

*А.И. Ханчук, Н.В. Бердников, А.А. Черепанов,
Н.С. Коновалова*

**ТОНКОДИСПЕРСНЫЕ ЗОЛОТО И ПЛАТИНОИДЫ
В ГРАФИТОВЫХ СЛАНЦАХ БУРЕЙНСКОГО МАССИВА
– НОВЫЙ ТИП БЛАГОРОДНОМЕТАЛЛЬНОГО
ОРУДНЕНИЯ НА ДАЛЬНЕМ ВОСТОКЕ РОССИИ**

В настоящее время у исследователей и среди геологов-практиков наблюдается повышенный интерес к благороднометалльной минерализации высокоуглеродистых пород. Их высокая перспективность в качестве источника золота и платиноидов подкрепляется двумя факторами: широкой распространенностью черносланцевых толщ во многих регионах мира и отдельными аналитическими данными о высоких содержаниях в них платиноидов.

Среди высокоуглеродистых пород выделяются так называемые «черные сланцы», к которым относятся терригенные породы, формировавшиеся в различных обстановках седиментогенеза, объединенные повышенным содержанием углеродистого вещества углистой, битумной или графитовой субстанции. На Дальнем Востоке обстановки отложения черных сланцев изучены достаточно хорошо, все они приурочены к границам континент-океан [1]. Это рифей-палеозойские отложения чехла Сибирского кратона с повышенными содержаниями платиноидов [2], палеозой-нижнемезозойские отложения Южно-Верхоянской пассивной окраины кратона и турбидиты континентального склона. Последние вмещают крупное Наталкинское месторождение золота. Черные сланцы широко распространены в составе турбидитового матрикса мезозойских и кайнозойских террейнов аккреционных призм Сихоте-Алиня, Монголо-Охотии, Северо-Востока России, Камчатки и Сахалине, образовавшихся в ходе субдукции. Характерны они для террейнов турбидитовых бассейнов, формировавшихся в периоды

скольжения океанической плиты вдоль континента. К этой обстановке, например, относится Журавлевско-Амурский террейн Сихотэ-Алиня.

Деформация, метаморфизм и внедрение гранитов в террейны аккреционных призм и турбидитовых бассейнов привели к формированию ряда крупных кварц-сульфидных месторождений золота. К ним относятся такие известные месторождения, как Майское, Токур, Маломырское, Глухое и др. На некоторых месторождениях обнаружено присутствие элементов платиновой группы. В результате изучения руд месторождения Наталка установлено, что платина и палладий находятся в сульфидах [3].

На Буреинском массиве распространены рифей-кембрийские черные сланцы, которые отличаются аномально высоким содержанием углерода – до 20 % и более. Местами они представляют собой месторождения графита. Условия седиментогенеза графитовых сланцев изучены недостаточно, но, учитывая их ассоциацию с кремнистыми сланцами, железо-марганцевыми образованиями, можно предполагать, что это составные части аккреционной призмы, которые первоначально отлагались на внешней (океанической) стороне глубоководного желоба, где поток терригенного материала ослабевал, и создавались условия для нахождения органики.

Наши исследования графитосодержащих сланцев Буреинского массива показали их перспективность как нетрадиционного источника благородных металлов и особенно металлов платиновой группы.

На Буреинском массиве платиноидная минерализация приурочена к черносланцевым породам Кимканского и Мельгинского блоков, а также к останцам пород кровли интрузивных тел Сутарского тектонического блока.

В Мельгинском прогибе платиноносны сульфид-графитовые сланцы нятыгранской свиты рифейского возраста. Породы свиты прослежены на расстояние более 75 км, в них выделено несколько пласто- и линзообразных тел сульфидизированных графитовых сланцев протяженностью до 8 км и мощностью 50–250 м с содержаниями Pt до 0,36 г/т, Pd до 0,12 г/т и Os до 0,08 г/т. Платиновая минерализация сопровождается повышенными содержаниями P, V, Cu, Cr, Ni, Au, Ag, U [2].

Повышенная платиноносность установлена в породах Сутарского тектонического блока, представленных графитовыми слан-

цами сутырской (верхний докембрий), а по последним данным, кимканской толщи (нижний кембрий).

В Кимканском прогибе платиноносны графитовые сланцы мурндавской свиты (V-С) и кимканской толщи (нижний кембрий). Для них характерна повышенная радиоактивность и сульфидизация. По данным опробования выделяются 4–6 метровые пласты с аморфным или тонкозернистым графитом и содержаниями Pt от сотых долей до 10 г/т, Pd – 0,003–0,6 г/т. Содержания других платиноидов – тысячные, редко десятые доли г/т. Порода также характеризуется относительно повышенными содержаниями V (0,6–0,8 %), Mo (до 0,02 %), Cr, Ni, Y, реже Ba, W, Ag, P [4].

В черносланцевых породах на золоторудных месторождениях Селемджино-Кербинской СФЗ Амуро-Охотской ГСС постоянны находки в шлихах и концентратах металлов и минералов платиновой группы.

Нам представляется, что указанные породы являются носителем нового типа благороднометалльного оруденения, в настоящее время недостаточно изученного и не вовлеченного в промышленное освоение. Особый интерес представляют данные о формах присутствия благородных металлов в графитсодержащих породах и надежные оценки валовых концентраций в них золота и платиноидов. Отсутствие этих сведений делает практически невозможной оценку параметров извлекаемости полезных компонентов и разработку технологий их выделения. В связи с этим основной целью данной работы является изучение состава, морфологии и размерности выделений платиноидов в графитсодержащих породах, а также оценка эффективности существующих методов анализа концентраций в них благородных металлов.

Поиск и изучение выделений благородных металлов в графитсодержащих породах произведены нами с помощью растровой электронной микроскопии на примере черных сланцев сутырской и кимканской толщ на востоке Буреинского массива [5]. Толщи входят в состав Хинганской серии верхнерифейско-нижнекембрийского возраста, подвержены метаморфизму зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фации, имеют единый структурный план и повышенное содержание углерода.

Сутырская толща слагает протяженный (75 x 5 км) тектонический блок в зоне Хинганского глубинного разлома. В ее составе преобладают углеродистые сланцы, филлиты, метаалевролиты с

содержанием $C_{\text{орг}}$ 1–22 %. Сланцы в различной степени сульфидизированы, иногда содержат сеть тонких кварцевых прожилков. Сульфиды (пирит, в меньшей мере пирротин, халькопирит, арсенопирит, ковелин, марказит) образуют мелкую (до 1 мм) вкрапленность, иногда прожилки и линзочки размером 0,5–2 см. Углеродистый материал представлен тонкодисперсным аморфным агрегатом и тонкими чешуйками графита (0,001–0,03 мм).

Кимканская толща по литологическим признакам подразделена на две подтолщи: нижнюю – кремнисто-терригенную и верхнюю – терригенную. Нижняя подтолща представлена глинистыми и кремнисто-глинистыми, часто углеродистыми сланцами, фтаниитами, алевролитами, песчаниками, известняками, доломитами, яшмовидными кремнистыми породами, гематитовыми и магнетит-гематитовыми рудами, риолитами мощностью 900–1070 м. Верхняя подтолща сложена песчаниками, алевролитами, глинистыми сланцами с прослоями фтаниитов, известняков, туфов, риолитов и базальтов общей мощностью 800–900 м. Содержание углеродистого вещества, местами за счет контактового метаморфизма переходящего в графит, достигает 3–9, реже 12–25 %. В углеродистых разностях часто содержится рассеянная сульфидная (пирит, пирротин) минерализация.

Растровые электронно-микроскопические с рентгеноспектральным микроанализом (РЭМ-РСМА) исследования проводились на РЭМ EVO 40HV (Carl Zeiss, Германия), оснащенный энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350 (Oxford Instruments, Великобритания). Чувствительность метода по характеристикам производителя не ниже первых мас. %, диаметр электронного пучка 20–30 нм, наиболее часто применявшееся ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка 100 пА. Для количественного анализа использовались комплексный эталон № 6067 фирмы «МАС» (Великобритания) и библиотека профилей линий элементов, встроенная в программу INCA. Поиск и фотографирование включений драгметаллов велись в режиме обратно рассеянных электронов (BSE-детектор), при котором золото и платиноиды, как элементы с большим массовым числом, обеспечивают интенсивное «свечение» таких включений на фоне остальных породообразующих минералов. Микроанализ включений проводился в режиме вторичных электронов (SE-детектор).

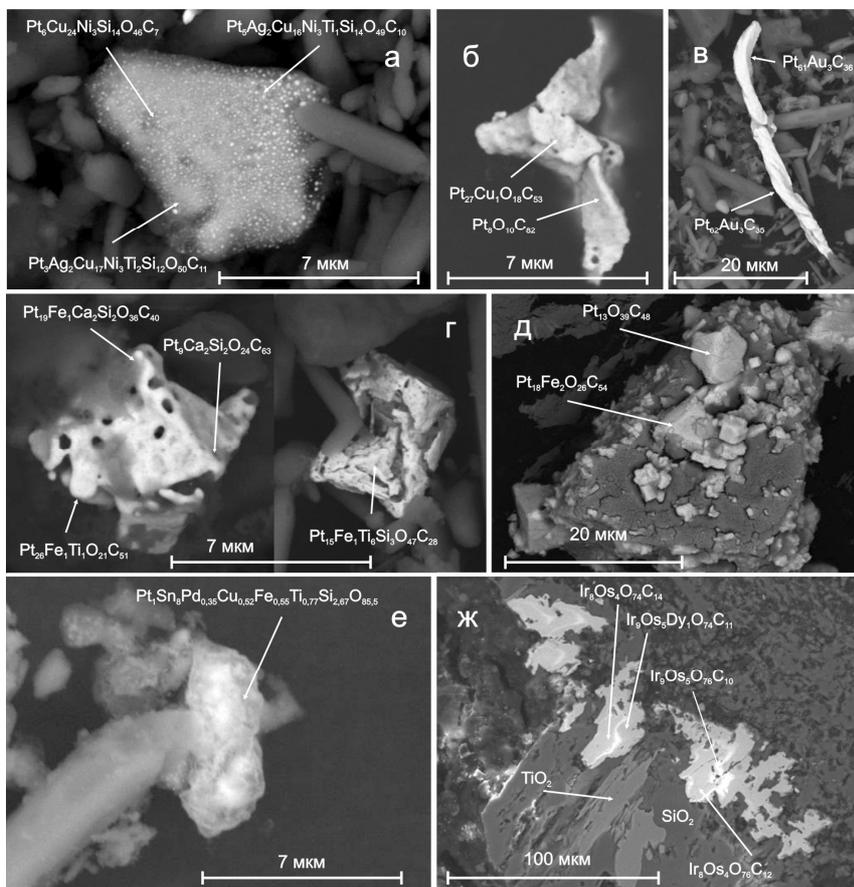
В сутырской толще платиноиды обнаружены и изучены в образцах тонкозернистых графитсодержащих частично сульфидизированных кварц-серицитовых сланцев, отобранных на левом берегу р. Сутырь и характерных для состава толщи на всем ее протяжении. В нижней подтолще кимканской толщи анализу подверглись графитсодержащие сланцы, магнетит-гематитовые графитистые сланцы, руды Кимканского месторождения и продукты их изменения (желтые охры), а также доломиты. В сланцах и рудах обнаружены платина и осмистый иридий, в доломитах – только осмистый иридий.

Платиноиды в этих породах имеют следующие основные формы выделения (см. рисунок): тонкодисперсную (а), пластинки (б) и проволоочки (в), кристаллическую (г, д, ж) и субкристаллическую (е). Первые три характерны для платины, кристаллы – для платины и осмистого иридия, субкристаллы – для соединений платины с палладием.

Тонкодисперсные (<100 нм) выделения платины образуют агрегаты, в состав которых кроме Pt (16,6–28,5¹) входят Ag (до 6,6), Cu (27,6–36,8), Ni (4,0–4,9), Ti (до 3,3), Si (9,5–10,3), O (18,2–24,0) и C (2,1–4,0). Пластинки, зачастую агломерированные по 3-5 шт., состоят из Pt (57,1–84,2), Cu (до 1), O (4,6–6,2) и C (10,9–36,6). Наиболее богаты платиной проволоочки (91,6–92,9), в их составе диагностируется устойчивая примесь Au (3,9–5,2) и C (3,2). Нередко платина образует полые (футляровидные) и цельные кубические кристаллы. Первые обычно единичны, в их составе зафиксированы Pt (58,8–82,3), Fe (до 1,3), Ti (до 6,9), Ca (до 2), Si (до 2), O (5,5–17,2) и C (7,5–25). Цельные кристаллы платины, как правило, образуют слоевидные агрегаты («щетки») и состоят из Pt (66,6–75,7), Fe (до 2), O (8,7–17,3) и C (13,7–15,8).

Палладий диагностирован в сложном субкристаллическом или аморфном соединении состава Pt (8,2), Sn (35,6), Pd (1,3), Cu (1,2), Fe (1,1), Ti (1,3), Si (2,7), O (48,6). Выделения осмистого иридия часто приурочены к краям микропустот, образовавшихся после выщелачивания сульфидов, и находятся в непосредственном контакте с кварцем и рутилом.

¹ Здесь и далее концентрации элементов приведены в мас. %.



Включения платиноидов в графитсодержащих сланцах Буреинского массива по [5] с изменениями (а-г – кимканская толща, после кислотного растворения; д – сутырская толща, анилиф): а – агрегат тонкодисперсных включений; б – пластинки; в – проволочки; г – футляровидные кристаллы; д – щетки; е – субкристаллическое (аморфное?) выделение; ж – осмистый иридий в породной матрице

РЭМ-РСМА фиксирует в нем Ir (34,3–43,5), Os (15,4–23,1), O (23–35,6), C (2,7–7,4), а также примесь редкоземельных элементов Yb (до 2,1), Dy (до 3,2), Gd (до 2,4), редко Rb (до 2,2), Co (до 1,3), Ti (до 1,4), Si (до 2,1).

Содержания благородных металлов в графитсодержащих породах этих толщ, определенные различными методами, показаны в таблице.

Толща	Элемент	Данные анализов различными методами, г/г							
		Полуколичественный рентгеноспектральный (ФГУП Дальгеофизика)	ICP-MS с кислотным разложением (ИТиГ ДВО РАН)	ICP-MS со сплавлением с NiS (НИГИ, Хайдерабад)	Пробирный (ФГУП Дальгеофизика)	В тлеющем разряде (ИОЧМ РАН, Черноголовка)	Термохимический (ООО Афинор)	Нейтронная активация с облучением от лабораторного источника (ИХ ДВО РАН)	Нейтронная активация с облучением в реакторе (Красноярск-26)
Сутырская	Au	до 0,1	0,325-0,338	0,178-1,433	0,011-0,013	11-76	17-24	Сумма Au+PGE 39-100	0,022
	Pt	до 0,04	0,007-0,009	0,047-0,072	<0,03	1,2-27	40-80		12-55
	Pd	до 0,01	0,023-0,030	0,051-0,090	0,015-0,016	8-80	15-24		
	Os			0,004-0,019		4,2-22			
	Re			0,04-0,213		1,6-10,4			0,21
	Ir					2,2-16			
	Ru			0,005-0,009		1-25			11
Кимканская	Au				0,022-0,11	17-88		0,016	
	Pt				<0,03	5,7-26		8-110	
	Pd				0,058-0,072	5,5-90			
	Os					2,8-22			
	Ir					3,6-21			
	Ru					2,2-35		5	

Из таблицы видно, что методы, предполагающие кислотное и пробирное разложение образцов, показывают очень низкие содержания драгметаллов, в то время как неразрушающие физические методы и метод с термохимическим разложением обнаруживают существенно более высокие их концентрации. Мы полагаем, что причина этого явления состоит в исключительной устойчивости металлоорганических соединений, которыми, по нашим данным, сложены изученные включения.

Графитсодержащие породы Буреинского массива содержат платиноиды в разных формах выделения. По нашему мнению, наиболее ранней формой выделения платины в них являются тонкодисперсные агломераты, содержащие в своем составе большое количество других элементов. Последующая перекристаллизация и, возможно, переотложение ведут к частичному очищению платины от примесей и формированию пластинчатых и кристаллических форм. Иридий и осмий концентрируются в осмистом иридии, особенностью которого являются высокие содержания кислорода и углерода.

Методами химического анализа, предполагающими кислотное растворение проб, платина, иридий и осмий в изученных породах практически не фиксируются. Такие особенности черных сланцев, по-видимому, связаны с наличием в них углерода, который «бронирован» выделениями благородных металлов, защищая их от кислотного растворения. Кроме того, углерод и/или его окисленные формы, как показывает РЭМ-РСМ анализ, всегда присутствуют в составе изученных выделений платиноидов, также значительно повышая их устойчивость.

Наши исследования показали, что графитсодержащие породы сутырской и кимканской толщ содержат платиноиды в виде микровключений размером единицы-десятки микрон. Их состав в целом может быть описан формулой $(Au, МПГ)_a(C)_b(O)_c$, где a , b и c варьируют в широких пределах. Наличие углерода и кислорода принципиально отличает эти микровключения от традиционных (самородных) форм выделения золота и платиноидов, обуславливает их исключительную устойчивость к внешним воздействиям (обжиг, окисление, кислотное разложение), что создает трудности в анализе валового содержания обычными методами и создании технологий обогащения и переработки таких руд. Кроме того, анализ имеющихся данных позволяет говорить

о возможности присутствия значительного количества благородных металлов (особенно платины) в структуре графита и других углеродистых минералов породы на атомарном или молекулярном уровне (вхождение в кластеры и др.) [6].

Принципиальная новизна этого типа руды заключается в том, что он содержит значительные количества (на уровне промышленных содержаний в рудах самых крупных эксплуатирующихся месторождений мира) благородных металлов, образующих металлоорганические соединения и входящих в кристаллическую структуру графита на наноуровне. Этим он значительно отличается от сходных (в определенной степени), хорошо изученных черносланцевых месторождений, содержащих углерод в виде органических соединений и включающих благородные металлы в свободной форме в ассоциации с сульфидами и кварцем. Глубинная суть этого различия, вероятно, состоит в том, что благодаря своей слоистой структуре графит обладает уникальной способностью образовывать с металлами так называемые соединения внедрения (интеркалаты). Как показали исследования, при вхождении металлов, в частности платины, в графитовую матрицу происходит увеличение расстояния между соседними графитовыми слоями, сопровождающееся перераспределением электронной плотности и последующим вхождением молекул внедряемого вещества в расширенное межплоскостное пространство. Поэтому благородные металлы часто используют в соединениях с графитом в нанотехнологиях для производства материалов с разнообразными полезными свойствами. Таким образом, сорбционная способность графита в отношении металлов многократно выше, чем у аморфного углерода из органики. Особенно это касается платины, которую совершенно не способны сорбировать гуминовые кислоты – основная форма исходного углерода в черных сланцах.

Проведенные нами исследования предполагают наличие в высокоуглеродистых породах особого типа благороднометалльного оруденения, до сих пор не изученного и не вовлеченного в промышленное использование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Геодинамика*, магматизм и металлогения Востока России / под ред. А.И. Ханчука. Владивосток: Дальнаука, 2006. Кн. 1. 572с.; Кн. 2. 981с.
2. *Черепанов А.А.* Платиноносность черносланцевых пород Хабаровского края // Типы седиментогенеза и литогенеза и их эволюция в истории Земли: материалы Всерос. литологического совещ. (Екатеринбург, 14–16 окт. 2008 г.). Т. 2. С. 384–387.
3. *Плюснина Л.П., Ханчук А.И., Гончаров В.И., Сидоров В.А., Горячев Н.А., Кузьмина Т.В., Лихойдов Г.Г.* Золото, платина и палладий в рудах Наталкинского месторождения (Верхне-Колымский регион) // Докл. РАН. 2003. Т. 391, № 3. С. 383–387.
4. *Гурская Л.И.* Платинометалльное оруденение черносланцевого типа и критерии его прогнозирования. СПб.: ВСЕГЕИ, 2000. 208 с.
5. *Ханчук А.И., Бердников Н.В., Черепанов А.А., Коновалова Н.С., Авдеев Д.В.* Первые находки видимых платиноидов в черносланцевых толщах *Буреинского массива (Хабаровский край и Еврейская АО) // Докл. АН. 2009. Т. 424, № 5. С. 672–675.
6. *Матвиенко В.Н., Калашиников Ю.Д., Нарсеев В.А.* Кластеры – протоформа нахождения драгметаллов в рудах и минерализованных породах // Руды и металлы. 2004. №5. С. 28–36. **ИАБ**

Коротко об авторах

Ханчук А.И. – академик,
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток,
Vpmol@mail.ru
Бердников Н.В. – кандидат геолого-минералогических наук, старший
научный сотрудник,
Черепанов А.А. - кандидат геолого-минералогических наук, старший
научный сотрудник,
Коновалова Н.С. – младший научный сотрудник,
Институт тектоники и геофизики ДВО РАН, г. Хабаровск.
E-mail: nick@itig.as.khb.ru
E-mail: alexcherepanov@yandex.ru

