

## Графитизированные комплексы северной части Ханкайского террейна – новый тип комплексных благороднометалльных месторождений

А. И. Ханчук,<sup>1</sup> Л. П. Плюснина,<sup>1</sup> В. П. Молчанов,<sup>1</sup> и Е. И. Медведев<sup>1</sup>

Получено 30 сентября 2010; опубликовано 15 ноября 2010.

В рифей-кембрийских графитсодержащих породах развитых в северной части Ханкайского террейна впервые установлено повышенное содержание благородных металлов (БМ). Методом окислительного фторирования с последующим анализом на ИСП-АЭС определен широкий спектр БМ: 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 г/т. Физические методы анализа – ионная масс-спектрометрия и нейтронно-активационный анализ, не требующие химпробоподготовки, показали в тех же пробах более высокие концентрации: Au до 17,8, Pt до 18,55, Pd до 6,67 г/т. Эта разница отражает существенные потери БМ при термоокислительном разложении графитсодержащих проб в результате эмиссии летучих металлоорганических соединений. Выполнены квантовохимические расчеты взаимодействия кластеров Au(0), Pt(0) и Ag(0) с фрагментами графенов, моделирующих структуру графита. Рассчитанная более высокая энергия взаимодействия кластеров платины с графенами по сравнению с золотом и серебром объясняет трудности обнаружения и анализа видимых форм платины в графите. Сделан вывод, что формирование металлоорганических соединений с галогенами происходит в неравновесных условиях газотранспортных реакций, когда основными формами выделений являются наноразмерные фазы. Это определяет установленное неравномерное распределение БМ в графите. Показана связь БМ минерализации с проявлением процесса региональной углеродизации в ходе магматической активизации, обусловившей площадное развитие регионального метаморфизма и графитизации. Изученные графитсодержащие породы представляют собой новый тип комплексного БМ оруденения, отличного от черносланцевых формаций. **КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** Графитизированные комплексы, благороднометалльные месторождения, Ханкайский террейн, графены, ДВГИ РАН.

**Ссылка:** Ханчук, А. И., Л. П. Плюснина, В. П. Молчанов, и Е. И. Медведев (2010), Графитизированные комплексы северной части Ханкайского террейна – новый тип комплексных благороднометалльных месторождений, *Вестник ОНЗ РАН*, 2, NZ11003, doi:10.2205/2010NZ000066.

### Введение

Комплексные месторождения металлов в углеродсодержащих метаморфических комплексах в настоящее время рассматриваются в качестве нового перспективного источника золота, платиноидов и широкого спектра других элементов (медь, уран, редкие земли, серебро, молибден и т.д.) [Додин и др., 2004]. Подобные объекты будут играть ведущую роль в горнодобывающей промышленности XXI века в связи с острой необходимостью

расширения сырьевой базы благородных металлов. Так, научно-методический совет межотраслевой программы “Платина России” определил месторождения, локализованные в углеродистых терригенных и метаморфических комплексах пород, в качестве важнейшего резерва платиноидного сырья России.

Выделяются следующие типы месторождений и перспективных объектов: Тимский Pt–Pd–Au и Онежский U–V–Mo–Pt–Pd в зонах рифтогенеза докембрийских щитов и массивов, Сухоложский Pd–Pt–Au (углеродисто-терригенная, карбонатно-терригенная сероцветная формация), Любинский Au–Ag–Pt–Pd (углеродистая терригенно-красноцветная толща чехла платформ, цехштейн), Таймырский (углеродистая терригенно-сероцветная формация складчатых областей), Полярно-уральский (углеродисто-сланцевая толща офиолитовых

<sup>1</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия

Табл. 1. Химические составы пород Ружинского и Тамгинского участков

Окислы	02–3	03–3	04–17	04–40	04–13	04–77*	04–7а	04–101*	02–1	02–4	04–27**	06–14**
	Кристаллосланцы		Черные сланцы		Скарны		Лампрофиры		Гранито-гнейсы		Плагиограниты	
SiO <sub>2</sub>	37,74	38,56	81,26	68,30	17,85	34,60	51,30	52,07	70,82	66,50	67,90	67,99
TiO <sub>2</sub>	0,19	0,32	0,42	0,75	0,25	0,38	1,16	1,04	0,22	0,05	0,14	0,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,03	8,95	7,20	12,32	2,48	5,86	21,31	19,29	12,61	12,33	17,27	13,75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,29	2,18	2,20	4,33	0,20	3,17	3,39	7,57	0,58	1,81		
FeO	5,50	0,85	0,34	0,62	2,16	0,35	6,05	1,76	–	–	1,45	4,16
MnO	0,03	0,06	0,01	сл	0,11	0,05	0,03	0,10	0,02	0,01	0,02	0,12
MgO	0,58	2,16	0,40	0,80	3,01	1,49	1,78	4,01	0,32	0,62	4,90	0,92
CaO	0,20	2,51	0,18	сл	42,31	20,57	1,95	1,30	3,04	0,28	3,04	4,04
Na <sub>2</sub> O	0,93	1,83	0,47	0,63	0,24	0,59	2,61	2,67	0,95	1,90	2,70	4,35
K <sub>2</sub> O	3,03	1,58	2,20	3,31	0,61	0,99	6,75	7,31	7,90	6,38	1,47	2,38
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	–	0,12	0,23	сл	сл	0,12	0,29	–	–	0,06	н/о
H <sub>2</sub> O <sup>–</sup>	0,59	сл	0,22	0,10	сл	0,62	0,21	сл	0,10	–	н/о	н/о
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3,73	5,97	2,11	3,69	1,59	3,63	2,59	1,47	0,98	2,45	н/о	н/о
C	36,47	34,57	3,24	4,52	28,81	27,89	0,33	0,77	2,08	7,33	1,70	0,84
Σ	98,11	99,54	100,37	100,37	99,62	100,19	99,92	99,87	99,48	99,58	100,65	98,64

\* породы Тамгинского участка.

\*\* рентгено-флюоресцентный анализ, остальные данные силикатного анализа (аналитик Ж. А. Шека).

поясов), Ханкайский (углеродисто-сланцевые образования в рифтогенных прогибах срединных массивов), Налькинский (углеродисто-терригенная сероцветная формация), Южнокитайский Mo–Au–Pt–Pd (углеродисто-терригенно-карбонатная толща с горизонтами фосфатов) [Додин и др., 2000]. Как видим, месторождения благородных металлов образуются в углеродистых комплексах различного возраста, в различных геодинамических обстановках и характеризуются различной геохимической специализацией.

Повышенные концентрации благородных металлов (БМ), установленные в последние годы в графитизированных комплексах на Дальнем Востоке, позволяют считать эти объекты перспективными на месторождения благородных металлов [Ханчук и др., 2007, 2009, 2010]. Наибольший интерес в этом отношении представляют высокоуглеродистые метаморфические комплексы северной части Ханкайского террейна, не исследованные ранее на благороднометалльную минерализацию. На этой площади широко проявлена региональная графитизация в метаморфических комплексах пород протерозойско-кембрийского возраста. По данным геологоразведочных работ [Солоненко, 1953] здесь выделен Лесозаводский графитоносный район общей площадью 1900 км<sup>2</sup> и три графитоносных узла: Тамгинский, Тургеневский и Иннокентьевский (Рис. 1). В пределах этого комплекса установлен ранний этап регионального метаморфизма низкоградиентного широкозонального типа в условиях амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций, возраст которого составил 730 млн. лет [Мишкин и др., 2000]. Поздний этап регрессивного метаморфизма от гранулитовой до зеленосланцевой фаций связан с коллизионными событиями на рубеже кембрия и ордовика. Месторождения гра-

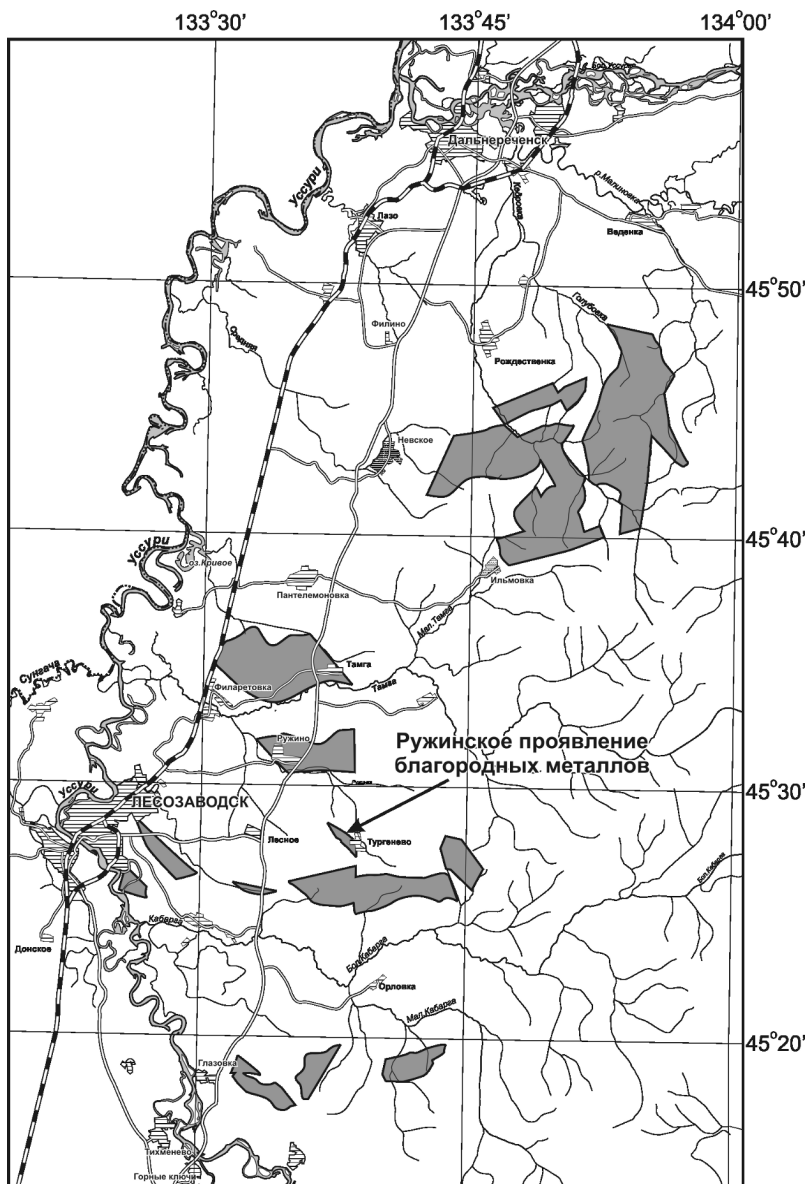
фита приурочены к зонам интенсивного расланцевания в пределах мощного коллизионного пояса складчатых и сдвиговых деформаций.

Целью данного исследования является изучение связи графитизации с минерализацией благородных металлов, определение количественного содержания последних на площади Тургеневского и Тамгинского месторождений графита, описание форм проявления золота и платиноидов в изученных комплексах метаморфических пород.

### Краткая геологическая характеристика объекта исследований

Тургеневский графитоносный узел расположен в пределах Ружинского палеодиопаира, в ядре которого эрозийным срезом вскрыт комплекс пород уссурийской серии, метаморфизованных в условиях амфиболитовой фации. Комплекс сложен переслаиванием гранат-биотит-полевошпатовых, биотит-кварц-полевошпатовых кристаллосланцев и плагиогнейсов с мраморами и согласными инъекциями биотитовых и лейкократовых очковых гранито-гнейсов. Мрамора на контакте с гранито-гнейсами скарнированы. Отмечается присутствие мало-мощных даек (до 1 м) лампрофиров габбро-диоритового состава щелочного (калиевого) уклона. Аналогичный комплекс пород, за исключением даек лампрофиров, развит в пределах Тамгинского месторождения графита. Химические составы перечисленных разновидностей пород представлены в Табл. 1.

Уникальная особенность объекта исследований состо-



**Рис. 1.** Схематическая карта расположения площадной графитизации в северной части Ханкайского террейна. Масштаб 1 : 200000 (составлена по материалам Приморского геологического управления).

ит в том, что все распространенные здесь породы обнаруживают высокий уровень углеродизации вплоть до образования графитовых метасоматитов в виде прослоев, линз и прожилков графита варьирующей мощности (Рис. 2). Содержание углерода в метаморфитах варьирует от долей % до 39 мас. %. Неравномерное проявление графитизации обусловлено различной степенью дислоцированности и проницаемости пород для эндогенных углеродсодержащих флюидов. Дислокации и трещины, широко развитые на территории месторождений Тургенево-Тамгинской группы, хорошо маркируются тектонической графитовой глиной, представляющей графитовый милонит, в котором обнаруживаются обломки графит-серицит-кварцевых сланцев.

На крыльях антиклинальных структур эрозией вскрыты черные апотерригенные сланцы митрофановской свиты с высоким содержанием графита до 12 мас. %. Графит в них, как и в кристаллосланцах уссурийской серии, ориентирован согласно сланцеватости, хотя встречаются и секущие прожилки. Тонкокристаллические черные сланцы сложены кварцем, серицитом, графитом с примесью хлорита, их состав приведен в Табл. 1.

Наивысшая степень графитизации наблюдается в малых интрузивных телах гранито-гнейсов, прорывающих описываемый комплекс пород. Установлены следующие соотношения графита с минералами в графитизированных гранито-гнейсах и плагиио-гнейсах: графит кристаллизуется одновременно с другими фазами, образуя вза-

Табл. 2. Содержание золота и платины (г/т) в графитсодержащих породах Ружинского разреза

Номер 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	ISP-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
04-76	12	14	IMS	скарнированный мрамор
04-76	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

н/о – не определялось.

AA\* – спектрофотометр AA-6200, ICP-AES – атомно-эмиссионная спектроскопия, IMS – ионный масс-спектрометр.

имные прорастания с кварцем и биотитом. Наблюдаются как пересечения скоплений биотита графитовыми прожилками, так и секущие прожилки биотита в графите, что свидетельствует о синметаморфическом образовании графита.

В изученном комплексе отсутствуют проявления наложенной сульфидизации, характерные для большинства известных черносланцевых комплексов [Буряк и др., 2002]. Под микроскопом отмечены лишь акцессорные выделения микрокристаллов пирита и арсенопирита.



Рис. 2. Графитовые жилы в лейкократовом гранито-гнейсе.

**Табл. 3.** Содержание благородных металлов (г/т) в пробах, фракционированных на растворимую силикатную часть и графит в осадке

Номер	Au*	Графит**			$\Sigma$ Au	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	плаггиогнейс 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

\* – содержание Au в растворенной силикатной части определено на спектрофотометре АА-6200.

\*\* – содержание Au, Pt и Pd в графите, прокаленном при 600°C, с последующим разложением и окислением в HF и HClO<sub>4</sub> (в течение 30 суток).

## Методы и результаты анализа благородных металлов

Низкие содержания элементов платиновой группы (ЭПГ) в углеродсодержащих породах, отсутствие видимых 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 металлов. В связи с этим при исследовании пород Ружинского участка было использовано несколько методов физико-химического анализа.

Первые определения повышенных содержаний золота и платины в изученных породах были выполнены физическим методом ионной масс-спектрометрии (IMS) в Институте микроэлектроники и высокочистых веществ РАН (Черноголовка). Данный метод впервые применен для анализа непроявляющихся веществ благодаря использованию ионного источника тлеющего разряда на базе полого катода [Сихарулидзе, 2004]. Результаты анализа IMS показаны в сравнении с определениями концентраций золота и платины в этих пробах на атомно-эмиссионном спектрометре с индукционно-связанной плазмой и на атомном абсорбере, выполненных в Аналитическом центре ДВГИ (Табл. 2). Данные последнего метода анализа, требующего длительной химпробоподготовки с разложением проб в сильных окислительных средах, оказываются значительно ниже значений, полученных IMS.

Чтобы подтвердить связь БМ 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, показавшем низкие концентрации золота при отсутствии платины и палладия в пределах чувствительности прибора. Последующее длительное разложение прокаленных

при 600°C графитовых осадков в HClO<sub>4</sub> и HF позволило определить содержание в них золота до 16,8, платины до 14,15 и палладия до 5,67 г/т в отдельных пробах (Табл. 3).

Полученные данные свидетельствуют о тесной связи БМ с графитом 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 VBr<sub>3</sub> и KBrF<sub>4</sub>, разработанный в Институте неорганической химии СО РАН [Mitkin et al., 2000].

Достоинством этого метода является селективность и высокая степень извлечения объектов анализа. В результате анализа 24 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. 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 показаны в Табл. 4, где, за исключением нескольких проб, отмечается хорошая сходимость полученных содержаний золота в пределах ошибок данных методов. Однако максимальные концентрации золота в отдельных пробах устанавливаются только по результатам НАА.

Приведенные выше данные (Табл. 2–Табл. 4) отражают значительное расхождение величин концентрации золота и платины в изученных породах по данным разных методов анализа. Основные погрешности аналитики связаны с химпробоподготовкой. Различия в содержаниях ЭПГ наблюдаются даже в пределах одной пробы [Мионов и др., 2008; Ханчук и др., 2007]. При этом имеют место потери как за счет выделения летучих металлоорганических комплексов [Варшал и др., 1995], так и неполного вскрытия графита в ряде случаев. Оптимальные содержания золота и платины установлены физическими методами, не требующими предварительной химпробоподготовки. Однако анализ металлов методом IMS происхо-

**Табл. 4.** Содержание золота в графитоносных породах Ружинской площади (г/т) по данным нейтронно-активационного анализа (НАА) и атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с предварительным фторидным разложением

Номер образца	НАА	АЭС	Порода
04-1	≤ 0,8	0,51	плаггиогнейс
04-16	1,8	0,71	графитовый прожилок в плаггиогнейсе
04-2а	≤ 0,7	0,636	биотитовый гранитогнейс
04-3	≤ 0,2	0,198	пироксеновый скарн
04-3а	≤ 1,0	0,876	лампрофир
04-5	2,6	0,2	– " –
04-7а	≤ 1,1	1,18	– " –
04-13	≤ 0,3	0,143	скарноид
04-16	0,9	1,89	черный сланец
04-27	≤ 1,4	–	плаггиогнейс
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	плаггиогнейс
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	плаггиогнейс 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

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

дит из малой твердой навески (до 100 мг), что приводит к завышению концентраций металлов при пересчете на тонну руды и, как следствие, затрудняет его применение для оценки общих запасов металлов. В то же время, этот метод рационально использовать при поиске скры-

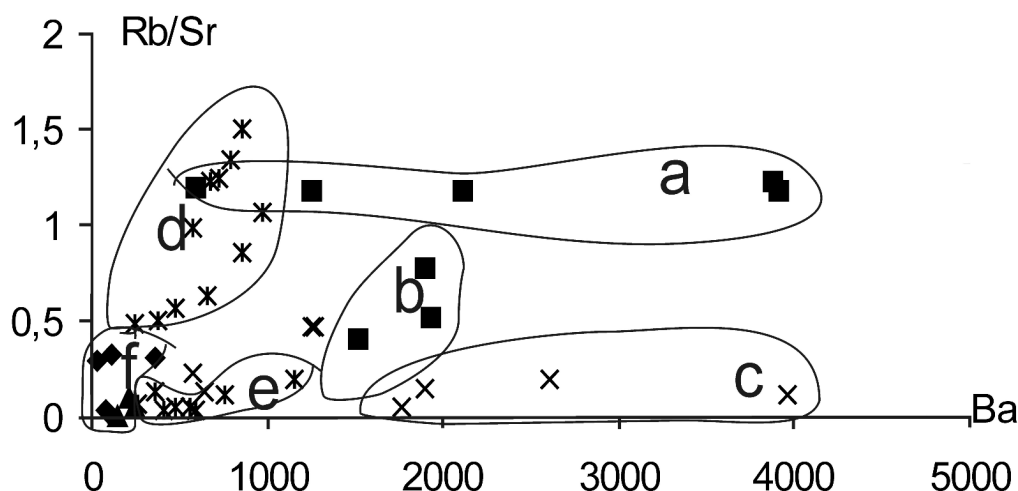
того оруденения на больших площадях развития углерод-содержащих пород.

Обобщая результаты анализа БМ в изученном комплексе, можно отметить, что самые высокие концентрации Au и Pt наблюдаются в кристаллосланцах и лампро-

**Табл. 5.** Содержание золота, платины и палладия ( $n \times 10^{-6}$ % масс) в графитизированных породах Ружинского и Тамгинского участков\*

Номер обр.	Au	Pt	Pd	Порода	Номер обр.	Au	Pt	Pd	Порода
04-6	4,56	8,28	3,21	лампрофир	04-80	2,19	23,10	1,24	эндоскарн
04-13	1,30	4,93	10,4	скарн	04-85	6,65	5,46	1,53	мрамор
04-17	17,10	9,03	3,89	черный сланец	04-87	6,44	17,80	1,39	скарн
04-18	61,0	11,10	13,40	скарн	04-88	2,25	9,21	6,80	гранит
04-33	1,93	9,25	1,00	гранито-гнейс	04-107	2,16	5,15	2,34	скарн
04-35	21,20	4,45	18,00	скарн	06-14	2,63	1,15	1,90	гранит
04-77	7,50	32,10	1,91	скарн					

\* Анализы выполнены на спектрофотометре Shimadzu AA-6800 в режиме электротермической атомизации с чувствительностью: Au –  $2,2 \times 10^{-7}$ , Pd –  $3,5 \times 10^{-8}$ , Pt –  $6,9 \times 10^{-7}$ %.



**Рис. 3.** Диаграмма Rb/Sr-Ba (в г/г) в породах Тургеневского и Тамгинского участков (а – черные сланцы митрофановской свиты, b – кристаллосланцы и плагиогнейсы уссурийской серии, с – лампрофиры, d – гранитогнейсы Тамгинского участка, e – гранито-гнейсы Ружинского (Тургеневского) карьера, f – скарны и кварц-графитовые жилы).

фирах; в гранито-гнейсах и скарнах Pt отмечается избирательно. Палладий встречен во всех породах на среднем уровне 0,02–0,65 г/т. Родий преобладает в лампрофирах, где его содержание достигает 5,30 г/т, в черных сланцах и гранито-гнейсах оно составляет не более 0,01 г/т. Для сравнения были рассмотрены черные сланцы, граниты и диопсид – гроссуляровые скарны митрофановской серии в окрестностях Тамгинского графитового месторождения (Табл. 5), в которых уровень концентрации золота, платины и палладия определяется величинами 10–5–10–6 мас.%. При этом БМ отмечаются во всех литологических разностях пород, однако, максимальные содержания получены в графитизированных скарнах, что вызвало к ним определенный интерес. С помощью электронного микроскопа в протолочках были отмечены золотины размером до 1 мм, но, несмотря на более высокое содержание в скарнах платины, обнаружить самостоятельные минеральные фазы ЭПГ не удалось, как и в породах Ружинского разреза

## Геохимия и минералогия

Рентгено-флуоресцентный анализ всех графитизированных разностей пород уссурийской и митрофановской серий (50 проб) позволил установить широкий спектр редких и рассеянных элементов, включающий Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Re, La, W, Cr, V, Ni, Co, Cu, Ti, Ta, Nb, Zr, Rb, Ga, Sr, Ba, Mn, Zn, Pb и др. (Табл. 6). Наряду с ними в изученных породах присутствуют летучие компоненты: F: 100–400 г/т, Cl: 40 г/т, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0,48 мас.%. Измерения состава агрегатов микрокристаллов самородного серебра на электронном микроскопе показали высо-

кие содержания иода до 21 мас.%, брома до 3 мас.% и хлора до 2 мас.%, что отражает участие галогенов в газотранспортном переносе рудных компонентов наряду с углеводородами.

Наибольшими вариациями в зависимости от состава пород обладают концентрации Ba, Rb и Sr. Построение количественной диаграммы Ba–Rb/Sr позволило выделить поля графитизированных кристаллосланцев уссурийской серии и черных сланцев зеленосланцевой фации более молодой митрофановской свиты (Рис. 3). В последних измерены аномально высокие содержания Ba до 4000 г/т, которые характерны для современных морских осадков и описаны в диатомовых илах Алеутского и Мексиканского желобов [Plank and Langmuir, 1998]. Кроме того черные сланцы митрофановской свиты отличаются также высоким содержанием SiO<sub>2</sub> до 81,26 мас.% и сложены преимущественно кварцем и тонко дисперсным графитом с подчиненным количеством серицита, хлорита и полевых шпатов. Это позволяет предположить кремнистые органические илы морского происхождения в качестве их протолита. Метаморфическое преобразование последних выражается в сланцеватой текстуре, присутствии серицита и хлорита и наличии графитовых и более крупнокристаллических полевошпат-кварцевых сегрегаций в результате метаморфической собирательной перекристаллизации. Учитывая ассоциацию черных сланцев митрофановской свиты с кремнистыми сланцами и железо-марганцевыми образованиями, можно предположить, что они являются составными частями аккреционной призмы и первоначально отлагались на внешней океанической стороне глубоководного желоба. Здесь поток терригенного материала ослабевал, и создавались условия для отложения органики.

Этот вывод подтверждается данными изотопного ана-

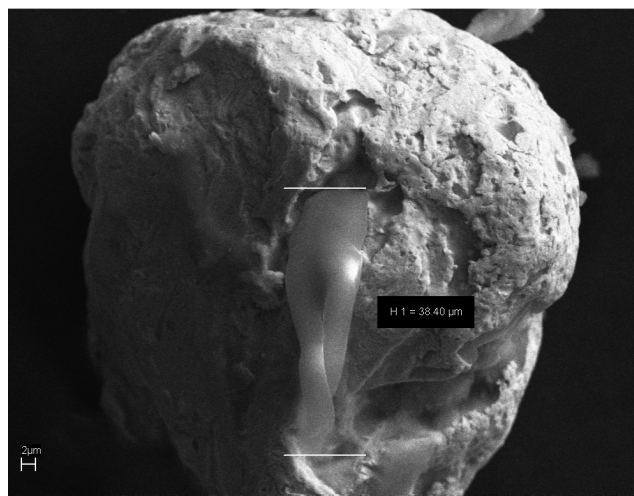
**Табл. 6.** Содержание редких и рассеянных элементов (% масс) в метаморфических породах Ружинского разреза по данным рентгено-флюоресцентного анализа

Элемент	Содержание % масс		Число определений	Типы пород
	min	max		
Rh	0,005	0,025	49	лампрофиры, граниты, скарны, черные сланцы
Re	0,00002	0,034	48	— " —
Os	0,007	0,039	47	— " —
SrO	0,01	1,30	50	— " —
Rb <sub>2</sub> O	0,0002	0,12	50	— " —
NiO	0,0007	0,025	39	— " —
BaO	0,006	0,61	50	— " —
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,025	0,048	50	— " —
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002	0,12	42	— " —
HfO <sub>2</sub>	0,002	0,015	18	лампрофиры, плагиогнейсы
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,001	0,31	35	— " —
WO <sub>3</sub>	0,003	0,039	5	скарны
MoO <sub>3</sub>	0,03	0,19	4	— " —
ZnO	0,0001	0,03	14	гранито-гнейсы, скарны
CeO <sub>2</sub>	0,027	0,094	13	лампрофиры, плагиогнейсы
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,017	0,025	7	скарны и кварц-графитовые жилы
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,002	0,006	5	гранито-гнейсы
Ir	0,02	0,039	7	лампрофиры, плагиогнейсы

лиза углерода в изученных породах. Изотопный анализ углерода черных сланцев митрофановской свиты характеризуется величинами  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-19,9$  до  $-26,5\%$ , которые указывают на органическую природу углерода и характерны для осадочного углерода раннепалеозойских отложений [Галлимов и др., 2000]. Кристаллосланцы, гранито-гнейсы и лампрофиры уссурийской серии содержат более тяжелый углерод однородного изотопного состава ( $\delta^{13}\text{C} - 8,5 - 8,7\%$ ) при воспроизводимости анализа 0,1%. Высокая изотопная однородность углерода говорит об отсутствии в этих породах углерода биогенного происхождения. Подобные значения характеризуют эндогенный источник углерода, что подтверждается обильным развитием графита вдоль зон дислокаций и трещиноватости.

Графит в изученных породах содержит обильные включения рудных и акцессорных минералов: самородного золота, магнетита, самородной меди, цинка, висмута, Cu-Sn и Cu-Sn-Fe интерметаллидов, Y-Th-P фаз, биотита, пирита и арсенопирита. Электронный анализ наиболее крупной золотины сферической формы (с диаметром до 1 мм) обнаружил значительные колебания состава в разных точках: Au:  $-100 - 79,3$ , Ag:  $0 - 22,02$ , CuO:  $0-2,2$  ат.% (Рис. 4). Внутри этой золотины вскрыто включение чешуйки графита, анализ которого также обнаружил неоднородность состава: C:  $57,92-71,25$ , Au:  $0,46-17,40$ , O:  $28,2-30,3$ , Cl:  $0,25-2,06$ , K:  $0-2,05$ , Ca:  $0-1,60$ , Si:  $0-1,70$ , Al:  $0-1,56$  ат.%. Неоднородность состава золота и графита, наличие в составе графита примеси кислорода и хлора свидетельствуют об их одновременной кристаллизации из газовой фазы. Подтверждением такого заключения является обнаружение нанотрубки угле-

родистого состава на золотине, зафиксированной с помощью электронной микроскопии высокого разрешения (Рис. 5). На снимке виден переход углеродистой матрицы с примесью петрогенных компонентов в нанотрубку чистого графита с идиоморфными четкими контурами. Это одно из первых реальных подтверждений существования нанотрубок углерода в природных соединениях золота. Наблюдаемое укрупнение кристаллов золота и графита является результатом собирательной перекристаллизации в ходе регионального метаморфизма.

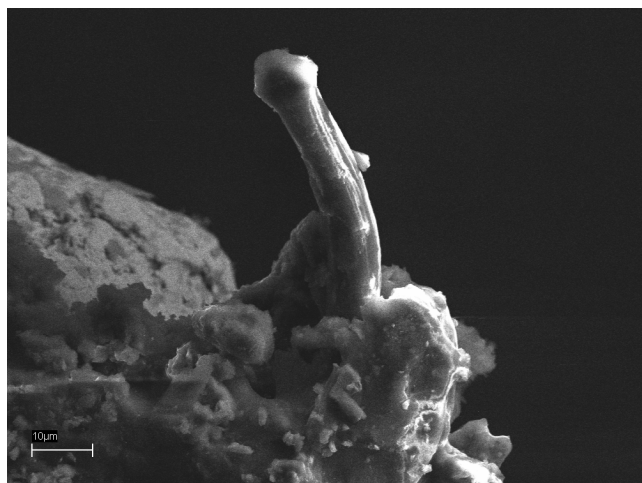
**Рис. 4.** Сфероидальная форма самородного золота с включением графитовой чешуйки.



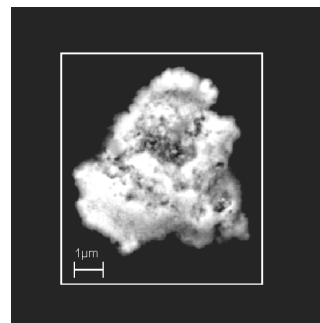
Использование сканирующего электронного микроскопа EVO-50XVP, оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy-350, позволило установить необычайное разнообразие микрокристаллических включений рудных фаз и интерметаллидов в углеродистой матрице и графите. К ним относятся высокопробное самородное золото, изоферроплатина, никель, самородное железо с примесью хрома, вольфрам, самородный висмут, несколько разновидностей латуни, бронза (Cu, Sn), теллуристые минералы  $(Sb_{1.7}Bi_{0.3})_2Te_3$  ( $Sb_{2.55}As_{0.45})_3Te_3$ , (HgTe), галогениды серебра: иодидит (AgI), кераргирит (AgCl), бромирит (AgBr), иодобромирит  $Ag(Cl,Br,I)$ , амальгама серебра ( $Hg_3Ag_2$ ), сульфид серебра (AgS), галенит (PbS), пирит ( $FeS_2$ ), касситерит ( $SnO_2$ ), ксенотим ( $YPO_4$ ), монацит (Ce, La, Th)[ $PO_4, SiO_4$ ], а также другие минералы редкоземельных элементов.

Из благородных металлов наиболее часто встречаются в тесной ассоциации с графитом микрокристаллы золота, состав которого варьирует иногда в пределах одного зерна. Содержание основной примеси Ag не превышает 6–8 мас.%, Cu отмечается в количестве 2–3 мас.%, наряду с ними в других точках съемки того же зерна отмечены участки с 100% концентрацией золота. Также присутствуют выделения природного ртутистого золота, в которых концентрация Au достигает 90,88 ат.%, а Hg – 9,12 ат.%. Размер последних выделений не превышает 1–2 мкм. Иногда встречаются микронные выделения интерметаллических соединений Au–Cu, состав которых близок стехиометрии купроаурида  $CuAu_3$  (Cu 34,1, Au 65,9 ат.%). К редким находкам можно отнести мелкие зерна интерметаллидов Au, Ag, Pd, Sn в графите следующего химического состава – Au: 24,50, Ag: 10,53, Pd: 58,10, Sn: 6,87 ат.%.

Самородное золото скарнов отличается от своих аналогов из графитоносных прожилков более высоким содержанием серебра до 10 мас.% и более крупными размерами комковидно-губчатых выделений. Золото из золото-



**Рис. 5.** Углеродистая нанотрубка на сфероидальном микрокристалле самородного золота в скарнах Тамгинского участка.



**Рис. 6.** Микроагрегат нанокристаллов соединений самородного серебра с галогенами и ртутью, вскрытый на сколе кварц-графитистого сланца митрофановской свиты. (изображение в отраженных электронах).

кварцевых жил содержит примеси W, F U, свидетельствующие о генетической связи гидротермальных жил с редкоземельными гранитоидами [Ханчук и др., 2010].

Содержание серебра в углеродистых толщах уссурийской и митрофановской серий было определено в диапазоне 0,2–4,41 г/т, что соответствует уровню концентраций золота при анализе методом АЭС растворов после предварительного разложения проб в процессе окислительно-фторирования [Ханчук и др., 2008]. На сканирующем электронном микроскопе обнаружены агрегаты микро и нанокристаллических частиц соединений Ag с I, Cl, Br и S. Размеры этих образований достигают 1–2 мкм<sup>2</sup>, съемка при большом увеличении до 100000 позволяет различать их тонкодисперсное строение из мельчайших частиц, имеющих неоднородный состав (Рис. 6). В Табл. 7 приведен спектр составов соединений серебра, снятых в разных точках одного агрегата.

Самые большие проблемы были связаны с поисками самостоятельных минералов платины. Изучалось 2 типа образцов – плоскопараллельные пластинки и свежеприготовленные сколы, и только в последних была обнаружена частица изоферроплатины (Pt: 73, Fe: 27 ат.%) проволоковидной формы длиной до 6 мкм и толщиной менее 1 мкм (Рис. 7). После кислотного травления свежего скола образца черного сланца митрофановской свиты (04–17) были вскрыты агрегаты соединений Ir с редкими землями, имеющие неправильную форму (Рис. 8) и состоящие из дисперсных зерен менее 1 мкм величиной. В Табл. 8 приведены составы, измеренные в шести различных микрокристаллах одного агрегата. Содержание Ir варьирует от 7,41 до 21,60 вес.%. Редкие земли представлены иттрием (4,45–13,26 вес.%), диспрозием (0,79–2,85 вес.%) и гадолинием (0,49–1,67 вес.%). Обращает внимание постоянная примесь меди и кобальта, свидетельствующие о магматическом базитовом источнике Ir.

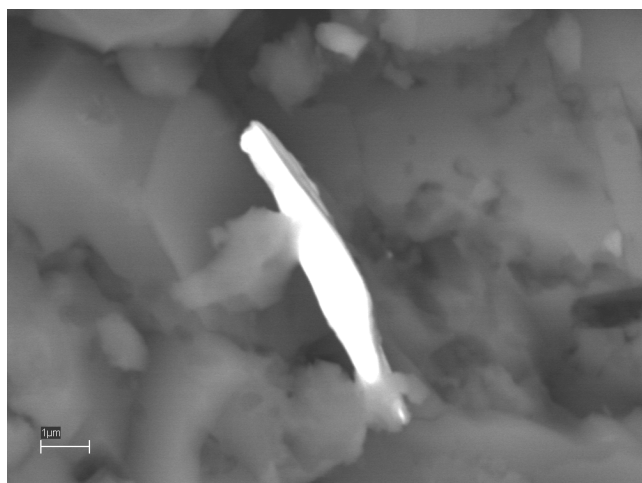
Наиболее высокие содержания редких земель и платины были установлены в дайках лампрофиров оливин-гиперстен-биотитового и гранат-гиперстен-диопсид-биотитового состава. В них по данным ионной масс-спектрометрии были измерены максимальные концентрации Pt до 52 г/т. Они отличаются высоким содержанием аксессуарных минералов – циркона, монацита,

**Табл. 7.** Состав нанокристаллов соединений серебра с иодом, хлором и ртутью (в вес.%), измеренных в четырех точках микроагрегата скоплений иодидита (AgI), кераргидрита (AgCl), бромирита (AgBr) или иодобромиита Ag \*

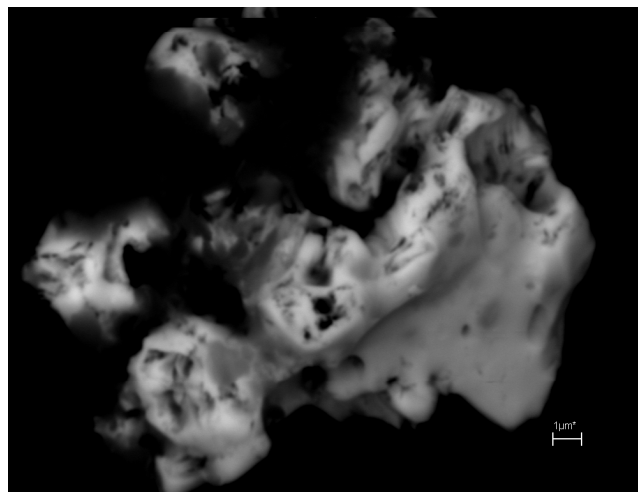
Элемент	1	2	3	4
Ag	49,59	48,22	50,73	53,72
I	50,41	50,37	27,32	46,28
Cl	–	1,41	–	–
Hg	–	–	21,96	–

\* анализы выполнены П. П. Сафроновым на электронном микроскопе в образце AP-34, отобранным М. А. Мишкиным в черных сланцах митрофановской свиты.

апатита и магнетита. В последнем измерения на микрозонде показали присутствие Pt от 0,08 до 0,23 вес.%, что свидетельствует о ее магматическом источнике в лампрофирах. Циркон отличается высоким содержанием U, Th, Hf до 0,40 ат.%. В ортите присутствует La: 0,80, Ce: 1,76, Pr: 0,14, Nd: 0,56, Sm: 0,10 ат., фосфоросодержащий ураноторит  $(Th_{0.54}U_{0.27}Ca_{0.10}Zr_{0.06}Y_{0.02})_{0.99}Si_{0.9}P_{0.10}$ , фосфаты редких земель (P: 15,60, La: 5,55, Ce: 7,90, Pr: 0,54, Nd: 1,76, U: 0,03 ат.%). В целом, лампрофиры характеризуют высокое суммарное содержание редкоземельных элементов, достигающее 1 вес.% (по данным рентгено-флуоресцентного анализа). При этом необходимо отметить, что в лампрофирах проявлена региональная графитизация при содержании в них графита от 3 до 25 мас.%.



**Рис. 7.** Тонкопризматический микрокристалл изоферроплатины в кварц-серцит-графитистом сланце (изображение в отраженных электронах).



**Рис. 8.** Сложный агрегат соединений иридия с РЗЭ, снятый после кислотного травления образца кварц-графитистого сланца.

## Обсуждение результатов

Площадное развитие процессов графитизации прослеживается в северной части Ханкайского террейна от Глазовки до Рождественки (Рис. 1). Линия расположения площадей интенсивной графитизации имеет субмеридиональное северо-восточное простирание и совпадает с субмеридиональным направлением серии глубинных разломов и сопровождающих их дизъюнктивов. Это позволяет

**Табл. 8.** Химический состав соединений иридия с РЗЭ по замерам в шести точках микроагрегата зерен из кварц-графитистых сланцев митрофановской свиты

Элемент	1	2	3	4	5	6
C	68,18	56,21	14,91	40,56	31,60	37,92
O	15,90	22,46	47,43	29,22	29,26	22,70
F	0,59	–	–	–	–	–
Si	0,24	0,29	–	0,32	–	–
Cl	0,16	0,10	–	–	–	–
Co	0,16	–	0,54	0,12	0,64	–
Ni	0,18	–	–	–	–	–
Cu	0,69	0,75	1,17	0,87	1,39	1,18
Br	0,46	–	–	–	–	–
Y	4,75	7,07	12,78	10,85	12,16	13,26
Gd	0,49	0,62	1,04	0,97	1,67	1,20
Dy	0,79	1,11	1,67	1,18	2,85	2,13
Ir	7,41	10,96	20,47	15,67	18,69	21,60
U	–	0,31	–	–	–	–
Yb	–	–	–	–	1,74	–

\* анализы выполнены Н. Н. Баринным на электронном микроскопе в образце 04/17, отобранным В. П. Молчановым в кварц-графитистых сланцах Тургеневского танкодрома.

предполагать участие глубинного источника углерода в процессах графитизации.

Большинство исследователей приходит к выводу о поступлении углерода в составе газовой фазы глубинных эманаций [Жмодик и др., 2004; Рябчиков и Новгородова, 1981, и др.]. Охлаждение поднимающихся высокотемпературных углеродсодержащих флюидов стимулирует реакцию кристаллизации графита согласно реакции  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$  [Маракушев, 1999]. Окисление углеводородов способствует поглощению кислорода, что генерирует высокий восстановительный потенциал. Это объясняет широкое развитие включений в графите самородных металлов и интерметаллидов, описанных как в породах Ханкайского террейна, так и в других регионах [Летников и др., 1996; Ханчук и др., 2007]. В пользу глубинного источника углерода говорит развитие в графите глобулярных микроструктур (Рис. 9), возникающих в процессе конденсации углеродистых газов при переходе из газообразного состояния в твердое. Одним из морфо-признаков в пользу газоконденсатной гипотезы является способность самородного золота, серебра и других элементов образовывать сфероиды и глобулы, которые являются продуктом заполнения протогазовых включений в углеродистой матрице [Плюснина и др., 2009].

Слабое развитие процессов окисления и сульфидизации, восстановительный режим газотранспортных реакций, осуществляющих эмиссию углерода и металлов в процессе глубинной дегазации, обусловили спорадическое появление собственных минеральных фаз ЭПГ. Ранее при экспериментальном изучении растворимости платины в гидротермальных растворах было показано, что присутствие в растворах серы и мышьяка в отличие от золота способствует осаждению платины и кристаллизации сульфидов и арсенидов Pt [Плюснина и др., 2007]. В графитизированных комплексах Ханкайского террейна сульфиды и арсениды встречаются спорадически в качестве акцессорных минералов.

Установленные аномальные концентрации ЭПГ при отмеченном дефиците содержащих их фаз предполагают вхождение Pt в графит в составе металлоуглеродных соединений. Проблема вхождения металлов в структуру углеродистого вещества активно обсуждается в литературе [Варшал и др., 1995; Винокуров и др., 1997; Развозжаева и др., 2003]. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют говорить о наличии в структуре графита устойчивых металлоуглеродных связей, формирующихся при дегидрировании алифатических и ароматических комплексов в процессе метаморфизма [Плюснина и др., 2004; Plyusnina et al., 2000]. Результаты экспериментов подтверждаются изучением кластерных форм золота в графитсодержащих рудах известных золоторудных месторождений. Анализ обширного электронномикроскопического материала позволил зафиксировать скопление сферических золотоорганических протокластеров, размещенных между слоистыми структурами графита [Матвиенко и др., 2004]. Сферическая форма кластеров, имеющих зональное строение с чередованием слоев металлического и графитового состава, объясняет их устойчивость при термической обработке графитсодержащих проб и трудности современных аналитических ме-

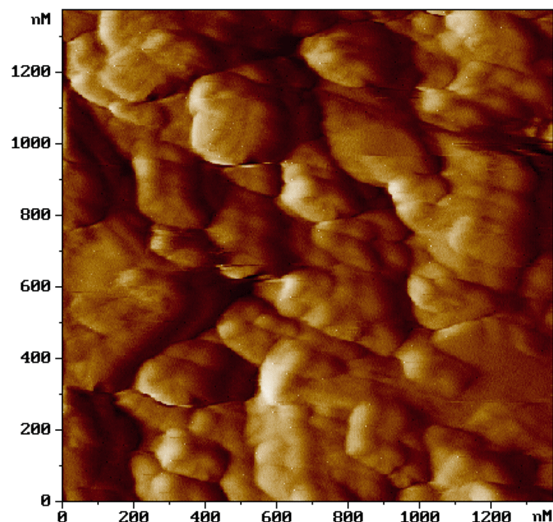


Рис. 9. Глобулярная микроструктура графита в углеродистом метасоматите по гранито-гнейсам.

тодик, связанных с окислением и деструкцией “упорных” графитовых руд.

Квантово-химические расчеты взаимодействия кластеров Au(0), Ag(0), Pt(0) с фрагментами графенов, моделирующих структуру графита, показали более высокую энергию взаимодействия кластеров платины с углеродом по сравнению с золотом и серебром [Медков и др., 2010]. Это объясняет отмеченные нами трудности обнаружения видимых форм ЭПГ в графите в отличие от золота и серебра. В то же время Pt(0), гидроксид Pt, и платиноорганическое комплексное соединение  $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2$  описаны в продуктах сублимации газовых флюидов вулкана Кудрявый (остров Итуруп) [Дистлер и др., 2008]. Формирование сложных органических соединений происходит в неравновесных условиях газотранспортных реакций, когда основными формами выделений являются наноразмерные фазы. Это определяет неоднородность распределения предполагаемых кластерных форм нахождения ЭПГ в графите.

## Выводы

Таким образом, благодаря способности к хемосорбции углеродистое вещество может служить концентратом металлофулеренов вплоть до проявления процессов сульфидизации и окисления, приводящих к освобождению металлов в виде самостоятельных минеральных фаз. В связи с этим одной из важнейших задач является разработка методов извлечения наноиндивидов золота и платиноидов, которые находятся в углеродистом веществе в ультрадисперсном состоянии.

Аналогичный тип минерализации благородных металлов в графитистых сланцах описан в Бурейнском террейне, Приамурье, где распространены рифей-

кембрийские высокоуглеродистые сланцы с содержанием углерода до 20 мас.% [Ханчук и др., 2009]. Нам представляется, что описанные графитсодержащие породы являются носителем нового комплексного оруденения, в настоящее время недостаточно изученного и не вовлеченного в промышленное освоение. Принципиальная новизна этого типа руд заключается в том, что он содержит значительные количества благородных металлов на уровне промышленного содержания, образующих металлорганические кластеры, нередко входящие в структуру графита на наноуровне. Рассеянная атомарно-молекулярная минерализация может формироваться как при метаморфизме обогащенных благородными металлами, насыщенными углеродом осадочных пород, так и при графитизации уже сформированных сланцев и ассоциирующих с ними апомагматических пород.

Наложение последующих метаморфических процессов в ходе магматической активизации приводит к разложению металлорганических комплексов, их разрушению и формированию самородных видимых форм золота и ЭПГ. Этим новый тип отличается от внешне сходных и более изученных черносланцевых формаций, содержащих только органический углерод и включающих видимую минерализацию благородных металлов обычно в ассоциации с сульфидами, арсенидами и кварцем.

**Благодарности.** Авторы выражают глубокую признательность Г. Г. Сихарулидзе и В. Н. Митькину за использование их новых авторских методов для анализа проб высокоуглеродистых пород Ханкайского террейна на благородные металлы. Съемка образцов на электронном микроскопе была выполнена в Аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН с участием П. П. Сафронова. Анализ золота нейтронно-активационным методом осуществлен в институте химии ДВО РАН. Работы выполнены при финансовой поддержке РФФИ проекта 09-05-12060-ОФИ-м и проектов ДВО РАН – 09-СУ-08-002 и 09-3-А-08-415.

## Литература

- Буряк, В. А., Б. К. Михайлов, Н. В. Цымбалюк (2002), Генезис, закономерности размещения и перспективы золота и платиноносности черносланцевых толщ, *Руды и металлы*, №6, 25–36.
- Варшалл, Г. М., Т. К. Велюханова, А. В. Корочанцев (1995), О связи сорбционной емкости углеродистого вещества по отношению благородных металлов с его структурой, *Геохимия*, №8, 1191–1199.
- Винокуров, С. Ф., Ю. Н. Новиков, А. В. Усатов (1997), Фуллерены в геохимии эндогенных процессов, *Геохимия*, №9, 937–944.
- Галимов, Э. М., А. Г. Миронов, С. М. Жмодик (2000), Природа углеродизации высокоуглеродизированных пород Восточного Саяна, *Геохимия*, №4, 355–360.
- Дистлер, В. В., и др. (2008), Платино-хлор-фосфор-углеводородные комплексы в вулканических флюидах – первая находка в земной обстановке, *Докл. РАН*, 420, №2, 217–220.
- Додин, Д. А., Н. М. Чернышов (2004), *Платина России*, т. 5, Москва, 474 стр.
- Додин, Д. А., Н. М. Чернышов, Б. А. Яцкевич (2000), *Платинометалльные месторождения России*, Санкт-Петербург, Наука, 729 стр.
- Жмодик, С. М., и др. (2004), Углеродизация гипербазитов Восточного Саяна и золото-палладий-платиновая минерализация, *Геология и Геофизика*, 45, №2, 228–243.
- Летников, Ф. А., В. Б. Савельева, Ю. В. Аникина, М. М. Смагунова (1996), Высокоуглеродистые тектониты – новый тип концентрирования золота и платины, *Докл. РАН*, 347, №6, 795–798.
- Маракушев, А. А. (1999), Черносланцевые формации как показатель периодов катастрофического развития Земли, *Платина России*, №4, ЗАО “Геоинформмарк”, 183–194.
- Матвиенко, В. Н., Ю. Д. Калашников, В. А. Нарсеев (2004), Кластеры – протоформа нахождения драгметаллов в рудах, *Руды и металлы*, №5, 28–36.
- Медков, М. А., и др. (2010), Квантово-химические исследования взаимодействия кластеров Au(0), Ag(0), Pt(0) с фрагментами графенов, моделирующими структуру графита, *Докл. РАН*, 434, №4, 518–521.
- Миронов, А. Г., и др. (2008), Элементы платиновых групп в золото-сульфидных и полиметаллических рудах Саяно-Байкальской складчатой области и возможные формы нахождения платины и платиноидов в сульфидах, *Геол. рудн. мест.*, 50, №1, 47–66.
- Мишкин, М. А., А. И. Ханчук, Д. З. Журавлев, С. И. Лаврик (2000), Первые данные о Sm-Nd систематике метаморфических пород Ханкайского массива, *Докл. РАН*, 374, 813–815.
- Плюснина, Л. П., Т. В. Кузьмина, О. В. Авченко (2004), Экспериментальное моделирование сорбции золота на углеродистое вещество при 20–500°C, *Геохимия*, №8, 864–873.
- Плюснина, Л. П., Г. Г. Лихойдов, Ж. А. Щека (2007), Поведение платины в гидротермальных условиях по результатам экспериментов (300–500°C, 1 кбар), *Геохимия*, №11, 1216–1222.
- Плюснина, Л. П., Т. В. Кузьмина, П. П. Сафронов (2009), Трансформация битумоиды–графит по экспериментальным данным, *Докл. РАН*, 425, №1, 94–97.
- Развозжаева, Э. А., и др. (2002), Платина в углеродистом веществе месторождения Сухой Лог, *Геология и геофизика*, 43, 286–296.
- Рябчиков, И. Д., М. И. Новгородова (1981), Восстановительные флюиды в гидротермальном рудообразовании, *Докл. АН СССР*, 258, №6, 1453–1456.
- Сихарулидзе, Г. Г. (2004), Ионный источник с полым катодом для элементного анализа твердых тел, *Масс-спектрометрия*, 1, 21–30.
- Солоненко, В. П. (1951), *Геология месторождений графита Восточной Сибири и Дальнего Востока*, Москва, Изд-во геол. литер., 382 стр.
- Ханчук, А. И., Л. П. Плюснина, В. П. Молчанов, Е. И. Медведев (2007), Благородные металлы в высокоуглеродистых породах Ханкайского террейна, Приморье, *Тихоокеанская геология*, 26, №1, 70–80.
- Ханчук, А. И., М. А. Медков, Л. П. Плюснина, В. П. Молчанов (2008), Новый способ концентрирования и извлечения золота из графитовых руд Тургеневского месторождения, Приморье, *Докл. РАН*, 423, №1, 110–113.

- Ханчук, А. И., и др. (2009), Первые находки видимых платиноидов в черносланцевых толщах Бурейнского массива (Хабаровский край и Еврейская А.О., *Докл. РАН*, 424, №5, 672–675.
- Ханчук, А. И., Л. П. Плюснина, В. П. Молчанов, Е. И. Медведев (2010), Углеродизация и геохимическая специализация графитоносных пород северной части Ханкайского террейна, Приморье, *Геохимия*, №2, 115–125.
- Mitkin, B. N., A. A. Galizky, T. M. Korda (2000), Some observations on the determination of gold and the platinum-group elements in black shales, *Geostandarts Newsletter*, 24, 227–240, doi:10.1111/j.1751-908X.2000.tb00774.x.
- Plank, T., C. H. Langmuir (1998), The chemical composition of subducting sediments and its consequences for the crust and mantle, *Chem. Geol.*, 145, 325–394.
- Plyusnina, L. P., T. V. Kuzmina, G. G. Likhoidov, G. A. Narnov (2000), Experimental modeling of platinum sorption on organic matter, *Applied Geochemistry*, 15, 777–784, doi:10.1016/S0883-2927(99)00092-X.
- 
- Е. И. Медведев, В. П. Молчанов, Л. П. Плюснина, А. И. Ханчук, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Просп. 100-летия 159, 690022 Владивосток, Россия.