

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ ХАНКАЙСКОГО ТЕРРЕЙНА, ПРИМОРЬЕ

А.И. Ханчук, Л.П. Плюснина, В.П. Молчанов, Е.И. Медведев

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток

Высокоуглеродистые метаморфические породы рифейского возраста северной части Ханкайского террейна были впервые изучены на содержание в них благородных металлов (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Ru). Концентрации золота и платины по данным различных физико-химических аналитических методов варьируют в широком диапазоне: 0.01–52 г/т для Pt и 0.1–30 г/т для Au. Показано влияние различных методов химпробоподготовки и анализа на потери металлов в связи с трудностями разрушения металлоуглеродных связей. Изотопный состав углерода ($^{13}\text{C} = -8.5 \div -8.7 \text{ ‰}$) в графитизированных породах амфиболитовой фации, развитых в ядре палеодиapiro Ружинского разреза, указывает на мантийную природу углерода. В метатерригенных породах нижнекембрийского возраста, подверженных метаморфизму зеленосланцевой фации, изотопный состав углерода ($^{13}\text{C} = -19.9 \div -26.6 \text{ ‰}$) свидетельствует об его органическом происхождении. Повышенные содержания в них благородных металлов позволяют сделать вывод о полигенной природе источника углерода и металлов в длительно развивающейся рудообразующей системе.

Ключевые слова: благородные металлы, углерод, графит, метаморфизм, черные сланцы, Ханкайский террейн, Приморье, Дальний Восток.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно немало проявлений золото-платиноидной минерализации в углеродистых толщах Дальнего Востока, промышленное освоение которых сдерживается отсутствием надежных методов анализа и технологии извлечения благородных металлов из них. К таким объектам относятся высокоуглеродистые метаморфические комплексы северной части Ханкайского террейна, повышенные концентрации золота и платины в которых были выявлены нами в пределах месторождений графита Тамгино-Тургеневской группы [17]. Следует отметить, что крупные месторождения графита в междуречье рек Тамга и Кедровка были известны и разрабатывались с 1945 г. [15], однако ранее они не проверялись на содержание благородных металлов из-за отсутствия видимых форм их проявления. Целью данной работы являлось изучение распределения золота и элементов платиновой группы (ЭПГ) в породах Ружинского разреза и выяснение их связи с процессами графитизации.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОЛОЖЕНИЯ И МЕТАМОРФИЗМА ПОРОД

Долгое время существовало представление о кратонной природе Ханкайского массива. Однако новые геологические данные позволили отнести его к каледонским складчатым сооружениям [10, 15]. 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.

Возраст пород Ханкайского массива дискуссионный и варьировал по различным представлениям от архейского до раннепротерозойского. Последние данные по Sm-Nd систематике наиболее метаморфизованных пород Ханкайского массива позволили определить их среднерифейский возраст [10]. В этих породах установлен ранний этап регионально-го метаморфизма низкоградиентного широкозонального типа в условиях от эпидот-амфиболитовой до амфиболитовой фаций, возраст которого составил 730 млн лет. Поздний этап метаморфизма от зе-

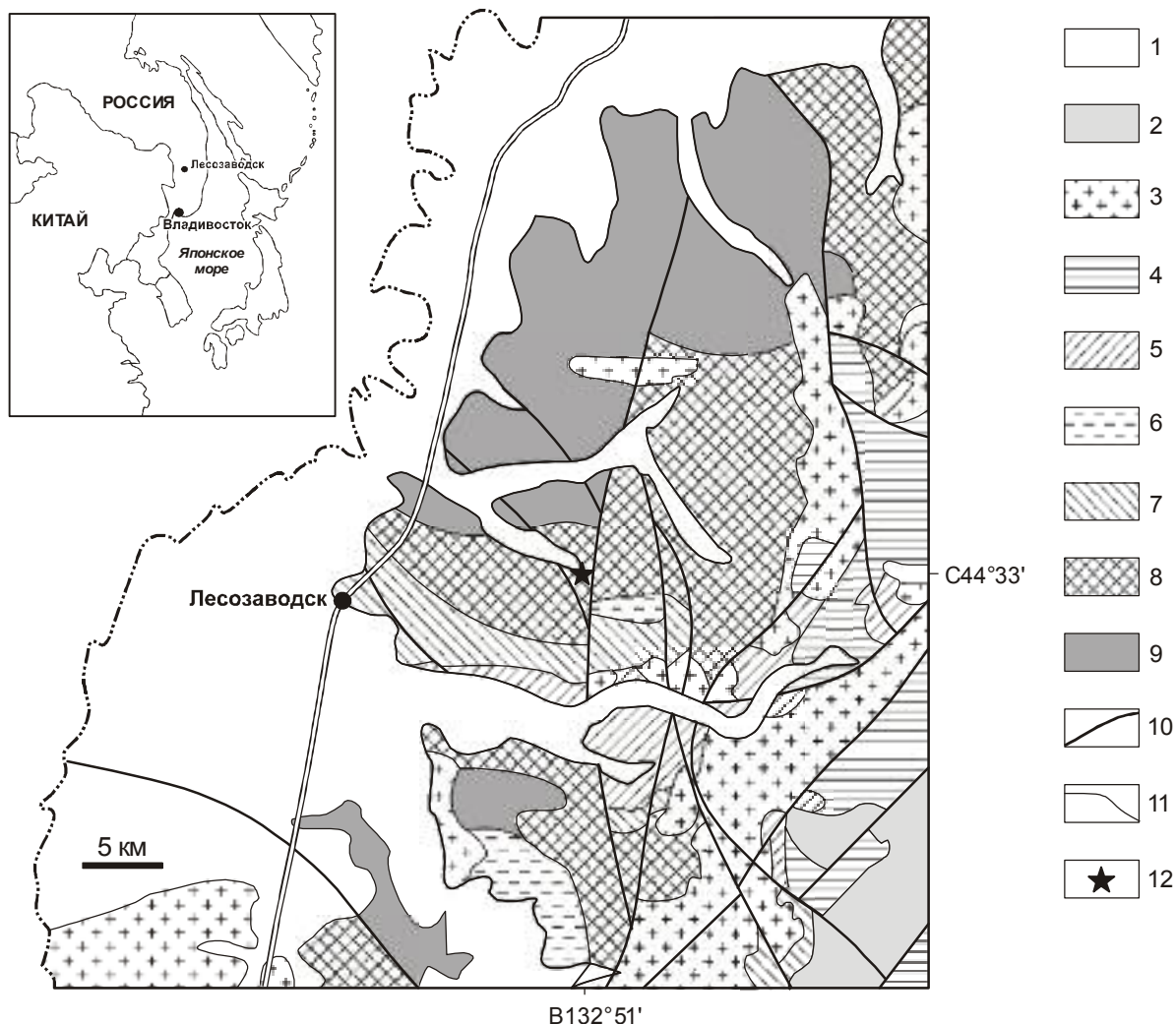


Рис. 1. Схематическая карта северной части Ханкайского террейна (составлена с использованием материалов В.И. Рыбалко и А.Н. Найденко).

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 (С 44°33', В 132°51').

леносланцевой до гранулитовой фаций связан с коллизийными событиями на рубеже кембрия и ордовика. В данных комплексах выделен ряд серий пород по степени метаморфизма (рис. 1). Наиболее глубоко метаморфизованы метасланцы иманской серии от амфиболитовой до начальных стадий гранулитовой фации. Более молодые породы уссурийской серии подвержены метаморфизму в условиях амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций. Метаморфизм пород лесозаводской серии более низкотемпературный от эпидот-амфиболитовой до зеленосланцевой фации. Терригенные породы орловской серии метаморфизованы в условиях зеленосланцевой фации.

Верхняя часть разреза метаморфического комплекса относится к нижнему кембрию и сложена плинистыми и черными филлитовидными 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 [16, 17].

В пределах изученного разреза комплекс пород уссурийской серии сложен переслаиванием биотит-полевошпат-графитовых, гранат-биотит-полевошпат-графитовых и биотит-мусковит-полевошпатовых сланцев с мраморами и согласными инъекциями био-

Таблица 1. Химический состав пород Ружинского разреза.

Обр. №	02-1	02-3	02-4	03-1а	03-2а	03-3	03-3г	03-5
SiO ₂	70.82	34.74	66.50	38.61	50.54	38.56	52.05	39.39
TiO ₂	0.22	0.19	0.05	0.02	1.65	0.32	1.11	0.39
Al ₂ O ₃	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 ₂ O ₃	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 ₂ O	0.95	0.93	1.90	2.18	4.07	1.83	3.13	1.72
K ₂ O	7.90	3.03	6.38	2.92	3.85	1.58	5.67	1.51
H ₂ O ⁻	0.10	0.59	сл	0.20	сл	сл	0.57	сл
H ₂ O ⁺	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. 02-1, 02-3, 02-4 – графитизированные лейкократовые гранито-гнейсы; 03-1а – графитовый метасоматит по биотитовому гранито-гнейсу; 03-2а, 03-3г – биотит-полевошпатовый сланец; 03-3 – гранат-биотит-полевошпат-графитовый сланец; 03-5 – графитизированный лампрофир (силикатный химический анализ, аналитик Ж.А. Щека).

титовых и лейкократовых гранито-гнейсов. Наряду с ними отмечаются маломощные (до 1 м) дайки лампрофиров основного-среднего состава, сопласные со сланцеватостью вмещающих пород. Химические составы пород разреза приведены в табл. 1. Во всех литологических разновидностях пород широко проявлены процессы наложенной графитизации в виде дисперсных фаз, мономинеральных жил и линзовидных включений, что отражается в высоком содержании в них углерода от 6 до 39 масс. %.

Наряду с графитизацией породы уссурийской серии подвержены калиевому метасоматозу, который проявляется в развитии прожилков и мегакристов микроклина и биотита. Отмечается также развитие секущих сланцеватость кварцевых и кварц-графитовых прожилков (рис. 2). Но при этом отсутствуют проявления наложенной сульфидизации, характерной для комплексных золото-платиноидных месторождений в черносланцевых формациях [5, 7]. Ружинский разрез расположен в ядре горст-антиклинальной складчатой структуры, крылья которой сложены слоистой толщей аспидных кварц-графитистых черных сланцев с высоким содержанием углерода, достигающим 25–30 % масс. Для этих пород характерно более равномерное распределение углеродистого вещества, также представленного графитом, судя по данным рентгеновского анализа.

Для выяснения природы графитизации, проявленной в региональном масштабе в междуречье рек Тамга, Кабарга и Кедровка, выполнен изотопный анализ углерода из метаморфитов амфиболитовой фации и черных сланцев, испытавших метаморфизм

зеленосланцевой фации. Анализ изотопного отношения $\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C}$ ($^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$, ‰) выполнен с точностью 0.1 ‰ на масс-спектрометре Finnigan MAT-252 в Аналитическом Центре ДВГИ ДВО РАН. Величина этого отношения в пробах, отобранных в ядре палеодиапира, характеризуется устойчивыми значениями в пределах $-8.5\div-8.7$ ‰ (табл. 2). Подобные величины характеризуют мантийный источник углерода [4], что подтверждается обильным развитием мономинерального графита вдоль зон дислокаций, трещиноватости, оперяющих глубинные разломы. В пользу мантийного происхождения углерода при дегазации мантии говорит развитие глобулярных микроструктур, установленных в изученных породах с помощью

Таблица 2. Изотопный анализ углерода в графитсодержащих метаморфических породах Ружинского разреза.

№ образца	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	Порода
Амфиболитовая фация		
02-1	-8.5	Графит в гранито-гнейсе
02-4	-8.7	Плагиогнейс
03-1	-8.6	Биотитовый гранито-гнейс
03-1а	-8.7	Прожилок графита в гнейсе
03-3	-8.6	Гранат-биотит-графитовый сланец
03-5	-8.5	Лампрофир
Зеленосланцевая фация		
04-22	-19.9	Серицит-кварц-графитовый сланец
04-24	-19.3	Серицит-кварц-графитовый сланец
04-17	-25.2	Филлитовидный сланец
04-34	-23.7	Филлитовидный черный сланец
04-40	-26.6	Черный аспидный сланец



Рис. 2. Кварц-графитовые жилы в кристаллических сланцах уссурийской серии.

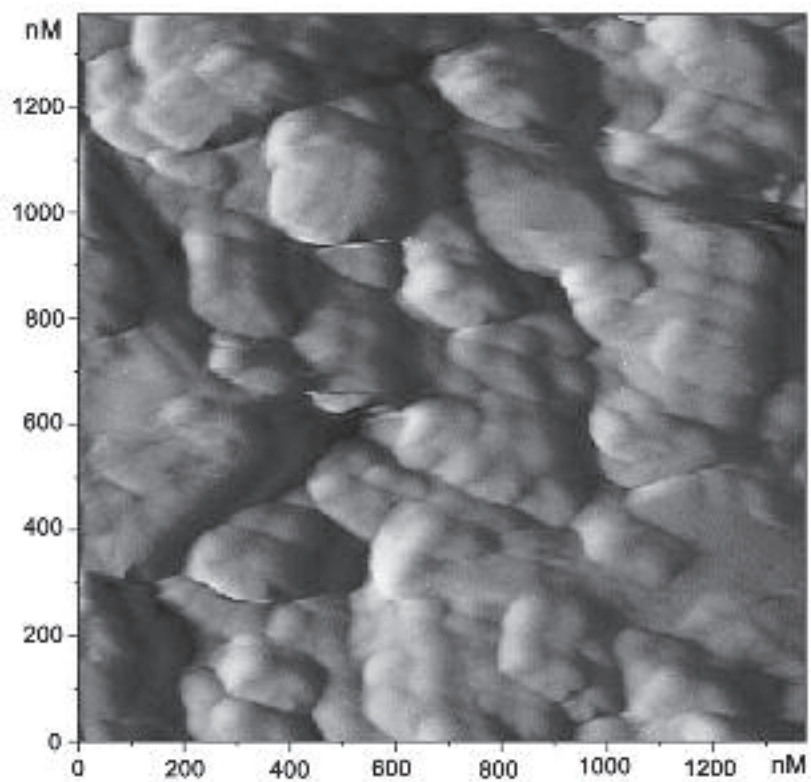


Рис. 3. Глобулярная микроструктура графита на нанометрическом уровне (обр.03-1а).

сканирующего атомно-силового микроскопа серии Solver (рис. 3). Известно, что конденсация углеродистых газов с понижением температуры способствует образованию глобулярных микроструктур в процессе фазового перехода из газообразного состояния в твердое [18].

В образцах черных сланцев орловской серии изотопный анализ углерода выявил вариации величин ^{13}C в более широком диапазоне от -19.9 до -6.5 ‰. Подобные значения указывают на органическую природу углерода, так как значения ^{13}C , заключенные в пределах -19.8÷-26.5 ‰, характеризуют органический углерод морских осадков [20]. Следует отметить, что полученные инфракрасные спектры изученных графитсодержащих пород показали отсутствие каких-либо органических комплексов и аморфного углерода, что свидетельствует о достаточно высокой степени метаморфизма, способствующего трансформации углеродистого вещества в графит.

Методом фазового соответствия температура метаморфизма пород амфиболитовой фации уссурийской серии была определена ранее в диапазоне 570–620 °С при общем давлении 3–4 кбар [11]. В Ружинском разрезе температура образования гранат-биотитового парагенезиса (обр.03-3) рассчитана с использованием биотит-гранатового геотермометра [21] и соответствует 600 °С. По данным микрозондового анализа в этих сланцах присутствуют две генерации биотита. Первая развита в основной массе и во включениях в порфиробластах граната и имеет состав $\text{K}_{1.02}\text{Mg}_{1.27}\text{Fe}_{1.33}\text{Ti}_{0.2}\text{Al}_{1.62}\text{Si}_{3.0}\text{O}_{12}(\text{OH})_2$. Вторая генерация биотита образует прожилки, секущие сланцеватость, и имеет более низкое содержание Ti и Fe – $\text{K}_{1.01}\text{Mg}_{1.69}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.02}\text{Al}_{1.92}\text{Si}_{2.95}\text{O}_{12}(\text{OH})_2$. Судя по морфологии биотитовых прожилков, вторая разновидность образовалась благодаря проявлению калиевого метасоматоза. Гранат также представлен двумя разновидностями. С первым биотитом сосуществует более магнезиальный гранат $\text{Ca}_{0.16}\text{Mg}_{0.45}\text{Fe}_{2.27}\text{Mn}_{0.18}\text{Ti}_{0.01}\text{Al}_{2.0}\text{Si}_{3.0}\text{O}_{12}$, развитый в центральной части порфиробластов, во внешних зонах которых отмечается тот же гранат пироп-андрадитового ряда, но с более высоким содержанием андрадитовой компоненты – $\text{Ca}_{0.14}\text{Mg}_{0.38}\text{Fe}_{2.32}\text{Mn}_{0.16}\text{Al}_{2.0}\text{Si}_{3.0}\text{O}_{12}$, что отражает регрессивный характер зональности. В данных РТ-условиях устойчив графит, поскольку переход аморфного углерода в графит установлен экспериментально при 500 °С и давлении 1 кбар [12]. Более высокое по сравнению с экспериментальным флюидное давление (3–4 кбар) должно способствовать понижению температуры графитизации аморфного углерода.

МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Низкие содержания ЭПГ в углеродсодержащих породах, отсутствие самостоятельных минеральных выделений платиноидов обуславливают значительные трудности их анализа и ограничивают круг методов, пригодных для аналитики. Площадное проявление графитизации пород Ханкайского террейна еще более осложняет данную проблему из-за высокой устойчивости графита к окислительному разложению, необходимому для выделения и освобождения благородных металлов [3]. В связи с этим при исследовании пород Ружинского рудного поля было использовано несколько методов физико-химического анализа благородных металлов.

Первые определения повышенных содержания золота и платины в изученных породах были выполнены физическим методом ионной масс-спектрометрии (ИМС) в Институте микроэлектроники и высокочистых веществ РАН (Черноголовка). Данный метод впервые применен для анализа непроводящих веществ благодаря использованию ионного источника тлеющего разряда на базе полого катода [14]. В результате получены спектры изотопов благородных металлов, включающие $^{194,195,196}\text{Pt}$, $^{191,193}\text{Ir}$, ^{192}Os , ^{197}Au . Результаты анализа ИМС приведены в табл. 3 в сравнении с определениями концентраций золота и платины на атомно-эмиссионном спектрометре с индукционно-связанной плазмой и на атомном абсорбере, выполненных в Аналитическом Центре ДВГИ. Данные последних методов анализа, требующих длительной химпробоподготовки с разложением проб в сильных окислительных средах, оказываются значительно ниже значений, полученных ИМС, за исключением обр. 02-3 (табл. 3). Вероятно, это обусловлено наличием кластерных форм нахождения металлов в графите, что приводит к образованию прочных металлоуглеродных связей и, соответственно, к потерям металлов до двух порядков в ходе операций кислотного выщелачивания. Потери металлов могут происходить в форме летучих карбониллов или карбонил-хлоридов при прокаливании проб в HClO_4 [1, 2]. Помимо этого, часть графита остается в нерастворимом осадке, что также ведет к ощутимым потерям металлов.

Чтобы подтвердить связь благородных металлов с углеродистым веществом, был выполнен анализ растворов, полученных при растворении силикатной составляющей в царской водке и HF. В такие растворы переходят все компоненты за исключением графита, остающегося в осадке. Анализ растворов осуществлен на спектрофотометре АА-6200, пока-

Таблица 3. Содержание золота и платины (г/т) в графитсодержащих породах Ружинского разреза.

№ обр.	Au	Pt	Метод анализа	Порода
02-1	40	н\о	ICP-AES	Гранито-гнейс с графитом
02-3	13	4	IMS	Гранито-гнейс с графитом
02-3	30	н\о	ICP-AES	То же
03-1a	5	16	IMS	Гранито-гнейс
03-3	3	6.7	IMS	Гранат-биотит-графитовый сланец
03-5	5	52	IMS	Лампрофир
04-7a	12	20	IMS	Эндоскарн с дисперсным графитом
04-7a	1.04	1.15	AA	То же
04-7б	12	14	IMS	Скарнированный мрамор
04-7б	0.16	1.51	AA	То же
04-17	7.2	5	IMS	Серицит-кварц-графитовый сланец
04-17	0.66	1.30	AA	То же
04-29	15	18	IMS	Лампрофир
04-29	0.46	1.28	AA	То же
04-40	17	24	IMS	Серицит-кварц-графитовый сланец
04-4	0.18	1.29	AA	То же
04-9	2.2	3.3	IMS	Черный сланец, Тамга
04-9	0.14	0.82	AA	То же

Примечание. н\о – не определялось, AA – спектрофотометр AA-6200, ICP-AES – атомно-эмиссионная спектроскопия, IMS – ионный масс-спектрометр.

завшем низкие концентрации золота при отсутствии платины и палладия в пределах чувствительности прибора. Последующее длительное разложение прокаленных при 600 °С графитовых осадков в HClO₄ и HF позволило определить содержание золота до 16.68, платины до 14.15 и палладия до 5.67 г/т в отдельных пробах (табл. 4).

Полученные данные свидетельствуют о тесной связи благороднометалльной минерализации с гра-

фитом и о существенных потерях металлов в результате эмиссии летучих металлоорганических комплексов. В связи с этим для разложения “упорных” графитсодержащих пород был использован метод окислительного фторирования с помощью BrF₃ и KBrF₄, разработанный в Институте неорганической химии СО РАН [9, 19]. Достоинством этого метода является высокая селективность и степень извлечения объектов анализа. В результате анализа 40 проб Ружинского разреза установлено присутствие широкого спектра благородных металлов (в г/т): Au – 0.021–3.57, Ag – 0.2–4.41, Pt – 0.04–3.56, Pd – 0.02–0.55, Ir – 0.002–0.055, Os – 0.011–0.09, Ru – 0.007–0.2, Rh – 0.001–0.74. Химпробоподготовка включала фторидное разложение исходной навески (3–5 г) и ее перевод в твердую сульфатную субстанцию с последующим анализом благородных металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС). Необходимо отметить, что полный спектр всех ЭПГ отмечен в черных сланцах и дайках лампрофиров и не характерен для гранито-гнейсов, мраморов и скарнов (табл. 5).

Впоследствии в дубликатах этих же проб определялось содержание золота с помощью нейтронно-активационного анализа (НАА) в Институте химии ДВО РАН. Навеска проб для анализа составляла 0.5 кг. Результаты этого анализа в сравнении с предыдущим приведены в табл. 6, где, за исключением нескольких проб, отмечается хорошая сходимость полученных содержаний золота в пределах ошибок данных методов. Однако максимальные концентрации золота в отдельных пробах усредняются только по результатам нейтронно-активационного анализа.

Приведенные выше данные (табл. 3–6) отражают значительное расхождение величин концентрации золота и платины в изученных породах по данным разных методов анализа. Это является следствием использования различных способов пробо-

Таблица 4. Содержание благородных металлов (г/т) в пробах, фракционированных на растворимую силикатную часть и графит в осадке.

№	Au*	графит**			ΣAu	Содержание С, % масс.	Порода
		Au	Pt	Pd			
02/1	0.73	16.68	8.68	5.67	17.41	35	Графитовый метасоматит
02/3	0.56	2.83	2.15	0.99	3.39	~ 4.7	Плагиогнейс с графитом
02/4	0.61	4.18	2.39	1.23	4.79	~ 6.3	Гранито-гнейс
03/1a	-	2.56	4.14	3.31	2.56	5.6	Графитовый метасоматит
03/3	0.1	5.37	14.15	7.31	5.47	30	Гранат-биотит-графитовый сланец
03/5	1.26	0.04	4.46	1.24	1.30	29	Лампрофир

Примечание. * – содержание Au в растворимой силикатной части определено на спектрофотометре AA-6200, ** – содержание Au, Pt и Pd в графите, прокаленном при 600 °С, с последующим разложением и окислением в HF и HClO₄ (в течение 30 суток).

Таблица 5. Содержание благородных металлов (г/т) в различных литологических разновидностях пород по данным атомно-эмиссионной спектроскопии после окислительного фторидного разложения.

№ обр.	Au	Pt	Pd	Ag	Rh	Ru	Ir	Os	Порода
04-13	1.89	1.08	0.13	0.81	-	0.015	0.003	0.014	черные сланцы
04-16	2.73	0.2	0.36	1.21	-	0.011	0.004	0.011	-/-
04-40	1.82	0.05	0.31	1.01	-	0.012	0.006	0.013	-/-
04-34	2.01	2.15	0.10	0.34	0.46	0.045	0.009	0.017	Лампрофир
04-34a	2.23	1.41	0.14	0.27	0.74	0.035	0.015	0.017	-/-
04-29a	1.45	0.04	0.13	2.47	-	0.045	0.019	0.029	Скарноид
04-77	1.43	1.99	0.45	4.41	0.08	0.08	0.02	0.02	-/-
04-1a	0.61	1.91	0.24	0.65	0.005	-	-	-	плагиогнейс
04-33	0.77	2.56	0.38	0.67	-	-	-	-	гранито-гнейс
04-78	0.044	0.044	0.08	0.51	-	-	-	-	-/-
04-3	0.2	1.67	0.14	0.47	-	-	-	-	Скарн
04-82	0.18	0.03	0.36	1.65	-	-	-	-	-/-
04-107	0.29	0.08	-	0.31	-	-	-	-	Мрамор
04-7	0.22	1.44	0.17	1.10	-	-	-	-	жильный графит
04-108	1.01	0.09	0.28	0.52	0.005	0.007	-	-	жильный кварц

Таблица 6. Содержание золота в графитоносных породах Ружинской площади (г/т) по данным нейтронно-активационного анализа (НАА) и атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с предварительным фторидным разложением.

№ образца	НАА	АЭС	Порода
04-1	≤ 0.8	0.51	Плагиогнейс
04-16	1.8	0.71	Графитовый прожилок в плагиогнейсе
04-2a	≤ 0.7	0.636	Биотитовый гранито-гнейс
04-3	≤ 0.2	0.198	Пироксеновый скарн
04-3a	≤ 1.0	0.876	Лампрофир
04-5	2.6	0.2	-/-
04-7a	≤ 1.1	1.18	-/-
04-13	≤ 0.3	0.143	Скарноид
04-16	0.9	1.89	Черный сланец
04-27	≤ 1.4	-	Плагиогнейс
04-28	≤ 0.7	0.23	-/-
04-29	15.2	1.73	Лампрофир
04-33	0.4	0.774	Гранито-гнейс
04-35	0.4	0.767	Плагиогнейс
04-40	0.4	1.82	Аспидный сланец
04-68	14.2	н/о	Графитовый метасоматит
04-73	0.8	0.03	Эндоскарн
04-74	2.1	0.112	Плагиогнейс графитизированный
04-75	1.6	-	-/-
04-77	≤ 0.5	0.05	Скарноид
04-78	≤ 0.4	0.044	Гранито-гнейс
04-80	0.9	0.37	Эндоскарн с графитом
04-81	1.7	0.043	-/-
04-101	≤ 1.2	0.57	Лампрофир
04-107	6.8	0.29	Мрамор с графитом до 7 %
04-107к	17.1	0.29	Мрамор с графитом до 30 %
04-108	0.5	1.01	Жильный кварц

Примечание. НАА выполнены в Институте химии ДВО РАН (Иваненко В.В.), анализы АЭС выполнены в Институте неорганической химии СО РАН, Новосибирск (Митькин В.М.).

подготовки, сопровождающихся определенными потерями металлов за счет как выделения летучих металлоорганических комплексов, так и неполного вскрытия графита в ряде случаев. Оптимальные содержания золота и платины установлены физическими методами ионной масс-спектрометрии и нейтронно-активационного анализа, не требующих предварительной химпробоподготовки. Анализ металлов методом ИМС происходит из малой твердой навески (до 100 мг), что приводит к завышению концентраций металлов при пересчете на тонну руды и, как следствие, затрудняет его использование при оценке общих запасов металлов. В то же время, этот метод рационально использовать при поиске скрытого оруденения на больших площадях развития углеродсодержащих пород.

МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ

Микроскопические выделения самородного золота микронного и субмикронного размера нередко присутствуют в графитовых скоплениях. Микрондовый анализ отдельных золотин показал его высокую чистоту при колебаниях состава в узких пределах: Au – 79.27–97.16, Ag – 3.3–22.02 (% масс.). Видимые минеральные формы ЭПГ обнаружить не удалось даже при съемке на электронном микроскопе. Для графита характерно обилие включений рудных и аксессуарных минералов: магнетита, пирита, циркона, торита, монацита, самородной меди, Y-Th-P фаз, Cu-Sn и Cu-Sn-Fe сплавов, реже арсенопирита.

Присутствие широкого спектра редких и рассеянных элементов (Ba, Sr, Cu, Zn, Hg, Ni, Cr, Ti, V, Mn, W, Zr, La, Ta, Nb, Re) установлено в графитизированных породах Ружинского разреза с помощью рентгено-флюоресцентного анализа. Наиболее высокие со-

держания этих элементов характерны для лампрофи-
ров, в которых их суммарное содержание, включая
также Hf, Tb, Y, U, As, Cd, Er, отсутствующих в дру-
гих породах, достигает 1 % масс. Наряду с ними в
изученных породах присутствуют летучие компонен-
ты: F – 100–400 г/т, Cl до 40 г/т, P₂O₅ до 0.48 %, SO₃
от 0.02 до 0.1 % масс., свидетельствующие о возмож-
ной реализации газотранспортных реакций.

Поскольку повышенные содержания ЭПГ были
отмечены в дайках лампрофиров, нами были пред-
приняты попытки определить минералы-концентра-
торы ЭПГ. С этой целью был использован микрозон-
довый анализ на приборе CamScan MV 2300 с разме-
ром зонда 157–200 nm в ИЭМ РАН (Черноголовка).
Результаты расчетов, выполненных по программе
INCA Energy 200, приведены в табл. 7 для ряда мине-
ралов (обр.03-5). Оказалось, что во всех измеренных
зернах магнетита присутствует платина, причем ус-
танавливается положительная корреляция концент-
раций Pt и REE в магнетите, что исключает случай-
ный характер замеров. Во всех других фазах, вклю-
чая акцессорные монацит, торит и ортит, присут-
ствие Pt не было обнаружено. Золото было отмечено
только в гиперстене. Присутствие Pt и Au в магнети-
те и гиперстене предполагает их магматический ис-
точник.

**Таблица 7. Химический элементный состав монаци-
та, магнетита (Mgt) и гиперстена (вес %) по данным
микрозондового анализа.**

Элемент	Мона- цит	Mgt	Mgt	Mgt	Mgt	Гипер- стен	Гипер- стен
Na	0.19	0.14	0.12	0.19	0.33	0.38	0.36
Mg	-	0.24	0.20	0.43	0.36	0.18	0.17
Al	0.48	0.09	0.07	-	-	2.17	2.02
Si	3.87	2.74	2.33	2.68	2.26	19.53	18.07
P	7.29	0.01	0.01	-	-	0.39	0.17
Cl	0.17	0.18	0.16	0.09	0.08	0.36	0.34
K	0.22	0.03	0.03	0.03	0.04	0.13	0.12
Ca	9.14	0.73	0.64	0.53	0.46	3.06	2.84
Ti	0.29	0.05	0.04	0.10	0.09	0.02	0.02
Cr	-	-	-	0.16	0.15	0.15	0.14
Mn	-	0.20	0.19	0.07	0.06	-	-
Fe	5.08	69.97	61.92	69.71	61.37	34.74	32.43
Sr	0.24	0.11	0.10	-	-	-	-
La	3.92	0.35	0.32	0.49	0.44	-	-
Ce	1.55	0.12	0.11	0.27	0.23	0.08	0.17
Pr	0.46	-	-	0.06	0.05	0.32	0.39
Nd	1.20	-	-	0.26	0.24	0.48	0.45
Pt	-	0.09	0.08	0.20	0.17	-	-
Pb	0.24	0.36	0.32	0.26	0.22	0.55	0.51
Au	-	-	-	-	-	0.15	0.13
Th	39.32	-	-	0.20	0.10	0.52	0.48
O	26.35	24.05	32.94	24.05	33.28	36.55	40.99
U	-	-	0.45	-	-	-	-
Сумма	100.01	99.46	99.58	99.78	99.91	99.76	99.80

Лампрофиры имеют порфиробластовую струк-
туру. Обычно порфиробласты сложены темноцвет-
ными фазами: гиперстеном, диопсидом и биотитом –
и составляют до 55 % объема породы. Основная мас-
са сложена калишпатом и плагиоклазом (An₄₅₋₄₇) с
примесью тонкопризматической роговой обманки до
2 % и кварца до 3 %. Графит распределен неравно-
мерно, формируя дисперсные зерна, скопления и
тонкие прожилки. Его содержание в лампрофирох
варьирует от 3 до 30 %. Химический состав лампро-
фиров приведен в табл.1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокоуглеродистые породы северной части
Ханкайского террейна характеризуются развитием
площадной графитизации, с которой связаны повы-
шенные содержания благородных металлов. Регио-
нальное развитие процессов графитизации метамор-
фических комплексов прослеживается в северной ча-
сти Ханкайского террейна от Глазовки до Рожде-
ственки (рис. 4). Следует отметить, что линия распо-
ложения площадей интенсивной графитизации имеет
субмеридиональную северо-восточную ориентиро-
вку, совпадающую с субмеридиональным направле-
нием глубинных разломов и сопровождающих их
дизъюнктивов. Это подтверждает предположение об
участии глубинного источника углерода в процессах
графитизации.

Проблема вхождения металлов в структуру уг-
леродистого вещества активно обсуждается в литера-
туре [1, 8, 13]. Экспериментальные данные позволя-
ют говорить о наличии в структуре графита устойчи-
вых металлоуглеродных связей, формирующихся при
дегидрировании ароматических структур в процессе
метаморфизма [12]. При этом металлы встраиваются
в деформированные кольца, занимая место водорода
в гексагонах [1]. Данное предположение подтверж-
дается изучением кластерных форм золота в графитсо-
держащих рудах ряда известных золоторудных ме-
сторождений. Анализ обширного электронно-микро-
скопического материала позволил зафиксировать
скопление сферических золотоорганических прото-
кластеров, размещенных между слоистыми пакетами
графита [8]. Сферическая форма кластеров, имею-
щих зональное строение с чередованием слоев ме-
таллического и графитового состава, объясняет их
устойчивость при термической обработке графитсо-
держащих проб и трудности современных аналити-
ческих методик, связанных с окислением и деструк-
цией металлоуглеродных связей.

В породах изученного метаморфического комп-
лекса, слагающего центральную часть палеодиапира,
преобладают протолиты магматического генезиса,

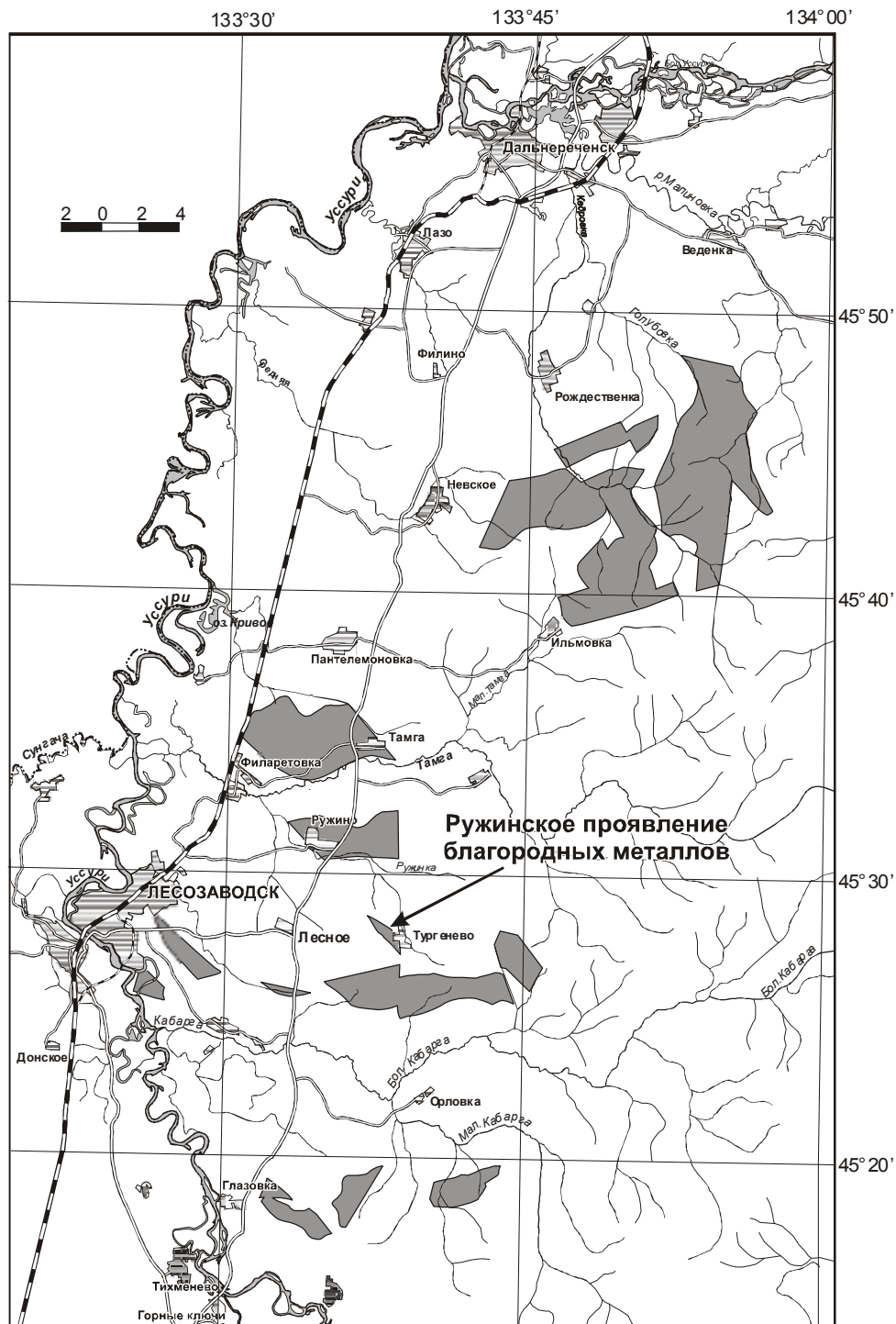


Рис. 4. Карта расположения площадной графитизации (серая заливка) в северной части Ханкайского террейна.

Составлена по материалам Приморского геологического управления.

метаморфизованные в условиях амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций. Наряду с региональной углеродизацией в них широко проявлены процессы калиевого метасоматоза–фельдшпатизации и биотитизации. В рудовмещающем комплексе можно выделить следующие признаки, характерные для месторождений благородных металлов в зонах развития мантийно-корового диапиризма:

- 1) значительный вертикальный масштаб благороднометалльной и графитовой минерализации;
- 2) приуроченность рудовмещающих пород к горст-антиклинальным структурам, имеющим складчато-блоковое строение и литологическую неоднородность;
- 3) развитие гранитоидов различного состава и даек лампрофиров, согласных со сланцеватостью;

4) тесная ассоциация благородных металлов с углеродистым веществом и наличие тяжелых изотопов углерода мантийного происхождения;

5) концентрация в рудах геохимически разнотипных элементов (Au, Ag, W, Ta, Rb, Hg, Re, Bi, Cu, Pt, Pd, Os, Ir, Co, Ni, Ti, U, Sr, и т.д.);

6) отсутствие собственных минеральных микрофаз у ЭПГ;

7) слабое проявление процессов гидротермальной сульфидизации и окварцевания;

8) развитие процессов пневматолиго-гидротермальной углеродизации. Углеродисто-кремнистые метасоматиты (“флюидизиты”) часто имеют сланцеватую текстуру и внешне не отличимы от черных сланцев. Обычно они выделяются в виде аспидно-филлитовидных сланцевых зон на крыльях термокупольных структур [3].

Эти признаки характерны для месторождений, относимых к флюидно-магматогенному генетическому типу [3, 6, 7]. Согласно представлениям данных исследователей, формирование таких нетрадиционных месторождений происходило при участии процессов магматизма, метаморфизма и метасоматизма на фоне длительно развивающихся мантийно-коровых палеодиапиров. Источником углерода и металлов служили процессы мантийно-корового метасоматизма, проявление которых приурочено к развитию глубинных разломов и связанных с ними дислокаций земной коры.

Слабое развитие процессов окисления и сульфидизации и восстановительная среда в процессе углеродизации и газотранспортных реакций, осуществляющих эмиссию металлов из флюидно-магматического глубинного источника, обусловили отсутствие собственных минеральных форм ЭПГ в породах Ружинского рудного поля. Отмеченное выделение самородного золота связано с неустойчивостью карбониллов золота в условиях метаморфизма. Их разрушение при нагревании в условиях метаморфизма и метасоматизма приводит к переходу золота из возбужденного состояния в нейтральное [6]. Другая часть золота, связанная с ароматическими углеводородами в бензольных структурах, образует более устойчивые металлоуглеродные связи, которые сохраняются при метаморфизме вплоть до 500 °С [12]. Поэтому в описываемых рудах только часть золота находится в свободной форме. В силу этих особенностей руды Ружинского рудного поля являются “упорными” и требуют значительных затрат при извлечении из них благородных металлов.

Отмечается неравномерное распределение благородных металлов в породах различного литологи-

ческого состава, что затрудняет выделение наиболее перспективных площадей. Установленные повышенные содержания золота и платины в ряде проб, так же как широкое площадное развитие высокоуглеродистых пород при их значительной вертикальной мощности (до 3000 м и выше), позволяют предполагать существование промышленных запасов благородных металлов. Для их оценки необходимо проведение детальных разведочных работ в пределах развития высокоуглеродистых пород, включая метатерригенные породы митрофановской и орловской свит.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума ДВО РАН, проект 06-II-CO-08-029 “Геолого-генетические модели крупномасштабных месторождений благородных, цветных и редких металлов Севера Дальнего Востока России”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бельский Н.К., Небольсина Л.А., Оксеноид И.Г. и др. Разложение проб при определении платины в углеродистых породах // Журнал аналитической химии. 1997. Т. 52, № 2. С. 150–53.
2. Варшалл Г.М., Велюханова Т.К., Корочанце в А.В. О связи сорбционной емкости углеродистого вещества по отношению благородных металлов с его структурой // Геохимия. 1995. № 8. С. 1191–1199.
3. Винокуров С.Ф., Новиков Ю.Н., Усатов А.В. Фуллерены в геохимии эндогенных процессов // Геохимия. 1997. № 9. С. 937–944.
4. Галимов Э.М., Миронов А.Г., Жмодик С.М. Природа углеродизации высокоуглеродизированных пород Восточного Саяна // Геохимия. 2000. № 4. С. 355–360.
5. Додин Д.А., Чернышов Н.М., Яцкевич Б.А. Платинометальные месторождения России. СПб.: Наука, 2000. 729 с.
6. Иванкин П.Ф., Назарова Н.И. Методика изучения рудоносных структур в терригенных толщах. М.: Недра, 1988. 251 с.
7. Коробейников А.Ф. Нетрадиционные комплексные золото-платиноидные месторождения складчатых поясов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 222 с.
8. Матвиенко В.Н., Калашников Ю.Д., Нарсеев В.А. Кластеры – протоформа нахождения драгметаллов в рудах и минерализованных породах // Руды и металлы. 2004. № 5. С. 28–36.
9. Митькин В.Н., Левченко Л.М., Ханчук А.И., Лихойдов Г.Г. Определение благородных металлов в черносланцевых материалах рудных месторождений Восточной Сибири, Северо-Востока и Приморья с применением окислительного фторирования // Труды науч. конф. Иркутск. 2005. Т. 2. С. 228–231.
10. Мишкин М.А., Ханчук А.И., Журавлев Д.З., Лаврик С.И. Первые данные о Sm-Nd систематике метаморфических пород Ханкайского массива // Докл. РАН. 2000. Т. 374. С. 813–815.
11. Перчук Л.Л., Мишкин М.А., Котельников А.Р. и др. Термодинамические условия метаморфизма пород Ханкайского массива // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980. Вып. IX. С. 139–167.

12. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Авченко О.В. Экспериментальное моделирование сорбции золота на углеродистое вещество при 20–500 °С, 1 кбар // *Геохимия*. 2004. № 8. С. 864–873.
13. Развозжаева Э.А., Спиридонов А.Н., Цыханский В.Д. и др. Плагина в углеродистом веществе руд месторождения Сухой Лог // *Геология и геофизика*. 2002. Т. 43. С. 286–296.
14. Сихарулидзе Г.Г. Ионный источник с полым катодом для элементного анализа твердых тел // *Масс-спектрометрия*. 2004. Т. 1, № 1. С. 21–30.
15. Солоненко В.П. Геология месторождений графита Восточной Сибири и Дальнего Востока. М.: Изд-во геол. литер., 1951. 382 с.
16. Ханчук А.И., Раткин В.В., Рязанцева М.Д. Геология и полезные ископаемые Приморского края. Владивосток: Дальнаука, 1995. 66 с.
17. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. Первые данные о золото-платиноидном оруденении в углеродистых породах Ханкайского массива, Приморье // *Докл. РАН*. 2004. Т. 397, № 4. С. 524–529.
18. Юшкин Н.П., Павлишин А.И., Асхабов А.М. Ультрадисперсное состояние минерального вещества и проблемы нанаминералогии // *Минер. журнал*. Киев. 2003. Т. 25, № 4. С. 7–31.
19. Mitkin V.N., Galizky A.A., Korda T.M. Some observations on the determination of gold and the platinum-group elements in black shales // *Geostandards Newsletter*. 2000. V. 24. P. 227–240.
20. Naidu A.S., Scalan R.S., Feder N.M. Stable organic carbon isotopes in sediments of the north Bering-South Chukotsk seas, Alaskan-Soviet Arctic shelf // *Continental Shelf Res.* 1993. V. 13. P. 669–691.
21. Perchuk L.L., Lavrentieva I.V. Experimental investigation of exchange equilibria in the system cordierite-garnet-biotite // In: "Advances in physical geochemistry". New York. Springer Verlag. 1983. P. 199–239.

Поступила в редакцию 10 мая 2006 г.

Рецензент А.А. Черепанов

A.I. Khanchuk, L.P. Plyusnina, V.P. Molchanov, Ye.I. Medvedev

Noble metals in the high-carbon metamorphic rocks of the Khanka terrane, Primorye

The high-carbon Riphean metamorphic rocks of the northern part of the Khanka terrane were first studied for noble metal content (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, and Ru). Based on physical-and-chemical analytical evidence, gold and platinum concentrations vary within a wide range from 0.01 to 52g/t for Pt and 0.1 to 30g/t for Au. It is shown how different methods of chemical sample preparation and analysis affect metal loss due to complexities in the destruction of metal carbonic ties. The isotope composition of carbon in the amphibolite-facies graphitized rocks which are developed in the core of the paleodiapir in the Ruzhinsky section is represented by the uniform values of $^{13}\text{C} = -8.5-8.7\text{‰}$, indicative of the mantle nature of carbon. The isotope composition of carbon ($^{13}\text{C} = -19.9-26.6\text{‰}$) of the Lower Cambrian metaterrigenous rocks subjected to greenschist metamorphism suggests its organic origin.

Key words: noble metals, carbon, graphite, metamorphism, black schists, Khanka terrane.