РЗЭ (рис. 2 е). Как в графитистых, так и в графитовых сланцах Ce и Eu показывают устойчивые отрицательные аномалии (среднее  $Ce_n/Ce_n^*$  для филлитовидных – 0.95, для графитовых – 0.86; среднее  $Eu_n/Eu_n^*$  для графитистых – 0.82, для графитовых – 0.79). Отрицательная аномалия церия может свидетельствовать о незначительном участии морской воды в процессе седиментации, а отрицательная аномалия европия характерна для гидротермальных отложений, связанных с надсубдукционным вулканизмом [5, 10].

На рис. 2 ж, з показано распределение содержания благородных металлов в изученных пробах. Из рисунков видно, что обе разновидности сланцев бедны рутением и иридием, имеют практически одинаковые концентрации палладия. Графитовые сланцы содержат больше платины и меньше золота, чем графитистые. Примечательно, что обогащенные редкоземельными элементами графитовые сланцы обеднены палладием и платиной и имеют обычные для этих пород содержания золота.

Концентрация  $C_{\text{орг}}$  в изученных образцах графитистых сланцев составляет 1.4–3.57 % при среднем 2.4 %, а в образцах графитовых сланцев – 5.83–9.07 % при среднем 7.02 %. Увеличения содержания углерода в зонах дробления по графитовым сланцам не наблюдается, скорее возрастание в них содержания РЗЭ сопровождается слабым уменьшением зна-



**Рис. 2.** Распределение петрогенных (а, б), редких и рассеянных (в, г), редкоземельных (д, е) элементов и благородных металлов (ж, з) в графитистых и графитовых сланцах верхнеятыгранской подсвиты. Содержания элементов в NASC – по [12].

Таблица. Химический состав углеродистых сланцев верхнеяныгранской подсистемы.

	Графитистые сланцы												Графитовые сланцы								
	Б-15-2	Б-15-4	Б-15-7	Б-15-10	Б-15-12	Б-15-14	Б-15-16	Б-15-19	Б-15-22	Б-15-24	Б-15-27	Б-15-29	Б-10-2	Б-10-4	Б-10-6	Б-10-8	Б-10-10	Б-5-1	Б-5-4	Б-5-7	Б-5-10
SiO <sub>2</sub>	56.81	56.53	53.51	54.04	53.50	55.59	55.46	53.87	54.09	55.46	56.73	58.63	65.86	68.00	73.60	69.69	65.50	73.92	63.26	80.93	66.99
TiO <sub>2</sub>	0.90	0.88	0.96	0.88	0.86	0.90	0.94	0.92	0.94	0.87	0.91	0.95	0.62	0.67	0.43	0.49	0.44	0.67	0.54	0.56	0.60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.83	15.87	16.54	16.49	15.50	17.36	16.76	15.01	16.11	16.04	16.96	18.15	10.14	11.27	11.82	8.92	9.23	11.99	8.56	10.98	11.28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.32	7.30	7.91	7.78	7.76	7.67	6.41	6.57	6.12	8.03	7.79	6.71	9.69	9.85	8.21	7.95	8.60	6.06	8.29	3.64	7.11
MnO	0.05	0.14	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.06	0.05	0.04	0.03	0.05	0.17	0.69	0.04	0.07	0.03	0.03
CaO	0.78	1.34	1.78	2.01	1.64	1.38	1.38	2.24	2.35	2.31	1.30	0.78	0.30	0.38	0.62	1.02	2.89	0.17	0.24	0.12	0.19
MgO	1.82	2.18	2.16	2.68	2.41	2.24	1.94	1.99	1.97	2.50	2.23	1.82	4.24	2.39	0.98	1.18	1.19	1.58	8.54	1.37	1.30
Na <sub>2</sub> O	0.81	1.89	1.22	1.46	1.09	1.18	1.23	1.48	1.79	1.73	1.76	1.60	0.48	0.50	0.68	0.87	0.75	0.44	0.37	0.41	0.46
K <sub>2</sub> O	4.52	3.43	3.82	3.24	3.65	4.14	3.89	3.48	3.15	2.85	3.41	4.00	2.02	2.38	2.01	2.14	1.93	3.26	1.13	3.02	3.30
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.09	0.11	0.08	0.09	0.11	0.09	0.08	0.11	0.09	0.11	0.08	0.16	0.16	0.19	0.16	0.16	0.13	0.14	0.06	0.09
Sc	18.87	17.33	18.86	19.39	19.30	19.87	19.80	17.34	17.54	17.76	18.52	23.24	7.80	11.07	8.99	7.12	7.28	10.23	7.53	7.69	9.68
V	230.45	196.31	266.82	191.79	165.99	148.40	249.92	261.16	269.75	255.89	227.37	422.74	616.96	1026.19	1584.40	1346.44	1302.41	836.41	465.89	902.62	934.18
Cr	69.78	89.45	78.10	74.57	71.83	76.09	75.02	65.68	70.71	71.22	73.01	99.07	66.21	98.82	97.93	80.11	84.28	95.71	73.53	107.06	97.55
Co	14.95	15.66	19.30	14.24	18.28	12.45	13.59	8.98	4.79	16.04	14.34	7.85	3.96	3.44	19.25	49.23	134.52	2.82	3.81	1.02	2.41
Ni	34.15	43.54	46.83	32.13	42.07	23.55	32.33	21.48	15.28	48.55	40.35	22.00	49.24	67.35	275.22	341.20	834.46	25.38	50.14	5.09	17.75
Rb	193.02	142.88	171.48	156.79	177.10	185.42	179.19	161.62	143.47	136.60	150.95	192.46	64.47	83.78	69.52	65.47	63.49	107.34	55.34	89.51	99.52
Sr	56.79	120.75	105.27	124.64	103.77	93.09	90.17	102.03	155.48	117.81	106.15	111.04	71.86	121.14	211.93	253.43	321.42	82.78	37.96	54.66	65.72
Y	25.85	19.65	24.53	15.51	16.85	18.78	22.86	18.91	20.30	18.03	13.56	23.28	19.58	22.70	68.15	110.60	134.20	16.08	19.78	15.90	17.98
Zr	53.58	44.52	57.51	47.93	46.01	46.69	53.63	46.76	49.60	42.75	52.61	63.59	77.54	108.45	75.64	67.06	68.62	96.90	89.26	77.51	87.56
Nb	2.59	9.12	5.66	4.35	2.83	2.23	2.50	1.46	2.12	1.64	3.35	6.29	2.54	3.54	1.85	1.53	1.97	3.99	2.99	2.76	3.24
Cs	9.38	7.10	10.51	10.27	11.09	9.82	9.10	9.85	8.05	10.06	8.68	14.64	8.14	11.17	7.63	6.12	5.84	9.24	8.89	7.65	8.02
Ba	502.81	525.12	428.64	343.32	428.74	461.70	462.27	389.45	342.18	333.99	338.98	515.62	334.42	456.87	353.25	349.60	308.70	648.65	195.60	589.33	649.51
Th	14.75	12.98	15.50	13.17	14.07	13.95	14.65	13.36	14.06	14.20	13.91	18.91	8.92	11.75	7.32	6.60	6.94	8.97	9.19	5.15	7.25
U	7.23	6.05	11.48	6.15	5.58	4.19	7.04	7.24	9.20	9.16	8.27	8.94	14.37	30.83	91.41	27.37	38.31	19.24	8.73	14.32	19.98

Таблица (продолжение).

	Графитистые сланцы												Графитовые сланцы								
	Б-15-2	Б-15-4	Б-15-7	Б-15-10	Б-15-12	Б-15-14	Б-15-16	Б-15-19	Б-15-22	Б-15-24	Б-15-27	Б-15-29	Б-10-2	Б-10-4	Б-10-6	Б-10-8	Б-10-10	Б-5-1	Б-5-4	Б-5-7	Б-5-10
La	49.68	42.16	52.90	46.52	47.27	46.22	49.30	47.17	48.23	46.81	43.81	54.86	21.64	26.46	40.89	73.45	83.34	21.73	25.05	18.38	16.93
Ce	107.02	91.38	113.77	101.12	102.04	100.27	106.35	100.88	102.78	100.32	96.22	120.00	42.67	52.23	92.58	137.66	202.71	42.85	53.17	30.77	31.58
Pr	11.91	10.19	13.01	11.50	11.75	11.35	12.08	11.42	11.67	11.26	10.90	13.94	5.81	6.87	12.47	18.40	21.41	4.96	6.54	4.21	4.95
Nd	45.86	39.21	50.47	44.08	45.08	43.63	46.46	43.85	44.67	43.37	41.78	54.87	23.59	27.14	52.73	76.79	88.36	18.57	25.84	17.01	20.43
Sm	9.01	7.61	9.58	8.44	8.64	8.38	9.06	8.39	8.51	8.34	8.03	10.88	4.85	5.51	12.23	15.27	18.55	3.77	5.39	3.46	4.33
Eu	1.54	1.59	1.78	1.57	1.68	1.55	1.60	1.54	1.55	1.61	1.43	1.84	0.86	1.02	2.50	3.05	3.83	0.76	0.91	0.65	0.85
Gd	8.80	7.43	9.34	8.10	8.31	8.23	8.90	8.30	8.27	8.06	7.60	10.62	5.01	5.55	14.36	19.72	24.11	3.88	5.84	3.61	4.71
Tb	1.07	0.89	1.13	0.90	0.95	0.96	1.06	0.96	0.96	0.93	0.83	1.23	0.65	0.75	2.03	2.70	3.33	0.53	0.76	0.48	0.63
Dy	5.59	4.40	5.72	4.10	4.46	4.61	5.34	4.58	4.73	4.39	3.70	5.78	3.60	4.28	11.94	15.52	19.41	2.99	3.95	2.61	3.40
Ho	0.97	0.74	0.99	0.64	0.70	0.75	0.92	0.75	0.80	0.71	0.56	0.96	0.71	0.88	2.44	3.28	4.07	0.58	0.74	0.53	0.68
Er	2.74	2.00	2.77	1.71	1.90	2.09	2.55	2.04	2.25	1.95	1.48	2.65	2.12	2.69	7.28	9.79	12.13	1.69	2.14	1.60	2.05
Tm	0.36	0.25	0.36	0.22	0.24	0.27	0.34	0.26	0.30	0.25	0.19	0.35	0.30	0.39	1.04	1.32	1.67	0.24	0.30	0.23	0.30
Yb	2.31	1.64	2.35	1.43	1.57	1.77	2.17	1.67	1.96	1.63	1.23	2.37	1.97	2.58	6.81	8.12	10.31	1.57	2.00	1.47	1.96
Lu	0.32	0.23	0.33	0.20	0.23	0.25	0.31	0.23	0.28	0.23	0.18	0.36	0.31	0.40	1.05	1.28	1.61	0.25	0.31	0.24	0.33
Σ PЗЭ + Y	273.04	229.37	289.03	246.06	251.64	249.11	269.28	250.97	257.24	247.89	231.50	303.99	133.67	159.45	328.50	496.95	629.04	120.44	152.73	101.15	111.08
C <sub>орг</sub>	3.08	2.50	3.57	2.64	2.86	2.34	1.40	1.89	2.02	2.27	2.19	2.06	7.76	6.39	5.56	6.88	7.00	9.07	5.87	8.80	5.83
Ru	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Rh	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	<0.001	<0.001	0.001	0.001
Pd	0.023	<0.001	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	0.005	0.005	0.005	0.002	0.003	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.009	0.008	0.012	0.013
Ir	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Pt	0.003	0.003	0.009	0.009	0.003	0.002	0.005	0.004	0.003	0.002	0.002	0.002	0.010	0.010	0.007	0.006	0.007	0.014	0.012	0.011	0.011
Au	0.003	<0.001	0.003	0.001	<0.001	<0.001	0.064	0.035	0.011	0.047	0.020	0.050	0.024	0.010	0.005	0.013	0.007	0.004	<0.001	0.012	0.015

Примечание. Оксиды и C<sub>орг</sub> – в мас. %, элементы – в г/т.

чений  $C_{\text{орг}}$ . Изотопный состав углерода в обеих разновидностях сланцев варьирует в пределах  $\delta^{13}C_{\text{VPDB}}$  от -22.2 до -27.6 ‰, что указывает на биогенную природу углерода [16].

### ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

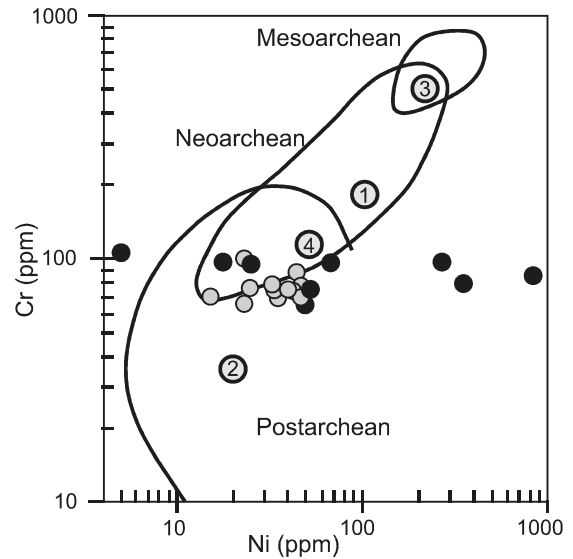
Геохимические характеристики изученных углеродистых сланцев позволяют реконструировать геологические условия их образования. По данным [11], концентрации хрома и никеля закономерно уменьшаются от древних к более молодым горизонтам континентальной коры. Фигуративные точки состава изученных сланцев располагаются на границе областей неоархейского и постархейского возраста, что соответствует геологическим данным (рис. 3).

На диаграммах  $La_n/Ce_n-Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3/TiO_2-Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$  и  $Fe_2O_3/(100-SiO_2)-Al_2O_3/(100-SiO_2)$  [13] (рис. 4 а-в) фигуративные точки углеродистых сланцев верхнеятыгранской свиты располагаются в поле приконтинентального осадконакопления. При этом обстановка образования более глиноземистых осадков, давших начало графитистым сланцам, тяготела к континенту, а область формирования осадочного субстрата графитовых сланцев была ближе к пелагиали.

В соответствии с дискриминационной диаграммой  $\log(K_2O/Na_2O)-SiO_2$  [17], графитистые сланцы образовались под влиянием островодужных областей сноса, а графитовые – в условиях активной континентальной окраины (рис. 5 а). В координатах  $La/Sm-Yb/Sm$  [15] видно некоторое обогащение графитистых сланцев легкими РЗЭ, что сближает их с продуктами сноса с континента, а также слабое обогащение графитовых сланцев средними РЗЭ, что может быть интерпретировано как селективное осаждение их фосфатами (рис. 5 б). Действительно, при электронно-микроскопических исследованиях графитовых сланцев в их составе часто отмечаются фосфатные фазы, обогащенные Y, Gd, Dy, Er, Yb.

На диаграмме  $Zr/Sc-Th/Sc$  [13] фигуративные точки графитистых сланцев группируются вблизи составов средних магматических пород, а графитовых сланцев вблизи среднего состава верхних горизонтов постархейской континентальной коры (рис. 6). Отсутствие обогащения цирконом свидетельствует в пользу того, что их образование за счет переотложения осадочных пород маловероятно.

Таким образом, можно заключить, что осадки, по которым впоследствии образовались углеродистые сланцы верхнеятыгранской подсвиты, формировались вблизи континентальной окраины. При этом основным источником материала для графитистых



**Рис. 3.** Содержания Cr и Ni в графитистых и графитовых сланцах верхнеятыгранской подсвиты на диаграмме [11].

Цифры в кружках: 1–2 – верхние горизонты архейской (1) и постархейской (2) континентальной коры, по [18, 19]; 3–4 – средние составы архейских (3) и протерозойских (4) сланцев, по [11]. Здесь и далее серые кружки – графитистые сланцы, черные кружки – графитовые сланцы.

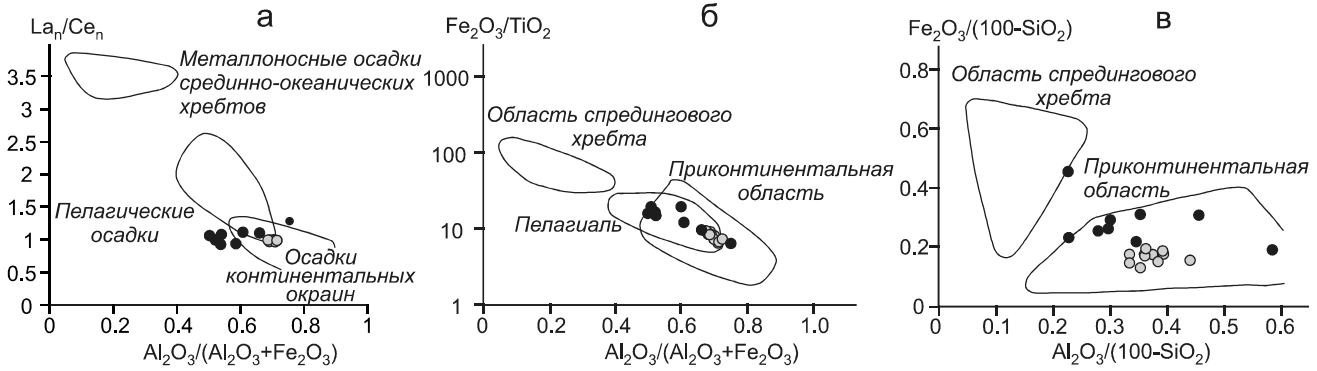
сланцев были, вероятно, поступавшие с континента продукты разрушения магматических пород кислого-среднего состава. В образовании графитовых сланцев, наряду с кластогенным материалом, большую роль играло пелагическое осадконакопление.

### МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

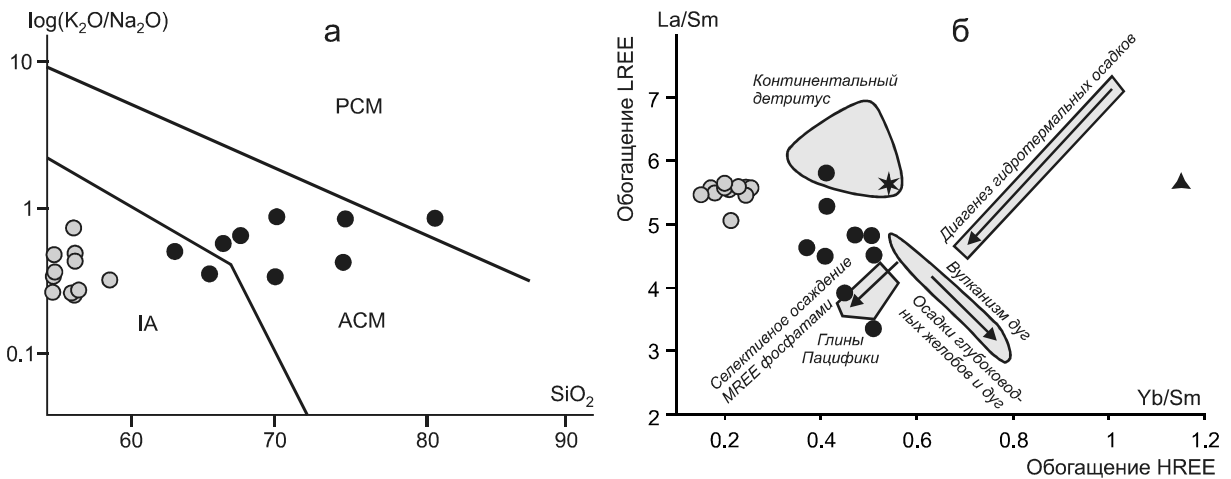
В районе исследования известны проявления меди, полиметаллов, редких и редкоземельных элементов, урана, золота, платиноидов [4, 9, Змиевский, 1982 г.]. В большинстве своем они ассоциируют с углеродистыми сланцами. Для верхнеятыгранской подсвиты характерны пласты интенсивно оруденелых пород с магнетитом, минералами титана, меди, сульфидами. Содержание последних достигает 60–80 % объема, что позволяет в ряде случаев сопоставлять сульфид-графитовые сланцы с колчеданными рудами. Мощность таких слоев колеблется от первых метров до первых десятков метров при протяженности до 2 км. В изученных пробах графитовых сланцев присутствует рассеянная пирит-халькопиритовая минерализация, содержание меди составляет 0.4–0.5 %.

В породах нятыгранской свиты известно два небольших месторождения урана и ряд его проявлений, приуроченных к зонам дробления углеродистых сланцев. Рудная радиоактивная минерализация представ-

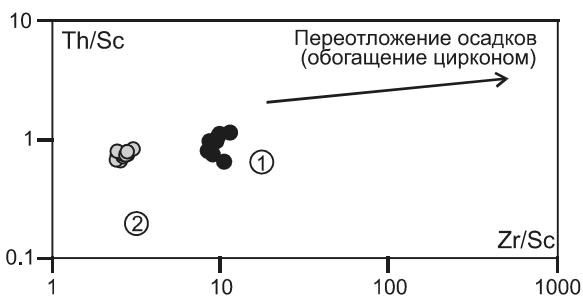




**Рис. 4.** Фигуративные точки составов углеродистых сланцев верхнеятыгранской подсвиты на дискриминационных диаграммах  $L_n/C_n - Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ ,  $Fe_2O_3/TiO_2 - Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$  и  $Fe_2O_3/(100-SiO_2) - Al_2O_3/(100-SiO_2)$ , по [14]. Условные обозначения – на рис. 3.



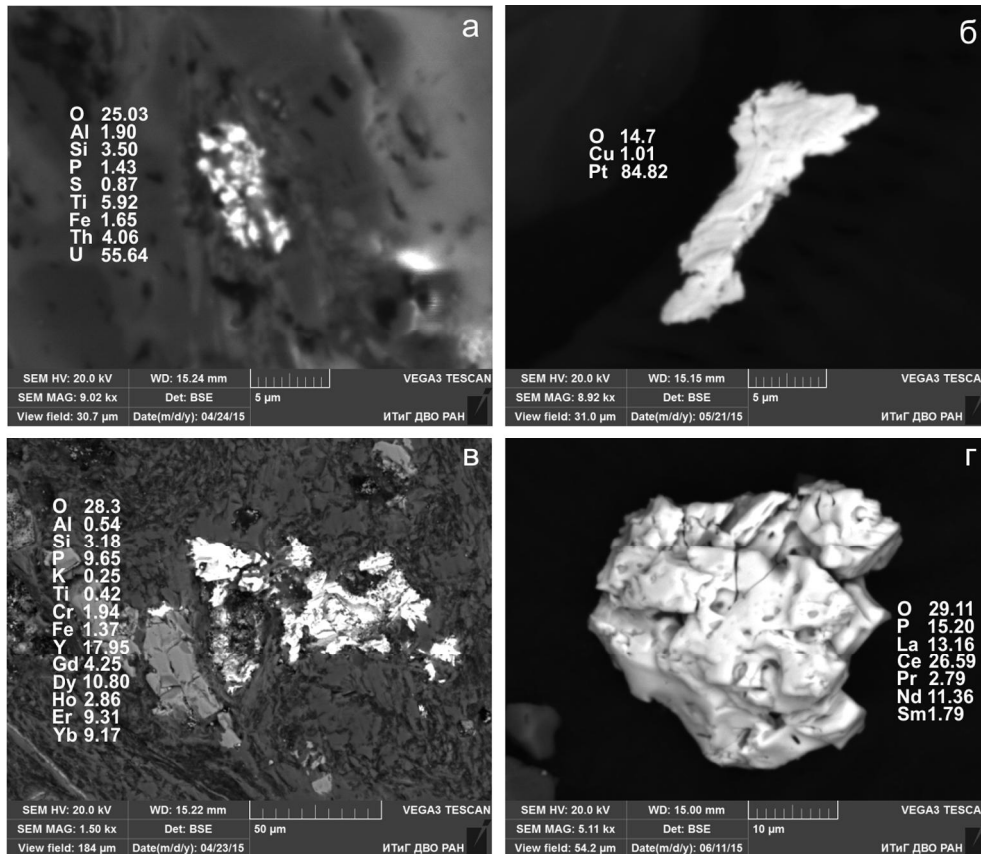
**Рис. 5.** Фигуративные точки составов углеродистых сланцев верхнеятыгранской подсвиты на дискриминационных диаграммах  $\log(K_2O/Na_2O) - SiO_2$  [17] и  $La/Sm - Yb/Sm$  [15]. PCM – пассивные, ACM – активные континентальные окраины; IA – островные дуги; звездочка – NASC, треугольник – вода Атлантики. Остальные условные обозначения – на рис. 3.



**Рис. 6.** Фигуративные точки составов углеродистых сланцев верхнеятыгранской подсвиты на диаграмме  $Zr/Sc - Th/Sc$  [13]. Цифры в кружках: 1 – средний состав верхних горизонтов пост-архейской континентальной коры, по [19], 2 – андезит. Условные обозначения – на рис. 3.

лена мельчайшей вкрапленностью настурана и уранинита, содержание урана колеблется от сотых долей до 0.14 % [4, 9]. Уран диагностируется в углеродистых сланцах и за пределами месторождений. По нашим данным, графитовые сланцы верхнеятыгранской подсвиты содержат от 8.73 до 91.41 при среднем 29.39 г/т урана, в графитистых сланцах его содержание варьирует от 4.19 до 11.48 при среднем 7.54 г/т. Урановые минералы образуют микровключения, пластинки и их агрегаты размером до десятков мкм (рис. 7 а). В составе микровключений присутствует уран (40–60 %) с примесью тория, породообразующих элементов, иногда серы, фосфора. В виде примеси (2–4 вес. %) уран отмечается в составе редкоземельных фосфатов.

По данным ICP-MS анализа графитистые сланцы содержат больше тория (12.98–18.91 г/т), чем гра-



**Рис. 7.** Микровключения уранинита (а), платины (б), редкоземельного фосфата (в) и монацита (г) в углеродистых сланцах верхнеятыгранской подсвиты и их состав – в мас. %.

фитовые (5.15–11.75 г/т). Вероятно, это объясняется обогащенностью графитистых сланцев монацитом, в состав которого торий входит в виде постоянной примеси (10–12 вес. %).

Поисковыми и геолого-съёмочными работами в районе исследования выявлены ореолы рассеяния золота, источником которого предположительно являются прослой алевролитов в углеродистых сланцах и зоны тонкопрожилкового окварцевания. В исследованных пробах содержание Au в графитистых сланцах варьируют от 0 до 0.064 г/т при среднем 0.020 г/т, а в графитовых от 0 до 0.024 г/т при среднем 0.010 г/т. При электронно-микроскопических исследованиях встречены единичные микровключения золота, установлена незначительная примесь Au в пирите из сульфидизированных графитовых сланцев.

Предшествующими исследованиями в углеродистых сланцах верхнеятыгранской подсвиты установлено содержание Pt до 0.36 г/т, Pd до 0, 014 г/т при мощности платиноносных слоев до 50 м и протяженности до 6 км (Баранский, 2006 г.). Согласно нашим данным, в графитистых сланцах концентрация платины варьирует от 0.002 до 0.009 мг/т при среднем

0.004 г/т, палладия – от 0 до 0.023 г/т при среднем 0.004 г/т. В графитовых сланцах платины содержится от 0.006 до 0.014 г/т при среднем 0.010 г/т, палладия – от 0 до 0.013 г/т при среднем 0.005 г/т. Под электронным микроскопом в графитовых сланцах фиксируются редкие микровключения платины (рис. 7 б), микрофазы палладия не обнаружены.

Таким образом, графитовые сланцы верхнеятыгранской подсвиты, по нашим данным, относительно графитистых сланцев обогащены платиной и обеднены золотом. Как и в сходных образованиях сутырской и кимканской толщ Буреинского массива [2], золото и платина в изученных сланцах присутствуют в виде микровключений.

В центральной и южной части района исследования известны небольшие месторождения и проявления торий-редкоземельных метасоматитов с бериллием, ниобием, гафнием, цирконием и фторкарбонатами редких земель (Нагулин, 1959 г.; Онихимовский, 1998 г.). Они локализованы в экзоконтакте гранодиоритов с карбонатными породами мельгинской свиты, образуя рудную зону протяженностью до 8 км при ширине около 1 км.

Методом ICP-MS установлено, что графитистые сланцы относительно NASC обогащены легкими и средними и обеднены тяжелыми РЗЭ, в то время как содержания всех РЗЭ в графитовых сланцах обычно ниже, чем в NASC. Исключение составляют образцы графитовых сланцев, отобранные в зоне дробления и гидротермальной проработки пород, концентрации РЗЭ и иттрия в которых резко повышены (обр. Б-10-6, Б-10-8, Б-10-10 в таблице). Минеральными носителями РЗЭ в сланцах являются редкоземельные фосфаты (ксенотим) и монацит (рис. 7 в, г). Фосфаты характерны для графитовых, а монацит для графитистых сланцев. Редкоземельные фосфаты образуют мелкие зерна, часто ассоциированные в агрегаты размером до 100 и более мкм, монацит преимущественно встречается в виде отдельных зерен, часто сохраняющих элементы первичной огранки (рис. 7 в, г).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В составе верхнеятыгранской подсвиты Мельгинского фрагмента Туранского блока на востоке Буреинского массива изучены две разновидности углеродистых сланцев – графитистые и графитовые. Первые характерны для центральной (участок Талибджанский), а вторые – для южной (участок Пихтовый) частей территории распространения пород подсвиты. Различия в петрохимических и геохимических характеристиках обеих разновидностей сланцев отражают особенности их образования. В целом формирование их осадочных протолитов происходило вблизи активной континентальной окраины. Область отложения осадков, давших начало графитистым сланцам, находилась под влиянием терригенного сноса, возможно, с областей островодужного вулканизма. В образовании протолита графитовых сланцев большую роль играли процессы пелагического осадконакопления. Поскольку установлено, что графитовые сланцы образуют пласты в толще графитистых сланцев, можно предположить, что эти породы были совмещены в результате аккреции и затем метаморфизованы в составе аккреционного комплекса. Эти особенности определили различия изученных сланцев в характере их редкоземельной минерализации. Ее носителем в графитистых сланцах является преимущественно детритный монацит, в составе которого преобладают легкие и средние РЗЭ. В графитовых сланцах основным концентратором РЗЭ является редкоземельный фосфат (ксенотим), образовавшийся в процессе литогенеза осадков. Первичное накопление РЗЭ в них было связано, по-видимому, с их осаждением фосфатами из морской воды (рис. 5 б). Повышенные содержания РЗЭ в графитовых сланцах зафиксированы в зонах дробления и гидротермальной проработки. В

сланцах из этих зон выделения редкоземельных фосфатов укрупняются, их количество увеличивается, в составе пород отмечено повышение содержаний фосфора, марганца, кобальта, никеля, стронция и иттрия. В то же время, концентрации палладия и платины относительно неизменных сланцев снижаются, содержание  $C_{\text{орг}}$  остается неизменным или даже уменьшается. Возможно, образование таких геохимических аномалий связано со становлением позднерифейских массивов габбро и габбродиоритов, прорывающих графитовые сланцы в северной части района их распространения. Гидротермальное воздействие этих интрузий могло привести к ремобилизации редкоземельных элементов в сланцах с концентрацией их в ослабленных зонах. Указанные геохимические и минералогические особенности могут служить поисковыми признаками для обнаружения в углеродистых сланцах верхнеятыгранской подсвиты участков, обогащенных редкоземельными элементами и иттрием.

Таким образом, установлено, что графитовые сланцы верхнеятыгранской подсвиты содержат значительные количества РЗЭ и иттрия и являются перспективными на обнаружение в них проявлений и месторождений этих элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № 15-1-2-009 Комплексной программы фундаментальных научных исследований ДВО РАН «Дальний Восток».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 267 с.
2. Бердников Н.В., Пугачевский М.А., Комарова В.С. Платина в углеродистых сланцах: морфология, состав и вопросы генезиса // Руды и металлы. 2014. № 6. С. 18–25.
3. Голубовская Е.В. Редкоземельные элементы в оолитовых железных рудах: Материалы VII Всерос. литологического совещ. Новосибирск, 28–31 октября 2013 г. Новосибирск: ИНГ СО РАН, 2013. С. 225–228.
4. Горошко М.В., Малышев Ю.Ф., Кириллов В.Е. Металлогения урана Дальнего Востока России. М.: Наука, 2006. 372 с.
5. Карпов Г.А., Николаева А.Г., Алехин Ю.В. Содержание и источники редкоземельных элементов в современных вулканогенных гидротермальных системах Камчатки (к проблеме генезиса современных магматогенных флюидных потоков) // Петрология. 2013. Т. 21, № 2. С. 163–176.
6. Карсаков Л.П., Змиевский Ю.П. Докембрийские комплексы Буреинского массива // Стратиграфия нижнего докембрия Дальнего Востока. Владивосток: ДВО АН СССР, 1990. С. 19–30.
7. Медков М.А., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г. Гидрофторид аммония – перспективный реагент для комплексной переработки минерального сырья // Вестн. ДВО РАН. 2011. № 5. С. 60–65.
8. Ханчук А.И., Молчанов В.П., Медков М.А., Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф., Блохин М.Г., Еловский Е.В. Распределение

- редкоземельных элементов в процессе обработки высокоуглеродистых пород гидрофторидом аммония // Докл. АН. 2015. Т. 460, № 3. С. 306–309.
9. Шендерова А.Г., Дитмар В.Г. Урановое оруденение в верхнепротерозойских-кембрийских образованиях Мельгинского рудного района // Вопросы генезиса месторождений урана в осадочных и вулканогенно-осадочных формациях докембрия и раннего палеозоя. Л.: ВСЕГЕИ, 1971. С. 46–115.
  10. Bau K., Schmidt K., Koschinsky A., Hein J., Kuhn T., Usui A. Discriminating between different genetic types of marine ferromanganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium // Chem. Geol. 2014. V. 381. P. 1–9.
  11. Condie K.C. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales // Chem. Geol. 1993. V. 104. P. 1–37.
  12. Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. The «North American shale composite», its compilation, major and trace element characteristics // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 2469–2482.
  13. McLennan S.M., Bock B., Hemming S.R., Hurowitz J.A., Lev S.M., McDaniel D.K. The roles of provenance and sedimentary processes in the geochemistry of sedimentary rocks // Geochemistry of sediments and sedimentary rocks: Evolutionary considerations to mineral deposit-forming environments / Ed. D.R. Lentz. // Geol. Assoc. Canada: GEOText St. John's, 2003. V. 5. P. 1–31.
  14. Murray R.W. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: general principles and applications // Sedimentary Geol. 1994. V. 90. P. 213–232.
  15. Plank T., Langmuir C.H. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle // Chem. Geol. 1998. V. 145, N 3–4. P. 325–394.
  16. Rollinson H.R. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Essex: London Group UK Ltd, 1994. 352 p.
  17. Roser B.P., Korsch R.J. Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO<sub>2</sub> content and K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O ratio // J. Geol. 1986. V. 94. P. 635–650.
  18. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust // Treatise Geochem. 2004. V. 3. P. 1–64.
  19. Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: Its composition and evolution. London, Blackwell, 1985. 312 p.

*Рекомендована к печати А.И. Ханчуком*

***A.A. Cherepanov, N.V. Berdnikov, A.V. Shtareva, V.O. Krutikova***

### **Formation conditions and rare earth mineralization of Riphean carbonaceous shale of the Upper Nyatygransky subformation, Far East of Russia**

In the composition of the Upper Nyatygransky subformation of the Mel'ginsky fragment of the Turan Block (Riphean, the eastern part of the Bureya Massif), two varieties of carbonaceous shale have been recognized: graphitic and graphite. The depositional area, which gave rise to graphitic shale, was under the influence of terrigenous removal from the areas with island-arc volcanism. Pelagic sedimentation played a significant role in the formation of the graphitic shale protolith. Their combination has occurred during the formation of the accretionary wedge in the conditions of an active continental margin. The carbonaceous shale is characterized by high (600 and more g/t) REE contents, especially in the crush and hydrothermal study areas. Detrital monazite is predominantly the carrier of rare earth mineralization in graphitic shale, which is dominated by light and medium REE. Rare earth phosphate (xenotime), formed in the process of lithogenesis precipitation, is the major REE concentrator in the graphite shale.

Preliminary experiments on the processing of graphite shale by using hydro fluoride ammonium revealed a potential of graphite shale of the Upper Nyatygransky subformation for the industrial extraction of rare earth elements and yttrium.

***Key words:* carbonaceous shale, rare earth elements, Upper Nyatygransky subformation, Bureya Massif, Russian Far East.**