

**ГЕОХИМИЯ**

УДК 551. 441.491

**ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ О ЗОЛОТО-ПЛАТИНОИДНОМ ОРУДЕНЕНИИ  
В УГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОДАХ ХАНКАЙСКОГО МАССИВА  
И ПРОГНОЗ КРУПНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ  
МЕТАЛЛОВ В ПРИМОРСКОМ КРАЕ**

© 2004 г. Член-корреспондент РАН А. И. Ханчук, Л. П. Плюснина, В. П. Молчанов

Поступило 19.04.2004 г.

Нетрадиционные комплексные месторождения золота и платиноидов открыты в последние десятилетия в черносланцевых толщах различного возраста. Интерес исследователей к ним возрастает, так как предполагается, что в XXI веке они составят значительную долю в общем балансе добычи благородных металлов [1, 2]. В связи с этим необходимы поиски новых перспективных площадей, к числу которых несомненно относятся насыщенные графитом метаморфиты северной части Ханкайского массива, расчлененные по степени метаморфизма на ряд серий (рис. 1). Образования иманской серии наиболее глубоко метаморфизованы – в амфиболитовой, до начальных стадий гранулитовой фации; уссурийской серии – в условиях амфиболитовой, эпидот-амфиболитовой фаций; лесозаводской – эпидот-амфиболитовой, зеленосланцевой фаций, а орловской – только в зеленосланцевой фации. Верхняя часть разреза метаморфического комплекса относится к нижнему кембрию и сложена глинистыми и графитистыми сланцами, метатерригенными породами, спилитами, кварцитами с железо-марганцевыми рудами и карбонатными породами. Подобный набор пород характерен для аккреционных призм; аналогичный исходный состав имели и докембрийские образования [4].

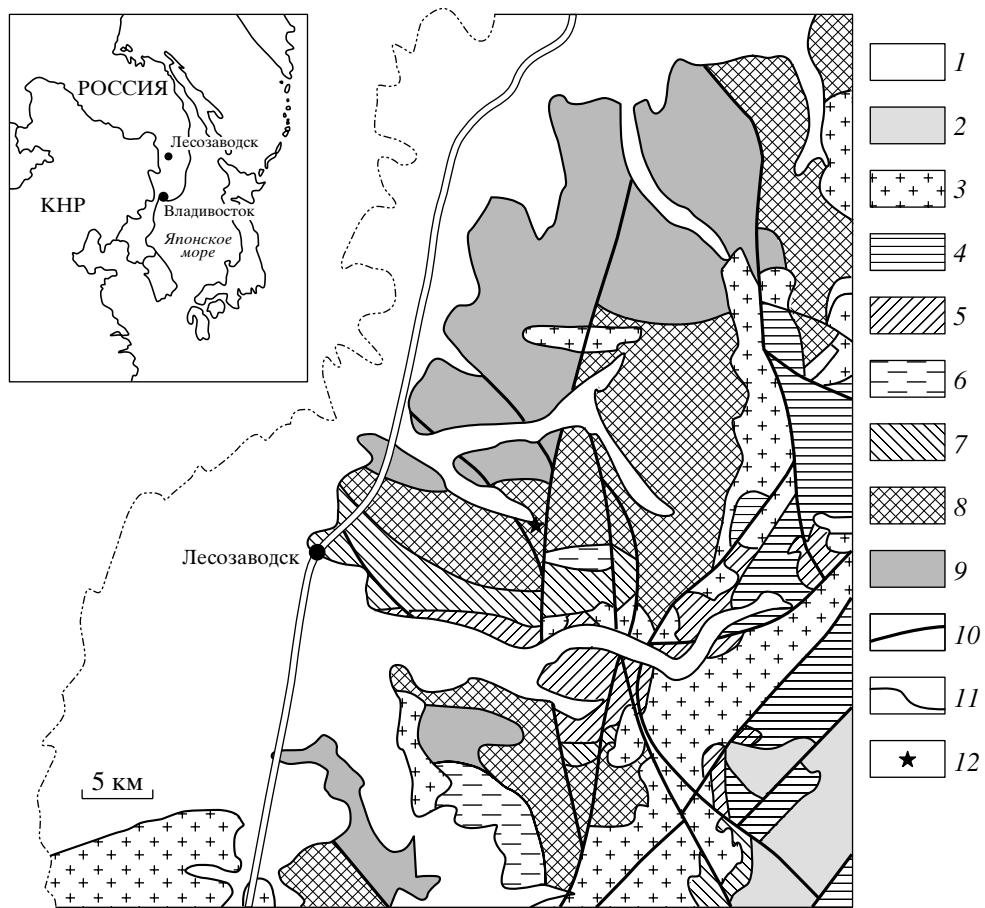
Долгое время существовало представление о кратонной природе Ханкайского массива. Однако новые геологические данные позволили отнести его к каледонским складчатым сооружениям [3, 4]. Ханкайские каледониды являются продолжением Центрально-Азиатского орогенного пояса, к которому приурочены такие суперкрупные месторождения золота и платины в углеродистых породах как известные месторождения Мурунтау и Кумтор.

*Дальневосточный геологический институт  
Дальневосточного отделения  
Российской Академии наук, Владивосток*

Возраст пород Ханкайского массива дискуссионный и варьировал по различным представлениям от архейского до нижнепротерозойского. Последние данные по Sm-Nd-систематике наиболее метаморфизованных пород Ханкайского массива позволили определить их среднерифейский возраст [4]. В этих породах установлен ранний этап регионального метаморфизма низкоградиентного широкозонального типа в условиях от эпидот-амфиболитовой до амфиболитовой фаций, возраст которого составил 730 млн. лет. Поздний этап метаморфизма от зеленосланцевой до гранулитовой фаций связан с коллизионными событиями на рубеже кембрия и ордовика.

Для выяснения перспективности данных пород на благороднометальное оруденение нами был опробован разрез метаморфитов, расположенный к северо-западу от деревни Тургенево в верховьях р. Ружинки. Здесь в коренном обнажении выходят пластовые тела пироксеновых габбро-амфиболитов, биотит-кварц-полевошпат-графитистых, биотит-полевошпат-графитистых и гранат-биотит-полевошпат-графитистых сланцев, послойно иньетированных биотитовыми и лейкократовыми гранито-гнейсами. Отмечается отсутствие контактового воздействия данных гранито-гнейсов на вмещающие породы, хотя сами они в сильной мере катализированы и графитизированы. Графит в них присутствует как в дисперсном состоянии, так и в виде мономинеральных прожилков и гнезд. Особенno обильная графитизация развита по плоскостям трещиноватости гранито-гнейсов. Описанный комплекс метаморфитов слагает ядро крупного купола, на крыльях которого он сменяется толщей кварцево-слюдистых и графит-кварц-сернистых филлитовидных сланцев орловской свиты (рис. 1).

Необходимо отметить специфику изученного (Ружинского) разреза, заключающуюся в отсутствии проявлений наложенных процессов гидротермального изменения (сульфидизации, окварцевания, карбонатизации и т.д.), обычно наблюдавшихся в комплексных золото-платиноидных месторожде-



**Рис. 1** Геологическая карта Ханкайского кристаллического массива (составлена с использованием материалов В.И. Рыбалко и А.Н. Найденко). 1 – кайнозойские отложения, 2 – нижнемеловые отложения, 3 – габбро-гранитные комплексы палеозойского и мезозойского возраста, 4 – палеозойские отложения, 5 – кембрийские отложения орловской серии, 6 – раннепалеозойские гранитоиды уссурийского комплекса, 7–9 – протерозойские отложения: 7 – лесозаводской, 8 – уссурийской и 9 – иманской серий; 10 – разломы, 11 – геологические границы, 12 – положение Ружинского разреза.

ниях складчатых поясов [1, 2]. В то же время во всех типах изученных пород развита интенсивная графитизация. Так содержание углерода по данным химического анализа в графитистых сланцах (обр. 03–3), габбро-амфиболитах (обр. 03–5) и метасоматитах по гранито-гнейсам (03–1a) заключено в пределах 29–36 мас.% (табл. 1). Необходимо отметить, что графитизация развита в региональном масштабе на всей площади, заключенной в междуречье Тамги, Кабарги и Кедровки, где находятся известные месторождения графита Тургеневской и Тамгинской групп [5]. Геохимическая специализация пород (табл. 2) с явным преобладанием Cr, V, Ni, Co, Cu соответствует породам офиолитового ряда.

Для изучения перспективности данных пород на благороднометальное оруденение были выполнены анализы Au и Pt в перечисленных литологических разностях пород Ружинского разреза. Количество в Ружинском разрезе преоблада-

ют лейкократовые гранито-гнейсы гетерогранобластовой структуры (обр. 03–1, 02–3, 02–4), среди которых различаются биотитовые очковые гранито-гнейсы и сильно катаклизированные аляскитовые гранито-гнейсы, практически не содержащие слюды. В их составе преобладает кварц (35–40%) с волнистым угасанием, достаточно чистый кислый олигоклаз (20%), калишпат, обычно представленный решетчатым микроклином (около 30%), нередко образующим крупные порфиробласти до 1.5 см в диаметре. Содержание биотита редко превышает 3–5%, акцессорные представлены цирконом и сфеном. Спорадически развиты крупные порфиробласти граната с многочисленными включениями кварца, цоизита, кальцита и сфена. С ними контактируют пироксеновые габбро-амфиболиты (обр. 03–5) с бластогаббровой и гранобластовой структурой, с четкой параллельной текстурой. Они состоят из субизометрических зерен андезина ( $An_{42-48}$ ), чистого, полисинтетически сдвойникованного (до 40%), сла-

**Таблица 1.** Химический состав пород Ружинского разреза

Компонент	Обр. 02-1	Обр. 02-3	Обр. 02-4	Обр. 03-1а	Обр. 03-2а	Обр. 03-3	Обр. 03-3г	Обр. 03-5
SiO <sub>2</sub>	70.82	34.74	66.50	38.61	50.54	38.56	52.05	39.39
TiO <sub>2</sub>	0.22	0.19	0.05	0.02	1.65	0.32	1.11	0.39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.61	12.03	12.33	20.19	20.51	8.95	20.27	8.88
FeO	0.26	5.50	0.16	0.64	7.90	0.85	6.50	0.78
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.32	0.29	1.65	0.69	1.50	2.18	3.60	2.84
CaO	3.04	0.20	0.28	4.12	3.71	2.51	2.14	2.51
MgO	0.32	0.58	0.62	0.56	3.67	2.16	3.74	2.16
MnO	0.02	0.03	0.01	0.02	0.18	0.06	0.20	0.05
Na <sub>2</sub> O	0.95	0.93	1.90	2.18	4.07	1.83	3.13	1.72
K <sub>2</sub> O	7.90	3.03	6.38	2.92	3.85	1.58	5.67	1.51
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.10	0.59	сл	0.20	сл	сл	0.57	сл
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.98	3.73	2.45	2.16	2.02	5.97	0.29	4.51
C	2.08	36.47	7.33	27.41	сл	34.57	0.62	33.84
S	0.04	0.53	0.01	0.01	0.03	0.04	0.01	0.04
Сумма	99.66	98.64	99.67	99.73	99.63	99.58	99.90	98.62

Примечание. Обр. 02-1, 02-3, 02-4 – графитизированные лейкократовые гранито-gneисы; обр. 03-1а – графитовый метасоматит по биотитовому гранито-gneису; обр. 03-2а, 03-3г – биотит-полевошпатовый сланец; обр. 03-3 – гранат-биотит-полевошпат-графитовый сланец; обр. 03-5 – графитизированный габбро-амфиболит. Аналитик Ж.А. Щека (ДВГИ ДВО РАН).

**Таблица 2.** Содержание элементов примесей в пробах, г/т

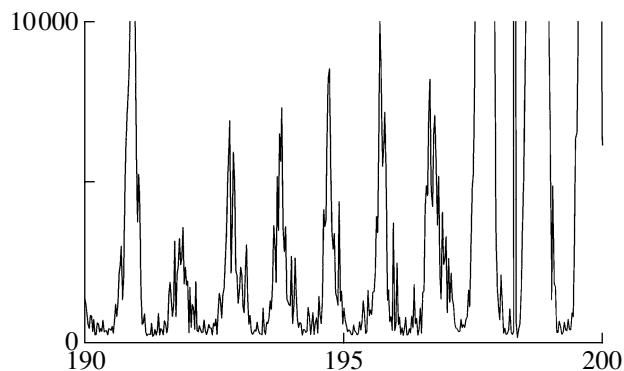
№ обр.	Au	Ag	As	V	Cr	Ni	Co	Cu	Sc	Pb	Sn	Nb
02-1	7	0.3	–	200	100	40	3	30	2	60	2	–
02-3	–	0.2	–	10	–	–	2	10	2	200	80	–
02-4	–	–	–	10	–	4	1	10	2	80	–	10
03-1а	–	–	300	20	–	40	10	10	–	60	–	–
03-3	–	–	–	300	60	30	10	10	6	100	3	–
03-5	–	–	–	200	60	5	2	30	6	5	3	–

Примечание. По данным полуколичественного спектрального анализа; аналитик Л.И. Азарова (ДВГИ ДВО РАН).

бо окрашенного, плеохроирующего по обычной для него схеме авгита (до 15%), бледно-зеленой обыкновенной роговой обманки (10–15%), графита (до 30%), кварца (менее 5%), биотита (до 3%), цоизита (1–5%), с обилием акцессорных титаномагнетита и идиоморфного апатита. Слабо проявлены хлоритизация роговой обманки. Несколько реже встречаются в данном разрезе гранат-биотит-полевошпат-графитовые сланцы (обр. 03-3), в которых содержание дисперсного графита достигает 34 мас.%. Присутствуют крупные гломеробластовые скопления альмандина в биотит-кварц-полевошпатовой мелкокристаллической матрице. Содержание кварца редко достигает 3–5 %. Кроме того, отмечены достаточно крупные (до 2–3 мм) выделения черного герцинита ( $d/n$  4.72; 2.89; 2.45; 2.04; 1.87; 1.67; 1.57; 1.44 Å). Вторичные изменения отсутствуют. Аксессорные представлены

обильным идиоморфным апатитом, титаномагнетитом и сфероном, что вместе с химическим составом говорит об их метаграувакковой природе. В лейкократовых гранито-gneисах встречены участки метасоматитов (обр. 03-1а), состоящих из графита до 35%, реликтовых полевых шпатов, биотита и кварца с тонкими прожилками биотита, кварца и кальцита, обычно окаймляющих скопления графита. В скоплениях графита таких пород нередко обнаруживается видимое золото.

Анализ содержаний золота и платины в перечисленных выше породах был выполнен методами атомно-эмиссионной спектроскопии индуктивно связанный плазмы (АЭС ИСП) в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН и масс-спектрометрии с ионным источником тлеющего разряда (МС-ИИТР) в Институте проблем технологий микрэлектроники и особо чистых материалов, РАН,



**Рис. 2** Спектр изотопов благородных металлов ( $^{191, 193}\text{Ir}$ ,  $^{190, 192}\text{Os}$ ,  $^{194, 195, 196}\text{Pt}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ) в пробе (03-3) гранат-биотит-полевошпат-графитистого сланца (на оси абсцисс – атомные веса элементов, на ординате – их интенсивность). Спектр получен на модифицированном варианте ионного масс-спектрометра VG-9000 Г.Г. Сихарулидзе в ИПТМ и ОМ РАН, г. Черноголовка.

(г. Черноголовка). Первый метод анализа включает стадию разложения аналитической навески действием сильных кислот (царской водки, хлорной и фтористо-водородной) при длительном нагревании до полного разложения всех твердых фаз, включая трудно растворимый графит. Этот длительный процесс сопровождается потерями металлов в виде летучих хлоридных, карбонильных и карбоксильных комплексов [6]. Кроме того, обычно часть графита остается в нерастворимом осадке, что также ведет к опущимым потерям металлов. Метод МС-ИИТР позволяет проводить анализ металлов в твердой навеске и обычно применяется для анализа металлов и их сплавов. В нашем случае он впервые был использован для анализа непроводящих геологических образцов благодаря разработанной модели ионного источника тлеющего разряда на базе полого катода [7]. Для анализа готовится суспензия из исследуемого порошка и ацетона, которая тонким слоем нано-

**Таблица 3.** Содержание золота и платины (г/т) в графитовых метасоматитах

№ обр.	Au	Pb	Метод анализа	Au*
02-3	13	4	МС ИИТР	0.15
02-3	30	–	АЭС ИСП	0.15
03-1а	5	16	МС ИИТР	–
03-3	3	6.7	То же	0.01
03-5	5	52	»	0.001

Примечание. Au\* – содержание Au в растворах, полученных при разложении силикатной составляющей проб (без графита) измерено на спектрофотометре АА-6200 (ДВГИ ДВО РАН, аналитик Т. А. Иванова).

сится на медный стержень, установленный в полом катоде. Чувствительность метода по Pt и Au составляет  $10^{-6}\%$ , по Pd она на порядок ниже. Для ее увеличения выполнялась серия экспозиций (10–30), которая затем суммировалась. Образец полученных спектров изотопов металлов приведен на рис. 2. На нем присутствуют стабильные изотопы  $^{194, 195, 196}\text{Pt}$ ,  $^{191, 193}\text{Ir}$ ,  $^{192}\text{Os}$ ,  $^{197}\text{Au}$  в соотношении, идентичном их распространности в природе [8]. Количественные результаты анализа приведены в табл. 3, из которой следует, что благороднометальная минерализация изученных пород связана с их графитизацией. Этот вывод подтверждается анализом растворов, полученных при растворении силикатной составляющей в царской водке и HF. В такие растворы переходят все компоненты за исключением графита, остающегося в осадке. Эти растворы были проанализированы на спектрофотометре АА-6200, в результате были установлены достаточно низкие концентрации Au (порядка  $10^{-5}$ – $10^{-6}\%$ ) при отсутствии Pt в пределах чувствительности анализа. Видимо, в этом случае в раствор переходит видимое золото, а золотоуглеродные и платиноуглеродные соединения остаются в графите. Эти данные соответствуют представлению о том, что благородные металлы могут находиться в межплоскостных расстояниях графита в непосредственной связи с несколькими атомами углерода [6], что обусловливает трудности обнаружения и анализа платиноидов в углеродистых толщах.

Заключение подтверждается также результатами экспериментального моделирования хемосорбции Au и Pt на битумоиды при  $200$ – $500^\circ\text{C}$ , 1 кбар [9, 10]. В опытах при  $500^\circ\text{C}$  установлена высокая сорбционная емкость графита по золоту до 0.01 m Au и платине до 0.004 m Pt, обусловленная концентрированием металлов в бензольных структурах при их дегидрировании в процессе метаморфизма.

Для решения вопроса об источнике углерода при региональной графитизации пород уссурийской серии был выполнен изотопный анализ углерода из всех графитизированных разностей пород изученного разреза. Анализ проведен в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН (аналитик Т.А. Веливецкая) на масс-спектрометре МАТ-252. Точность измерения изотопного соотношения  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ , %) составляла  $\pm 0.1\%$ . В результате были получены достаточно однородные значения, варьирующие в узком диапазоне от  $-8.5$  до  $-8.7\%$  во всех графитизированных разностях пород. Эти значения определенно характеризуют мантийный источник углерода [11, 12] и поступление углерода в составе газовой фазы. В пользу этого свидетельствует обильное развитие графита вдоль всех зон трещиноватости, дислокаций и глубинных разломов. Данные ИК-спектроскопии показали отсутствие в изученных породах других

углеродистых образований кроме графита, который встречается во всех метаморфических и изверженных породах этого региона. Обычно графит образует чешуи с варьирующим размером от 1 до 5 мм. При изучении микроструктуры графита на сканирующем зондовом микроскопе серии Solver установлена его глобулярная структура. Отсутствие проявлений аморфного углерода объясняется высокой степенью метаморфизма изученных пород. Методом фазового соответствия температура метаморфизма оценена в диапазоне 570–620°C при давлении порядка 3–4 кбар [11], в то время как начальная температура графитизации аморфного углеродистого вещества установлена экспериментально при 500°C,  $P_{\text{общ}} = 1$  кбар [10].

Таким образом, впервые установлены промышленные концентрации золота и платины в графитизированных породах Ханкайского массива. Учитывая широкое площадное проявление региональной графитизации пород при их значительной мощности по вертикали (более 3000 м), можно предполагать существование крупного Ружинского месторождения благородных металлов в изученном районе, относимое к потенциально промышленно значимой платинометальной формации черных сланцев и метасоматитов. По петрохимическому составу и степени метаморфизма описанные толщи соответствуют Воронежскому рудно-формационному типу, представленному высокоуглеродистыми плагиогнейсами обоянской серии, содержащими около 1.3–7.5 г/т Au и до 5.9 г/т Pt [14]. Спецификой изученных пород является крайне высокая степень углеродизации при слабых проявлениях сульфидизации, по крайней мере в пределах Ружинского разреза. На крыльях термокупольной структуры с уменьшением глубины эрозионного среза возрастает объем вулканогенно-терригенно-карбонатных протолитов с проявлениями наложенной сульфидизации, окварцевания и карбонатизации. Эти участки могут быть потенциально

перспективными на золото-платиноидное орудение карлинского типа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коробейников А.Ф. Нетрадиционные комплексные золото-платиноидные месторождения складчатых поясов. Новосибирск. Изд-во СО РАН. 1999. 225 с.
2. Додин Д.А., Чернышов Н.М., Яцкевич Б.А. Платинометальные месторождения России. СПб.: Наука. 2000. 735 с.
3. Ханчук А.И., Раткин В.В., Рязанцева М.Д. Геология и полезные ископаемые Приморского края. Владивосток. Дальнаука, 1995. 66 с.
4. Мишкин М.А., Ханчук А.И., Журавлев Д.З., Лаврик С.И. // ДРАН. 2000. Т. 374. № 6. С. 813–815.
5. Солоненко В.П. Геология месторождений графита Восточной Сибири и Дальнего Востока. М.: Изд-во геол. литер., 1951. 382 с.
6. Бельский Н.К., Небольсина Н.А., Оксеноид К.Г. и др. // ЖАХ. 1997. Т. 52. № 2. С. 150–153.
7. Сихарулидзе Г.Г. Ионный источник тлеющего разряда. Пат. RU 2174676 С1. 2001.
8. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Б., Розан Н.Р. Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975. 422 с.
9. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В. // Геохимия. 1999. № 5. С. 506–515.
10. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Некрасов И.Я. // ДАН. 2000. Т. 374. № 4. С. 529–531.
11. Летников Ф.А., Савельева В.Б., Аникина Ю.В. и др. // ДАН. 1996. Т. 347. № 6. С. 795–798.
12. Жмодик С.М., Миронов А.Г., Агафонов Л.В. и др. // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 2. С. 228–243.
13. Перчук Л.Л., Мишкин М.А., Котельников А.Р. и др. Очерки физико-химической петрологии. М., Наука. 1980. В. 9. С. 139–167.
14. Чернышов Н.М. // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геол. 1996. № 1. С. 114–133.