

РУДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ГРАФИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОДАХ ХАНКАЙСКОГО МАССИВА ПРИМОРЬЯ ПО ДАННЫМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

П. П. Сафронов

ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток

Аннотация

Методом аналитической растровой электронной микроскопии изучены углеродсодержащие метаморфические породы Ханкайского массива Приморья (Лесозаводский район), в которых выявлен широкий спектр рудных минералов микронной и нанометровой размерности. Среди них установлены самородное золото разной пробы, изоферроплатина Pt₃Fe, серебро и его соединения с галогенами, серой и ртутью, самородные Ni, Fe, Zn, Sn, Al, W, Bi, сплавы систем Cu-Sn, Fe-Cu, Ni-Fe-Cu, Cu-Fe-Sn, интерметаллиды меди — латунь и бронза, а также теллуриды, оксиды, сульфиды, сульфаты и фосфаты различных элементов.

Выделены основные минерализации: 1) самороднометальная, включающая самородное золото, изоферроплатину, вышеназванные самородные металлы, сплавы и интерметаллиды; 2) сереброносная, состоящая из серебра и его соединений; 3) редкоземельно-иттриевая, представленная монацитом, церианитом и ксенотимом. Рассмотрен генезис этих минерализаций, и обоснован вывод о том, что сереброносная минерализация была связана с углеродистыми флюидными системами.

Ключевые слова:

самородное золото, изоферроплатина, серебро, соединения серебра, самородные металлы, сплавы, интерметаллиды, минералы редкоземельных элементов.

ORE MINERALIZATION IN GRAPHITE-BEARING ROCKS OF KHANKA MASSIF OF PRIMORYE FROM DATA OF SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

Peter P. Safronov

Far East Geological Institute of FEB RAS, Vladivostok

Abstract

The method of analytical scanning electron microscopy was used to study the carbon-bearing metamorphic rocks of Khanka massif of Primorye (Lesozavodsky district) that made it possible to reveal in them a wide spectrum of ore minerals of micron and nanometric dimensions. Among them there have been found native gold of different fineness, isoferroplatinum Pt₃Fe, silver and its compounds with halogens, sulfur, and mercury, native Ni, Fe, Zn, Sn, Al, W, Bi, alloys of the Cu-Sn, Fe-Cu, Ni-Fe-Cu, and Cu-Fe-Sn systems, copper intermetallides — bronze and brass, as well as tellurides, oxides, sulfides, sulfates, and phosphates of different elements. Three main mineralizations have been distinguished: 1) native-metal one comprising native gold, isoferroplatinum, and listed above native metals, alloys, and intermetallides; 2) silver-bearing one consisting of silver and its compounds; 3) rare-earth-yttrium one represented by monazite, cerianite, and xenotime. The genesis of these mineralizations has been considered and the conclusion has been substantiated that the silver-bearing mineralization was related to the carbonaceous fluid systems.

Keywords:

native gold, isoferroplatinum, silver, compounds of silver, native metals, alloys, intermetallides, minerals of rare-earth elements.



Введение

Изучение черносланцевых, графитизированных и углеродсодержащих пород имеет важное металлогеническое значение, поскольку с этими породами связаны многие крупные месторождения благородных металлов — золота, платины, серебра и редких металлов [1–5]. В Приморье внимание к этой проблеме в последние годы заметно усилилось в связи с полученными данными о присутствии в графитсодержащих породах повышенных содержаний Pt и Au, и это послужило предметом интенсивных исследований указанных пород на благороднометальную минерализацию [6–10]. Вместе с тем, наряду с платиной и золотом,

в метапородах Ханкайского массива присутствуют микровключения минералов серебра, никеля, железа, олова, свинца, РЗЭ и др., количество которых, по полученным данным, иногда превосходит количество микрообразований благородных металлов. Изучение этих минералов дает дополнительную информацию о генезисе оруденения в углеродизированных породах Ханкайского массива, что позволило выделить серебряную минерализацию в отдельный этап минералообразования.

В настоящей работе представлены аналитические данные по широкому спектру минералов: от самородных металлов, сплавов и интерметаллидов до различного рода химических соединений рудных элементов, в том числе фаз микро- и нанометровой размерности — этих начальных «кирпичиков» возможных рудных скоплений. Приведенные материалы дополняют результаты предшествующих исследователей по изучению благороднометалльной минерализации графитоносных пород Ханкайского массива и содержат новые сведения о формировании в углеродсодержащих породах рудных минералов не только микронных, но и нанометровых размеров.

Краткая геологическая характеристика

В северо-западной части Приморского края в междуречье рек Уссури и ее правого притока Большая Уссурка (рис. 1) развиты протерозойские и раннепалеозойские метаморфические образования с графитовой минерализацией (иманская, уссурийская, лесозаводская и орловская серии Ханкайского массива). Графитосодержащие породы (мраморы, сланцы, гнейсы, кварциты, а также графитизированные граниты, диориты, габброиды и метавулканиды) широко распространены в пределах Ханкайского массива и перекрывающих его отложениях. Возраст графитизированных пород варьирует от раннего протерозоя до позднего палеозоя, охватывая интервал продолжительностью более чем 1 млрд лет, но наиболее интенсивной графитизации подвержены метаморфические породы из основания Ханкайского массива (снизу-вверх): иманская, уссурийская, лесозаводская и орловская серии, включающие месторождения графита [11] — Тамгинское (иманская серия) и Тургеневское (лесозаводская серия). В метаморфических породах, наряду с углеродизацией, отмечаются микро- и нановключения золота, платины, серебра, а также ряда редких металлов, сплавов, интерметаллидов и пр. соединений [8, 10].

В составе иманской серии видимой мощности 7000 м основная роль принадлежит метатерригенным высокоглиноземистым сланцам и гнейсам (матвеевская свита). Меньшим распространением пользуются биотит-амфиболовые сланцы и амфиболиты (тургеневская свита). В основании серии залегает толща мраморов (ружинская свита) [12, 13]. Породы серии зонально метаморфизованы в условиях от амфиболитовой до гранулитовой фации и неравномерно графитизированы. На отдельных участках концентрация графита в метапородах отвечает промышленным содержаниям [11]. Образований, подстилающих иманскую серию не установлено.

Выше иманской серии залегает уссурийская серия, включающая нахимовскую (биотитовые, амфибол-биотитовые сланцы, амфиболиты и гнейсы с прослоями мраморов) и татьяновскую (биотитовые и диопсидовые сланцы с линзами кальцифиров и амфиболитов) свиты. Мощность уссурийской серии — 3500 м. Метапороды уссурийской серии, как и породы иманской серии, неравномерно графитизированы, участками интенсивно (месторождение Тургеневское) [11]. Наблюдаемая мощность уссурийской свиты — 3500 м. Метаморфизм пород уссурийской серии соответствует зеленосланцевой и амфиболитовой фациям [12].

Радиоизотопными методами (Sm-Nd) установлено, что нижний возраст протолитов метापород иманской и уссурийской серий ограничен значением 1700 лет [14]. Возраст протолитов вулканических образований уссурийской серии — 1300 млн лет.

На отложениях уссурийской серии с тектоническим несогласием залегают позднерифейские метапороды лесозаводской серии, включающие митрофановскую (графитистые, слюдяные сланцы, графитистые кварциты, серицит-кварц-гематитовые сланцы с линзами известняков), лысогорскую (мраморизованные известняки с маломощными прослоями амфибол-биотитовых, мусковитовых и

графитистых сланцев) и кабаргинскую (филлиты и метапесчаники) свиты. Степень метаморфического преобразования пород лесозаводской серии варьирует от слабых зеленокаменных изменений до амфиболитовой фации. Мощность серии — 2600 м.

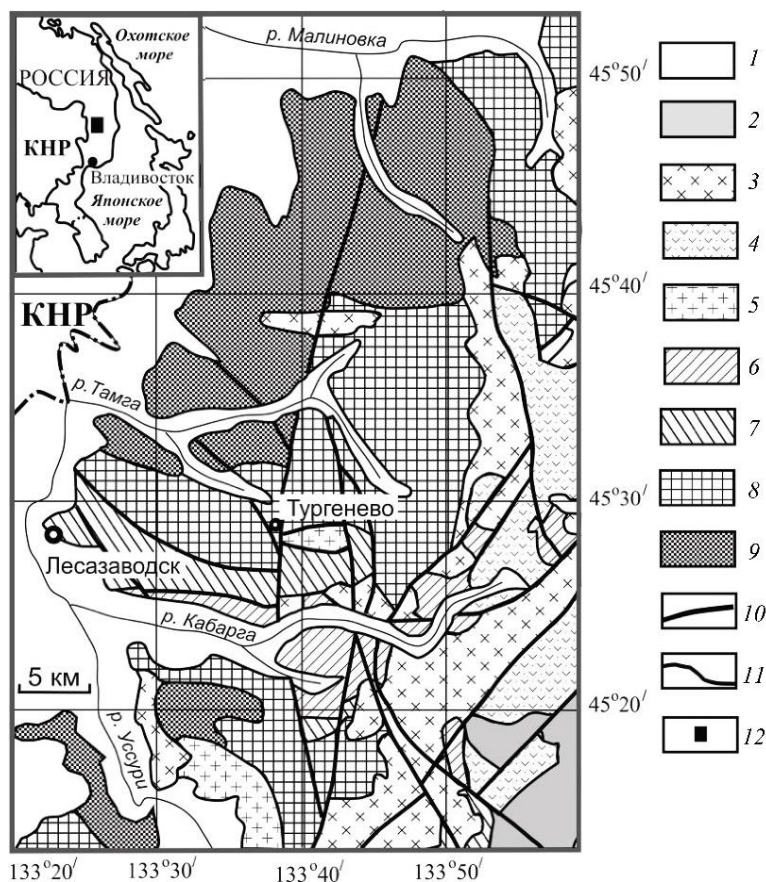


Рис. 1. Схематическая геологическая карта междуречья рек Усури и Малиновка (левый приток р. Бол. Уссурка), заимствованная из работы [6], с небольшими дополнениями: 1 — кайнозойские отложения; 2 — нижнемеловые отложения; 3 — габбро-гранитные магматические комплексы палеозойского и мезозойского возраста; 4 — палеозойские вулканиты дунайского вулканического комплекса; 5 — раннепалеозойские гранитоиды уссурийского магматического комплекса; 6 — кембрийские отложения орловской серии; 7–9 — протерозойские отложения лесозаводской (7), уссурийской (8) и иманской (9) серий; 10 — разломы; 11 — геологические границы; 12 — местоположение района исследований на обзорной схеме

Fig. 1. Schematic geological map of the Ussuri and Malinovka Rivers interfluvium (left tributary of the Bol'shaya Ussurka River) taken from the work [6] with little additions: 1 — Cenozoic deposits; 2 — Lower Cretaceous deposits; 3 — gabbro-granite magmatic complexes of the Paleozoic and Mesozoic age; 4 — Paleozoic volcanites of the Dunaisky volcanic complex; 5 — Early Paleozoic granitoids of the Ussuriiskiy magmatic complex; 6 — Cambrian deposits of the Orlovskaya series; 7–9 — Proterozoic deposits of Lesozavodskaya (7), Ussuriiskaya (8), and Imanskaya (9) series; 10 — faults; 11 — geological boundaries; 12 — position of the study district on the review scheme

Венчают разрез пород основания Ханкайского массива слабометаморфизованные раннекембрийские отложения орловской серии мощностью 1000 м, состоящие из смольнинской (доломиты, известняки с прослоями глинистых и кремнистых сланцев) и рудоносной (кварц-серицитовые, хлорит-серицитовые, углистые сланцы, железистые кварциты, марганцевые руды, известняки) свит.

По данным [13, 15], породы Ханкайского массива претерпели два этапа метаморфизма: первый этап регионального метаморфизма амфиболитовой фации проявился в позднем докембрии (730 млн лет), второй — зональный, варьирующий от зеленосланцевой до гранулитовой фации, датируется радиоизотопными методами возрастом $506,9 \pm 2,6$ млн [15].

В работе [16] метапороды Ханкайского массива, наряду с Буреинским (Хабаровский край) и Цзямусским массивами (Китай), рассматриваются как фрагменты фанерозойского Центрально-Азиатского складчатого пояса.

Состав протолитов стратифицированных метаморфических образований Ханкайского массива (песчаники, алевролиты, туффиты, вулканиты, карбонатные отложения) [12, 17] свидетельствует о том, что накопление пород происходило в условиях осадочного морского бассейна с рифовыми постройками и вулканическими островами и сопровождалось периодами эндогенной активизации территории с проявлениями базитового и андезитового вулканизма. Воздействие на терригенные отложения регионального метаморфизма (730 и 506 млн лет), гранитизации, внедрение интрузий габброидов и гранитоидов приводило к многократному переотложению биогенного углеродистого вещества, присутствовавшего в осадочных породах и обладающего значительной подвижностью в условиях высоких температур. Кроме того, в работе [18] на основании изотопных исследований углерода сделан вывод о ювенильном привносе углерода в отложения Ханкайского массива. Вместе с углеродом и углеродистыми соединениями осуществлялся газотранспортный перенос рудных компонентов [19], содержащихся в органических осадках, а также частично привносимых магматическими флюидами.

Особенностью рудной минерализации, проявленной в графитизированных метапородах Ханкайского массива, является нано- и микроразмерность рудных частиц и сопряженность рудообразования с углеродизацией, что объясняется конденсацией рудных компонентов из органометаллических соединений в процессе миграции углеродсодержащих газов и флюидов [20].

Методика исследования

Из монолитных кусков породы приготовлены срезы в виде прямоугольных столбиков, а также многочисленные сколы (сколки размером от десятков микрометров до нескольких миллиметров). Основная информация извлекалась из свежеприготовленных сколков. Преимущество натуральных сколков, в отличие от аншлифов, заключается в том, что они не подвергались нарушениям, связанным со шлифовкой и полировкой, поэтому в них сохранены пространственные взаимоотношения микро- и наночастиц самородных минералов с кристаллической матрицей изучаемых пород, в которой они находятся. Подготовленные образцы (сколки) закреплялись на специальных столиках и изучались методом аналитической растровой электронной микроскопии (АРЭМ). Измерения составов проводились на электронных микроскопах EVO 50XVP и EVO 40XVP (фирмы Carl Zeiss, Германия), оснащенных системой энергодисперсионного рентгеновского (ЭДР) анализа INCA Energy (фирмы Oxford instruments, Великобритания). Все измерения выполнялись при ускоряющем напряжении электронного пучка 20 кВ. Ток пучка устанавливался достаточным для получения рентгеновского сигнала от образца в несколько тысяч импульсов в секунду. Состав найденных микро- и наночастиц, а также наноразмерных минеральных фаз в агрегатах определялся по специально разработанной методике [21] с использованием стандартной программы ЭДР-спектрометра. Концентрации элементов были нормализованы, т. е. их суммы приводились к 100 %.

Сценарий исследований состоял в следующем. Сначала под электронным микроскопом в режиме упруго-рассеянных электронов (а при необходимости и во вторичных электронах) осуществлялось последовательное наблюдение участков при различных увеличениях с параллельным ЭДР-зондированием обнаруженных выделений. Затем проводилось более тщательное изучение их состава и окружающей породной матрицы. Всего было просмотрено и исследовано несколько тысяч участков поверхности образцов-сколков.

Результаты исследования

Для изучения были отобраны штучные пробы весом 3–5 кг графитизированных сланцев митрофановской (уссурийская серия) и рудоносной (кабаргинская серия) свит. Образцы для исследований предоставлены сотрудником ДВГИ ДВО РАН д. г.-м. н. М. А. Мишкиным. Из коллекции 30 образцов выбрано два (АР 36/2 и АР 34), на основании предварительного минераграфического изучения образцов позволившего выделить породы с наличием тонкой рудной вкрапленности.

Образец AP 36/2 — зеленый сланец, состоит из преобладающих мелких кристаллов альбита, биотита и кварца с подчиненными количествами актинолита, эпидота, ортоклаза и редких мелких включений графита, рассеянных в основной массе. Уровень метаморфического преобразования породы отвечает зеленосланцевой фации.

Образец AP 34 — графитизированный кремнистый сланец, имеет близкий к мономинеральному кварцевый состав с незначительной примесью серицита, хлорита, полевых шпатов и микрочешуек графита. Химический состав образцов представлен в табл. 1.

Таблица 1

Table 1

Химический состав (XC) метапород уссурийской (AP 36/2) и лесозаводской (AP 34) серий, мас. %
Chemical composition (CC) of metarocks of Ussuriiskaya (AR 36/2) and Lesozavodskaya (AR 34) series (mass %)

XC CC	Образец Sample		XC CC	Образец Sample		XC CC	Образец, г/т Sample, g/t		XC CC	Образец, г/т Sample, g/t	
	AP 36/2	AP 34		AP 36/2	AP 34		AP 36/2	AP 34		AP 36/2	AP 34
SiO ₂	67,64	79,74	CaO	4,05	0,17	Cu	18	15	Ni	38	14
TiO ₂	0,37	0,60	Na ₂ O	0,38	0,22	Pb	6	43	Co	22	—
Al ₂ O ₃	7,67	11,01	K ₂ O	1,09	3,23	V	61	530	Pt	н. о.	0,03
Fe ₂ O ₃	4,05	0,14	P ₂ O ₅	0,42	0,09	Cr	38	80	Pd	н. о.	0,008
FeO	5,57	0,08	п.п.п.	1,53	3,78	Mo	—	4,2	Rh	н. о.	<0,005
MnO	0,29	0,01	C _{орг}	<0,1	2,94	Ag	—	0,16	Ir	н. о.	<0,01
MgO	6,94	0,93				Zn	83	—	Au	н. о.	0,10

Примечание. Содержания основных петрогенных компонентов определены методом «мокрой химии» в ДВГИ ДВО РАН (аналитики: В. У. Крамаренко, С. П. Славкина). Микроэлементы проанализированы спектральным методом в лаборатории рентгеновских методов ДВГИ ДВО РАН. Содержания благородных металлов определены спектрохимическим методом в ИГЕМ РАН; н. о. — не определялось; прочерк означает, что содержания ниже порога чувствительности используемого анализа.

Note. Contents of main petrogenic components have been determined by the method of “wet chemistry” at FEGI, FEB RAS (analysts: Kramarenko V. U., Slavkina S. P.). Microelements have been analysed with the spectral method at the Laboratory of the Roentgen methods of FEGI, FEB RAS. Contents of precious metals have been determined with the spectrochemical method at IGEM RAS. н. о. — not determined; dash means that the contents are below the threshold sensitivity of the analysis been used.

Минералы благородных элементов (Au, Pt, Ag)

Самородное золото встречается в породе в виде обособлений размером от 0,5 мкм до нескольких микрометров, самая крупная частица — ~ 16 мкм (рис. 2). В целом золото по составу подразделяется на два типа — серебристое и медистое (табл. 2). К серебристому золоту относят высокопробное — 990–960 ‰ и низкопробное — 584 ‰ (электрум), к медистому — медьсодержащий электрум с пробой 493–640 ‰. Выделения золота, размеры которых не превышают нескольких микрометров (рис. 2, б, в, г), находятся в тесных срастаниях с породной матрицей, что указывает на близко-одновременную кристаллизацию золота и вмещающей породы. Лишь самая крупная частица (рис. 2, а) находилась в пустотном пространстве породы. Частица имеет слоистое строение, что свидетельствует о многоимпульсном характере процесса минералообразования.

Следует отметить, что вблизи золотин, как правило, находятся участки с повышенным, а иногда и высоким содержанием углерода.

Изоферроплатина. В 2008 г. в углеродистых сланцах Ханкайского массива нами впервые была установлена минеральная форма платины [8]. Наиболее крупная частица длиной 7 мкм показана на рис. 3. Ее средний состав, после вычета захваченных элементов матрицы Si и O, равен 73,44 ат. % Pt и 26,56 ат. % Fe, т. е. близок к стехиометрическому Pt₃Fe, что соответствует кристаллохимической формуле изоферроплатины. Следует отметить, что находки платины в местах отбора проб А-34 и А-36 существенно более редки, чем золота, серебра и других самородных элементов.

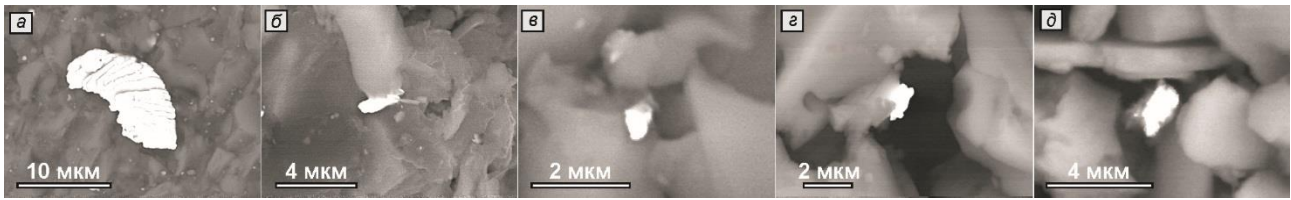


Рис. 2. Микроснимки с выделениями самородного золота в углеродистой породе Ханкайского массива (снято в упруго-рассеянных электронах)

Fig. 2. Microphotographs with the aggregates of native gold in the carbonaceous rock of Khanka massif. Photographed in the shape-elastic-scattered electrons

Таблица 2
Table 2

Состав выделений самородного золота в углеродистой породе Ханкайского массива, мас. %
Composition of the native gold aggregates in the carbonaceous rock of Khanka massif (mass %)

Элемент Element	а				б	в		г	д		
	Сп 1	Сп 2	Сп 3	Сп 4	Сп 1	Сп 1	Сп 2	Сп 1	Сп 1	Сп 2	Сп 3
Au	99,17	99,11	99,19	99,13	95,95	59,99	56,79	63,97	49,29	49,66	49,04
Ag	—	—	—	—	4,05	40,01	43,21	30,32	45,03	43,66	44,89
Cu	—	—	—	—	—	—	—	5,71	5,68	6,68	6,07
Fe	0,83	0,89	0,81	0,87	—	—	—	—	—	—	—
Сумма Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Проба, ‰ Sample, ‰	992				960	584		640	493		

Примечание. Частицы: а, б — высокопробное самородное золото; в — электрум; г, д — низкопробное медистое золото. Сп 1, Сп 2, Сп 3, Сп 4 — спектры.

Note. Particles: а, б — high-standard native gold; в — electrum; г, д — low-standard copper gold. Сп 1, Сп 2, Сп 3, Сп 4 — spectra.

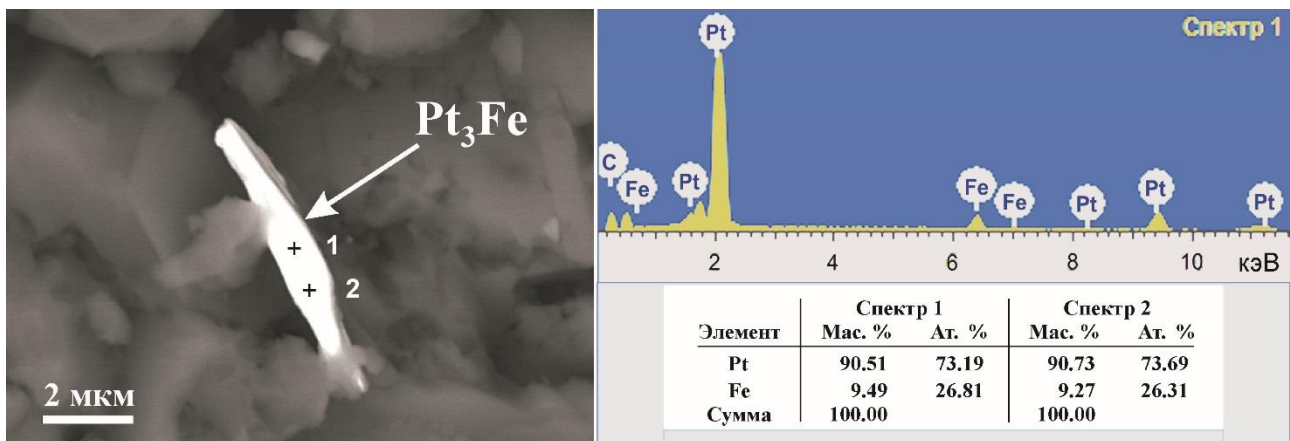


Рис. 3. Выделение изоферроплатины в углеродистой породе Ханкайского массива: слева — микроснимок в упруго-рассеянных электронах, справа — ЭДР-спектр в точке 1 и состав в точках 1 и 2

Fig. 3. Isoferroplatinum aggregates in the carbonaceous rock of Khanka massif: in the left — microphotograph in the shape-elastic-scattered electrons, in the right — EDX spectrum in point 1 and composition in points 1 and 2

Самородное серебро и его соединения. Самородное серебро, как и золото в изученных породах, широко распространено; наряду с ним присутствуют его соединения с галогенными элементами, ртутью и серой. Ксеноморфные обособления беспримесного самородного серебра показаны на рис. 4, их размеры колеблются в пределах от 4 до 10 мкм.

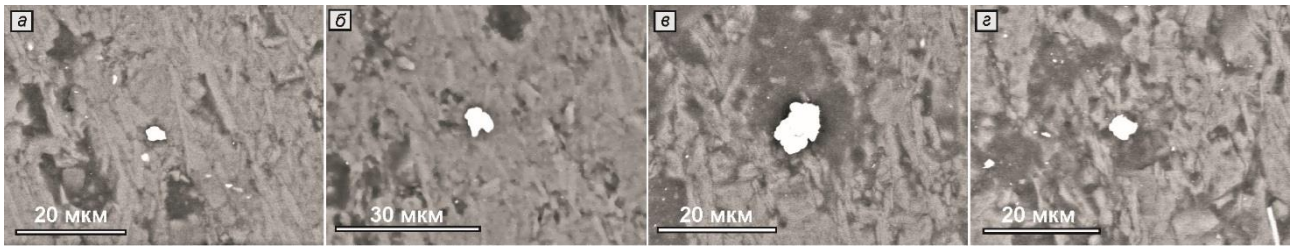


Рис. 4. Микровыделения самородного серебра в углеродистой породе Ханкайского массива (снято в упруго-рассеянных электронах)

Fig. 4. Microaggregates of native silver in the carbonaceous rock of Khanka massif. Photographed in the shape-elastic-scattered electrons

В отличие от самородного серебра природные химические соединения Ag встречены в тонкодисперсных агрегатах, которые состоят в основном из нескольких различающихся по составу фаз (рис. 5, табл. 3). К этим фазам относятся: самородное серебро, акантит Ag_2S , кераргирит $AgCl$, бромирит $AgBr$, йодирит AgI , амальгама серебра Hg_3Ag_2 ; кроме того, в них фиксируется примесь U (этот элемент, скорее всего, находится в дисперсном состоянии в оксидной форме в виде уранинита UO_2). Агрегаты отличаются морфологией, размерами, которые варьируют в диапазоне 0,5–8 мкм, и, самое главное, количественным соотношением входящих в них фаз. Только один из них однофазный — йодирит (рис. 5, *и*). Остальные же представляют собой тонкодисперсную смесь двух, трех и более фаз. Наиболее распространены самородное серебро, йодирит и акантит. Кроме перечисленных серебросодержащих двухэлементных фаз высока вероятность присутствия в агрегатах типа *в* и *г* трех- и четырехэлементных фаз, как известно встречающихся в природе, в частности, — эмболита $Ag(Cl,Br)$ и йодобромита $Ag(Cl,Br,I)$. Но идентифицировать их в изученных агрегатах, т. е. отделить от двухэлементных фаз не представляется возможным, поскольку все эти фазы, как уже отмечалось, находятся в агрегатах в ультратонкой смеси. Поэтому окончательные мольные концентрации фазовых составляющих в серебросодержащих агрегатах вычислялись из расчета присутствия в них фаз, состоящих не более чем из двух элементов. Тем не менее нет сомнения в том, что в агрегатах, подобных *в* и *г*, фазы, относящиеся к эмболиту и йодобромиту, в небольших количествах также должны присутствовать.

Таблица 3
Table 3

Фазовый состав серебросодержащих выделений в углеродистой породе Ханкайского массива, мол. %
Phase composition of silver-bearing aggregates in the carbonaceous rock of Khanka massif (mol. %)

Фаза (минерал) Phase (mineral)	<i>а</i>		<i>б</i>				<i>в</i>			
	Сп 1	Сп 1	Сп 1	Сп 2	Сп 3	Сп 4	Сп 1	Сп 2	Сп 3	Сп 4
Акантит Ag_2S Acanthite Ag_2S	26,2	18,2	–	–	–	9,1	3,9	1,2	–	2,5
Кераргирит $AgCl$ Cerargyrite $AgCl$	–	–	8,2	8,9	4,7	5,0	1,3	4,2	3,0	5,5
Бромирит $AgBr$ Bromyrite $AgBr$	–	–	7,6	5,1	7,3	4,8	–	–	–	–
Йодирит AgI Iodirite AgI	–	71,2	73,6	73,7	40,8	61,4	5,2	5,0	33,3	11,5
Амальгама серебра Hg_3Ag_2 Silver amalgam Hg_3Ag_2	–	–	4,3	4,0	14,5	2,5	–	0,4	1,8	0,4
Самородное Ag Native Ag	73,8	10,6	3,1	4,8	28,4	16,9	87,8	87,1	57,8	77,8
Уранинит UO_2 Uraninite UO_2	–	–	3,2	3,5	4,3	0,3	1,8	2,1	4,1	2,3
Сумма Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Окончание таблицы 3
Table 3 (Continued)

Фаза (минерал) Phase (mineral)	δ Сп 1	e Сп 1	$ж$ Сп 1	$з$ Сп 1	$и$ Сп 1
Акантит Ag_2S Acanthite Ag_2S	1,7	1,5	88,4	1,0	—
Кераргирит $AgCl$ Cerargyrite $AgCl$	1,9	4,1	5,5	12,9	—
Бромирит $AgBr$ Bromyrite $AgBr$	—	7,5	—	—	—
Йодирит AgI Iodirite AgI	36,6	20,5	2,7	79,6	100,0
Амальга серебра Hg_3Ag_2 Silver amalgam Hg_3Ag_2	2,3	2,1	0,9	—	—
Самородное Ag Native Ag	55,1	61,4	0,8	4,6	—
Уранинит UO_2 Uraninite UO_2	2,4	2,9	1,7	1,9	—
Сумма Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Примечание. После расчетов элементных составов в анализированных точках отбрасывались элементы породной матрицы и углерод, затем в этих точках определялись концентрации элементов (мас. и ат. %), которые пересчитывались на мольные доли соответствующих фаз.

Note. After the calculations of the element compositions in the analysed points the elements of the rock matrix and carbon were rejected, and then the element concentrations in these points were calculated (in mass and at. %), which recalculated on the mole shares of corresponding phases.

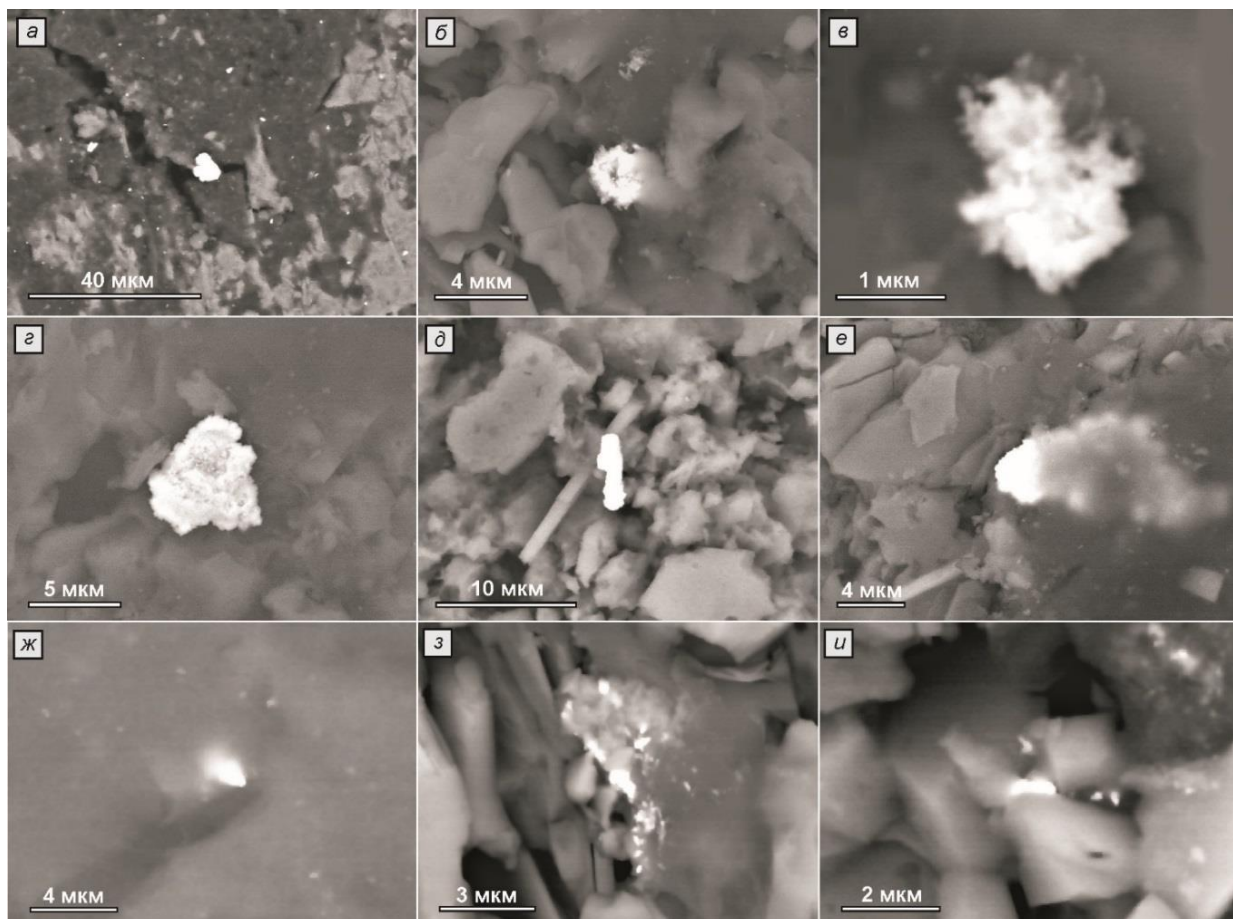


Рис. 5. Наиболее показательные Ag-содержащие выделения в углеродистой породе Ханкайского массива и их фазовый состав (табл. 3): а, б, в, г, д, е, ж, з — многофазовые агрегаты; и — однофазное соединение (йодирит) (снимки получены в режиме упруго-рассеянных электронов)

Fig. 5. The most demonstrative Ag-bearing aggregates in the carbonaceous rock of Khanka massif and their phase composition (Table 3): а, б, в, г, д, е, ж, з — multiphase aggregates; и — monophase compound (iodirite). (Photographed in the shape-elastic-scattered electrons)

Следует особо отметить, что практически все выделения самородного серебра и сереброносные агрегаты либо приурочены к углеродистым/высокоуглеродистым участкам породы, либо содержат в тех или иных количествах аморфный углерод. Некоторые агрегаты весьма неоднородны по составу. В разных участках количества входящих фаз заметно разнятся (см. в табл. 3 спектры для частиц *в* и *з*).

Самородные металлы, сплавы и интерметаллиды

Самородные металлы

Наряду с минералами благородных металлов углеродистые породы Ханкайского массива изобилуют микронными и субмикронными выделениями обычных металлов, некоторых бинарных и тройных сплавов, а также интерметаллидов. Среди самородных металлов установлены Fe, Ni, Sn, Zn, Al, W, а также полуметалл Bi. Размеры их обособлений не превышают 10–15 мкм, но в основном составляют несколько микрометров (рис. 6). Кроме того, встречаются субмикронные выделения (< 1 мкм). Из этих металлов наиболее распространен Ni. Обнаружены скопления из множества частиц никеля протяженностью более 100 мкм (рис. 6, *ж*). Также нередко встречается самородное железо. Некоторые из самородных металлов содержат примесь другого элемента, 1,5–3 % (табл. 4). Морфология выделений разнообразна. Их микроструктура, как правило, монолитная. Выделения цинка имеют тонкодисперсное строение. Алюминий представлен тонким агрегатом, состоящим из мельчайших частиц (наночастиц), небольшая доля которых (5,5 %) принадлежит цинку. Довольно крупная частица никеля (рис. 6, *з*) имеет слоистое строение, подобное выделениям золота (рис. 2, *а*), что опять-таки может свидетельствовать о сложном характере роста самородных фаз.

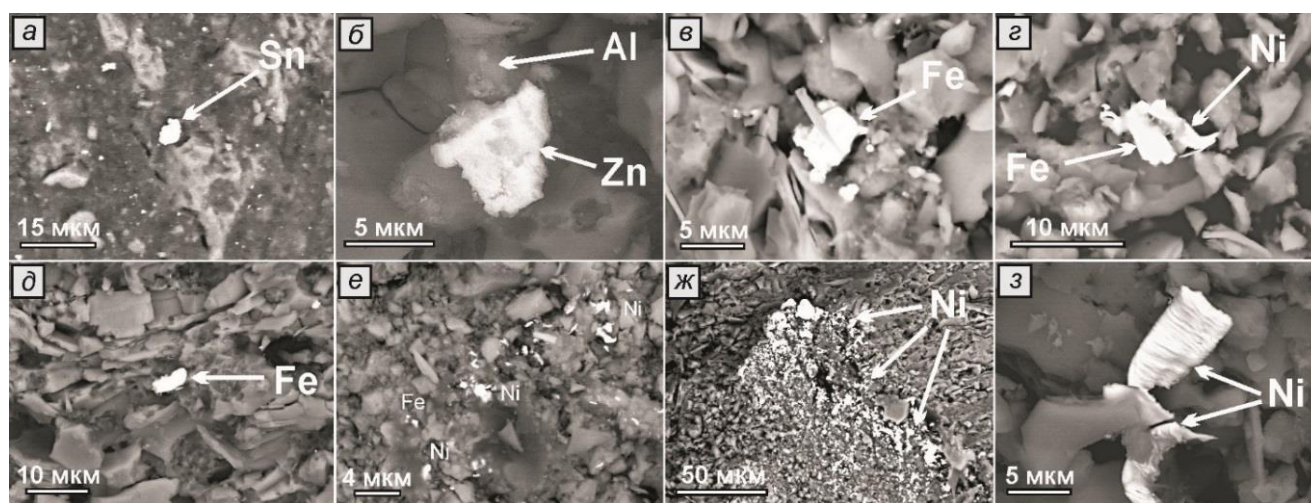


Рис. 6. Микроснимки с выделениями некоторых самородных металлов в углеродистых породах Ханкайского массива (снято в упруго-рассеянных электронах)

Fig 6. Microphotographs with the aggregates of some native metals in the carbonaceous rocks of Khanka massif. Photographed in the shape-elastic-scattered electrons

Сплавы и интерметаллиды. В изученных углеродистых породах также выявлены двух- и трехкомпонентные самородные сплавы элементов: Fe-Cu, Cu-Sn, Cu-Fe-Sn, Ni-Fe-Cu. Кроме того, установлены интерметаллиды меди: бронза (Cu_4Sn_1) и латунь (Cu_2Zn_1). Размеры выделений колеблются от 1 до 10 мкм.

Таблица 4
Table 4

Состав выделений самородных металлов, показанных на рис. 6, мас. %
Composition of aggregates of native metals shown in Figure 6 (mass %)

Элемент Element	Выделения металлов / Aggregates of native metals									
	<i>a</i>	<i>b</i> _{Zn}	<i>b</i> _{Al}	<i>в</i>	<i>z</i> _{Fe}	<i>z</i> _{Ni}	<i>д</i>	<i>e</i> _{Fe}	<i>e</i> _{Ni}	<i>ж, з</i>
Fe	–	–	–	100,00	98,54	–	97,41	100,00	–	–
Ni	–	–	–	–	–	100,00	2,59	–	100,00	100,00
Cu	2,94	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Zn	–	100,00	5,47	–	–	–	–	–	–	–
Sn	97,06	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Al	–	–	94,53	–	–	–	–	–	–	–
Mn	–	–	–	–	1,46	–	–	–	–	–
Сумма Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Примечание: *a* — олово; *b*_{Zn} — цинк; *b*_{Al} — алюминий; *в*, *z*_{Fe}, *д*, *e*_{Fe} — железо; *z*_{Ni}, *e*_{Ni}, *ж, з* — никель.

Note. *a* — tin; *b*_{Zn} — zinc; *b*_{Al} — aluminum; *в*, *z*_{Fe}, *д*, *e*_{Fe} — iron; *z*_{Ni}, *e*_{Ni}, *ж, з* — nickel.

Теллуриды

К теллуридам, обнаруженным в изученных породах, относятся колорадоит HgTe и соединения Te с Sb и Bi, а также Te с Sb и As с общими формулами (Sb,Bi)₂Te₃ и (Sb,As)₃Te₃. Выделения этих минералов обнаружены в единичных случаях, их размеры от 1 до 10 мкм.

Минералы редкоземельных элементов и иттрия

Таблица 5
Table 5

В углеродистых породах весьма распространены минералы редкоземельных элементов, особенно монацит и ксенотим (табл. 5 и 6, рис. 7 и 8). Их выделения иногда достигают нескольких десятков микрометров. Химический состав монацитов не постоянен. Содержание в них одного из главных редкоземельных элементов Се колеблется от 18 до 27 мас. %. Церинит (Ce_{0,66}La_{0,33})O_{2,00}, который содержит до 47 мас. % Се более редок (табл. 6, з).

Состав ксенотимов, как и состав монацитов, не постоянен. Концентрация Y в них колеблется в диапазоне 28–40 мас. % (табл. 5).

Состав ксенотимов, мас. %
Composition of xenotimes (mass %)

Элемент Element	Выделения ксенотимов в участках <i>a-г</i> Aggregates of xenotimes at points <i>a-г</i>				
	<i>a</i> (1)	<i>a</i> (2)	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>
Al	–	–	–	0,68	–
Si	–	–	1,60	7,90	3,72
P	18,63	19,25	16,55	15,79	16,54
Y	40,29	35,09	38,39	30,65	28,26
Zr	–	–	0,44	–	–
Gd	1,96	–	3,04	1,60	4,27
Dy	3,40	–	5,07	4,26	11,61
Ce	–	5,94	–	–	–
Nd	–	3,76	–	–	–
O	35,73	35,97	34,92	39,13	35,60
Сумма Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Таблица 6
Table 6

Состав некоторых монацитов и церианита, мас. %
Composition of some monazites and cerianite (mass %)

Элемент Element	Частицы монацитов в участках <i>a-ж</i> и обособление церианита в участке <i>з</i> Fractions of monazites at points <i>a-ж</i> and segregation of cerianite at point <i>з</i>										
	<i>a</i> (1)	<i>a</i> (2)	<i>б</i>	<i>в</i> (1)	<i>в</i> (2)	<i>г</i> (1)	<i>г</i> (2)	<i>д</i>	<i>е</i> (1)	<i>ж</i>	<i>з</i>
F	—	—	—	—	—	—	—	—	0,18	—	0,26
Al	—	0,48	0,55	—	1,20	2,02	0,23	2,37	—	—	—
Si	3,12	4,65	3,52	1,87	4,60	4,89	8,38	7,77	—	3,64	1,05
P	11,15	12,66	14,18	14,68	10,48	12,78	12,22	12,45	17,11	14,10	—
K	—	—	—	—	—	0,44	—	0,71	—	—	—
Ca	—	—	—	—	—	0,56	0,29	0,63	0,63	—	—
La	13,05	11,76	12,05	11,91	12,67	11,15	11,38	8,82	11,99	13,24	23,56
Ce	27,23	23,44	23,28	24,38	24,92	21,31	21,23	18,22	22,05	23,41	47,45
Pr	4,03	2,28	1,33	2,66	1,83	2,08	0,76	1,68	1,03	—	3,56
Nd	12,05	10,86	9,97	11,36	10,89	9,89	9,45	6,98	8,66	10,19	8,68
Th	1,59	3,12	3,84	3,06	4,38	2,78	2,71	6,01	7,51	4,46	—
O	27,78	30,75	31,29	30,09	29,02	32,12	33,33	34,36	30,85	30,96	15,44
Сумма Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Примечание: *a* (1), *a* (2), *б*, *в* (1), *в* (2), *г* (1), *г* (2), *д*, *е* (1), *ж* — монациты; *з* — лантансодержащий церианит.
Note: *a* (1), *a* (2), *б*, *в* (1), *в* (2), *г* (1), *г* (2), *д*, *е* (1), *ж* — monazites; *з* — lanthanum-bearing cerianite.

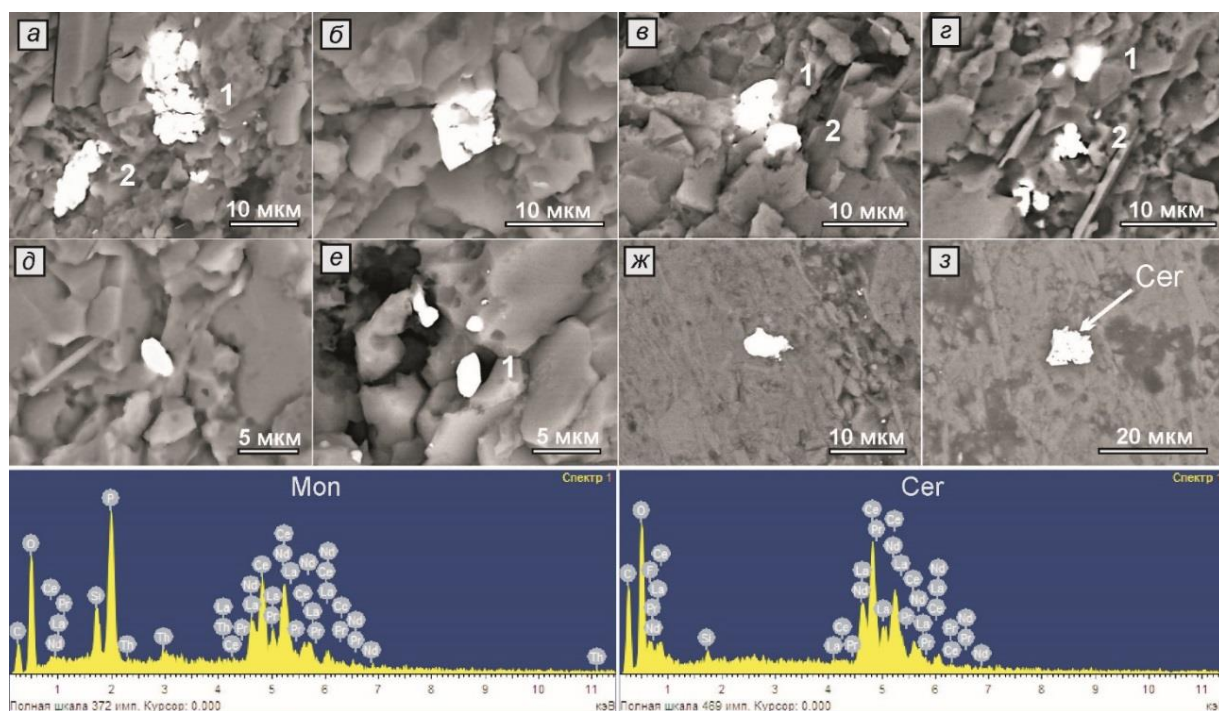


Рис. 7. Микроснимки с выделениями монацитов (*a, б, в, г, д, е, ж*) и церианита (*з*) в углеродистых породах Ханкайского массива (снято в упруго-рассеянных электронах). Ниже — характерные ЭДР-спектры от монацита (mon) и церианита (cer)

Fig. 7. Microphotographs with the aggregates of monazites (*a, б, в, г, д, е, ж*) and cerianite (*з*) in the carbonaceous rocks of Khanka massif (photographed in the shape-elastic-scattered electrons). Below — characteristic EDX spectra of monazite (mon) and cerianite (cer)

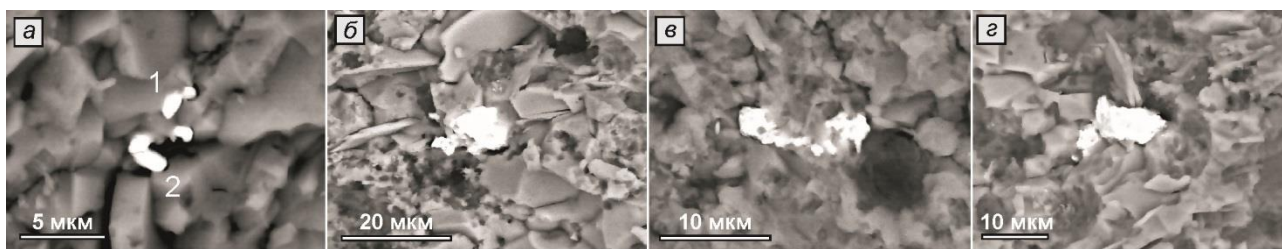


Рис. 8. Микроснимки с выделениями ксенотима в углеродистых породах Ханкайского массива (снято в упруго-рассеянных электронах)

Fig. 8. Microphotographs with the xenotime aggregates in the carbonaceous rocks of Khanka massif. Photographed in the shape-elastic-scattered electrons.

Оксиды, сульфиды и сульфаты

Эти минеральные формы наименее распространены в изученных породах. Среди них встречаются гематит Fe_2O_3 и касситерит SnO_2 , последний представлен единичными обособлениями размером от первых сотен нанометров до 1–2 мкм. Также редки находки бисмита Bi_2O_3 (или силленита), галенита PbS , барита BaSO_4 (в барите зафиксирована примесь Co — 0,3 мас. %).

Обсуждение результатов

В ходе проведенных электронно-микроскопических исследований в углеродсодержащих породах Ханкайского массива установлен широкий спектр рудных минералов: самородное золото, электрум, медистый электрум, низкопробное медистое золото, серебро, изоферроплатина, самородные металлы Ni , Fe , Zn , Sn , Al , Bi , W , двойные и тройные сплавы систем Cu-Sn , Fe-Cu , Ni-Fe-Cu , Cu-Fe-Sn , интерметаллиды меди — латунь и бронза, химические соединения серебра с галогенными элементами Cl , Br , I , а также с серой и ртутью, теллуриды Sb , Bi , As и Hg и, кроме того, оксиды, сульфиды, сульфаты и фосфаты различных элементов (табл. 7). Учитывая заметную градацию минералов по типу и некоторые особенности их состава и строения, выделяют три основные минерализации:

1-й тип — самороднометальная, включающая самородное золото всех разновидностей, изоферроплатину Pt_3Fe , а также вышеназванные самородные элементы, сплавы и интерметаллиды;

2-й тип — редкоземельно-иттриевая, представленная монацитом, церианитом и ксенотимом;

3-й тип — сереброносная, состоящая из самородного серебра и соединений Ag — кераргирита AgCl , бромирита AgBr , эмболита $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$, йодирита AgI , йодобромита $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$, акантита Ag_2S , амальгамы серебра Hg_3Ag_2 , а также уранинита UO_2 .

Если в первых двух типах минерализации все минералы однородны по составу, а по кристаллическому строению, как правило, монолитны (рис. 2, 3, 6–8) (за исключением отдельных индивидов, что отмечалось выше), то в сереброносной минерализации микро- и нановыделения в основном имеют гетерогенный состав и по строению представляют тонкодисперсные смеси нескольких фаз (рис. 5, табл. 3, а также рис. 9) и только обособления из чистого серебра однородны (рис. 4). Есть еще теллуридная, оксидная, сульфидная и сульфатная минерализации, но их из-за ничтожно малой распространенности в исследуемых породах их можно считать второстепенными. Хотя некоторые минералы из этих групп отнесены к основным минерализациям, например, лантансодержащий церианит — ко второй, а уранинит вообще является одной из составляющих фаз в серебряных агрегатах, т. е. непосредственно присутствует в третьей (сереброносной) минерализации.

Состав общей рудной минерализации
в изученных углеродистых породах Ханкайского массива (Приморье)
Composition of the common ore mineralization in the studied carbonaceous rocks
of Khanka massif (Primorye)

Система элементов System of elements	Группы (типы) минеральных образований, минералы Groups (types) of mineral compounds, minerals	Размеры выделений (или фаз в агрегатах) Size of aggregates (or size of phases in aggregates)
	Самородные металлы и сплавы Native metals and alloys	
Au	Самородное золото с примесью Fe Native gold with Fe admixture	Колеблются в диапазоне от 0,5 до 16 мкм Vary in the range from 0,5 to 16 mkm
Au-Ag	Самородное золото, электрум Native gold, electrum	
Au-Ag-Cu	Медистый электрум, низкопробное медистое золото Copper electrum, base copper gold	
Pt-Fe	Изоферроплатина Pt ₃ Fe Isoferroplatinum Pt ₃ Fe	
Ag	Самородное серебро Native silver	
Ni	Самородный никель Native nickel	
Fe	Самородное железо Native iron	
Zn	Самородный цинк Native zinc	
Sn	Самородное олово Native tin	
Bi	Самородный висмут Native bismuth	
Al	Самородный алюминий Native aluminum	
W	Самородный вольфрам Native tungsten	
Ni-Fe-Cu	Тройной сплав Ni _{0,47} Fe _{0,38} Cu _{0,15} Triple alloy Ni _{0,47} Fe _{0,38} Cu _{0,15}	
Cu-Sn	Оловянистая медь Cu _{0,92} Sn _{0,08} Tin copper Cu _{0,92} Sn _{0,08}	
Cu-Fe-Sn	Железооловянистая медь Cu _{0,82} Fe _{0,12} Sn _{0,06} Iron-tin copper Cu _{0,82} Fe _{0,12} Sn _{0,06}	
Fe-Cu	Медистое железо Fe _{0,83} Cu _{0,17} Copper iron Fe _{0,83} Cu _{0,17}	
	Интерметаллиды / Intermetallides	
Cu-Sn	Бронза Cu ₄ Sn ₁ Bronze Cu ₄ Sn ₁	От 1 до 10 мкм From 1 to 10 mkm
Cu-Zn	Латунь с примесями Fe и S — Cu ₂ Zn ₁ Brass with Fe and S — Cu ₂ Zn ₁ impurities	

	Соединения Ag с галогенами, серой и ртутью Ag compounds with halogens, sulphur and mercury	
Ag-Cl	Кераргирит AgCl Cerargyrite AgCl	Сами выделения — от долей микрометра до 12 мкм, а частицы дисперсных фаз, вероятно, варьируют от единиц до десятков нанометров The aggregates are from fractions of micrometer to 12 mkm. The particles of dispersed phase are supposed to vary from a few to tens of nanometers
Ag-Br	Бромирит AgBr Bromyrite AgBr	
Ag-Cl-Br	Эмболит Ag(Cl,Br) Embolite Ag(Cl,Br)	
Ag-I	Йодирит AgI Iodirite AgI	
Ag-Cl-Br-I	Йодобромит Ag(Cl,Br,I) Iodobromite Ag(Cl,Br,I)	
Ag-S	Акантит Ag ₂ S Acanthite Ag ₂ S	
Ag-Hg	Амальгама серебра Hg ₃ Ag ₂ Silver amalgam Hg ₃ Ag ₂	
	Теллуриды / Tellurides	
Te-Sb-Bi	Неназванный минерал (Sb,Bi) ₂ Te ₃ Unnamed mineral (Sb,Bi) ₂ Te ₃	От 1 до 10 мкм From 1 to 10 mkm
Te-Sb-As	Неназванный минерал (Sb,As) ₃ Te ₃ Unnamed mineral (Sb,As) ₃ Te ₃	
Te-Hg	Колорадоит HgTe Coloradoite HgTe	
	Оксиды / Oxides	
Sn-O	Касситерит SnO ₂ Cassiterite SnO ₂	От первых сотен нанометров до 10 мкм From the hundreds of nanometers to 10 mkm
Fe-O	Гематит Fe ₂ O ₃ Hematite Fe ₂ O ₃	
Bi-O	Бисмит Bi ₂ O ₃ (или силленит) Bismite Bi ₂ O ₃ (or sillenite)	
U-O	Уранинит UO ₂ Uraninite UO ₂	
Zr-Si-O	Циркон ZrSiO ₄ Zircon ZrSiO ₄	
(Ce,La)-O	Лантансодержащий церианит (Ce _{0,67} La _{0,33}) _{1,00} O _{2,00} Lanthanum-bearing cerianite (Ce _{0,67} La _{0,33}) _{1,00} O _{2,00}	
	Фосфаты / Phosphates	
(Ce,La,Nd,Pr,Th)-P-O	Монацит (Ce,La,Nd,Pr,Th)PO ₄ Monazite (Ce,La,Nd,Pr,Th)PO ₄	От 2–3 до 20 мкм From 2–3 to 20 mkm
Y-P-O	Ксенотим YPO ₄ Xenotime YPO ₄	От нескольких микрометров до 13 мкм From a few micrometers to 13 mkm
	Сульфиды и сульфаты Sulfides and sulfates	
Pb-S	Галенит PbS Galena PbS	Первые единицы микрометров First units of micrometers
Ba-S-O	Барит BaSO ₄ Barite BaSO ₄	

Примечание. Сульфиды и сульфаты весьма редки.
Note. Sulfides and sulfates are rather rare.

Генезис первых двух минерализаций и третьей, с учетом всего выше сказанного, явно разный. Самороднометальная и редкоземельно-иттриевая минерализации есть результат воздействия гидротермально-метасоматических процессов в период регионального метаморфизма при погружении осадочных толщ, а также последующего наложенного метаморфизма, связанного с воздействием магматических расплавов, внедряющихся по зонам тектонических нарушений [12, 14, 17]. На это указывает и характер вмещающих рудную минерализацию пород. Они нередко состоят из перекристаллизованного, в основном мелкокристаллического, кварца, содержащего рудные минералы. Вместе с тем, картина пространственных взаимоотношений вмещающей породной матрицы и рудного минерала, а они зачастую находятся в тесных срастаниях друг с другом, свидетельствует о близко-одновременных процессах формирования вмещающей породы и отложения рудных минералов.

Сереброносная минерализация, скорее всего, была связана с высокоуглеродистыми флюидами, имеющими иной компонентный состав (серебро, галогены, сера, ртуть, углерод, уран). О высокой роли газовой компоненты при формировании этой минерализации свидетельствует ультрадисперсное и неоднородное строение Ag-содержащих агрегатов, что показано на примере одного из них, снятого и проанализированного при больших увеличениях (рис. 9). Подобное микроструктурное и ультратонкое состояние вещества характерно для марганцево-железистых рудных корок, встречающихся в целом ряде пород Ханкайского массива, и оно объяснялось конденсатным отложением при газотранспортном механизме переноса [22] (*гипотеза существования на определенных этапах рудного процесса мощной газовой продувки пород была предложена авторами для объяснения углекислотной деструкции пород*). На высокую степень углеродистости флюидов указывает совместное нахождение сереброносных фаз с дисперсным (аморфным) углеродом. Так, содержание углерода, например, в одном из сереброносных агрегатов (рис. 9, спектры 1–4) колеблется от 37 до 50 ат. %. В некоторых других агрегатах зафиксированы еще большие его содержания. Нередко агрегаты оказываются глубоко вросшими в углеродистое вещество.

Происхождение обогащенных углеродистой составляющей флюидов можно трактовать двояко. Это могли быть глубинные флюиды мантийного происхождения [18]. С другой стороны, подобные флюиды могли возникать при прохождении газовых потоков через мощные толщи осадочных углеродсодержащих пород. Независимо от своего происхождения в дальнейшем на своем пути они прорабатывали огромные массы осадочных пород, обуславливая кислотную деструкцию, аргиллизацию с разрушением кристаллических решеток минералов, мобилизацией, переносом (при комплексообразовании) рудных элементов и их дальнейшим осаждением на барьерах. Этому благоприятствовали физико-химические характеристики самой породы — ее строение (высокоуглеродистые слои усиливали восстановительную обстановку) и высокоактивированное состояние поверхности составляющих породу кристаллов и зерен (многочисленные вакансии, поры, дислокации, механические напряжения, разорванные химические связи, электрический заряд и т. д. как результат воздействия тектонических процессов, неоднократно сопровождавших становление Ханкайского кристаллического массива).

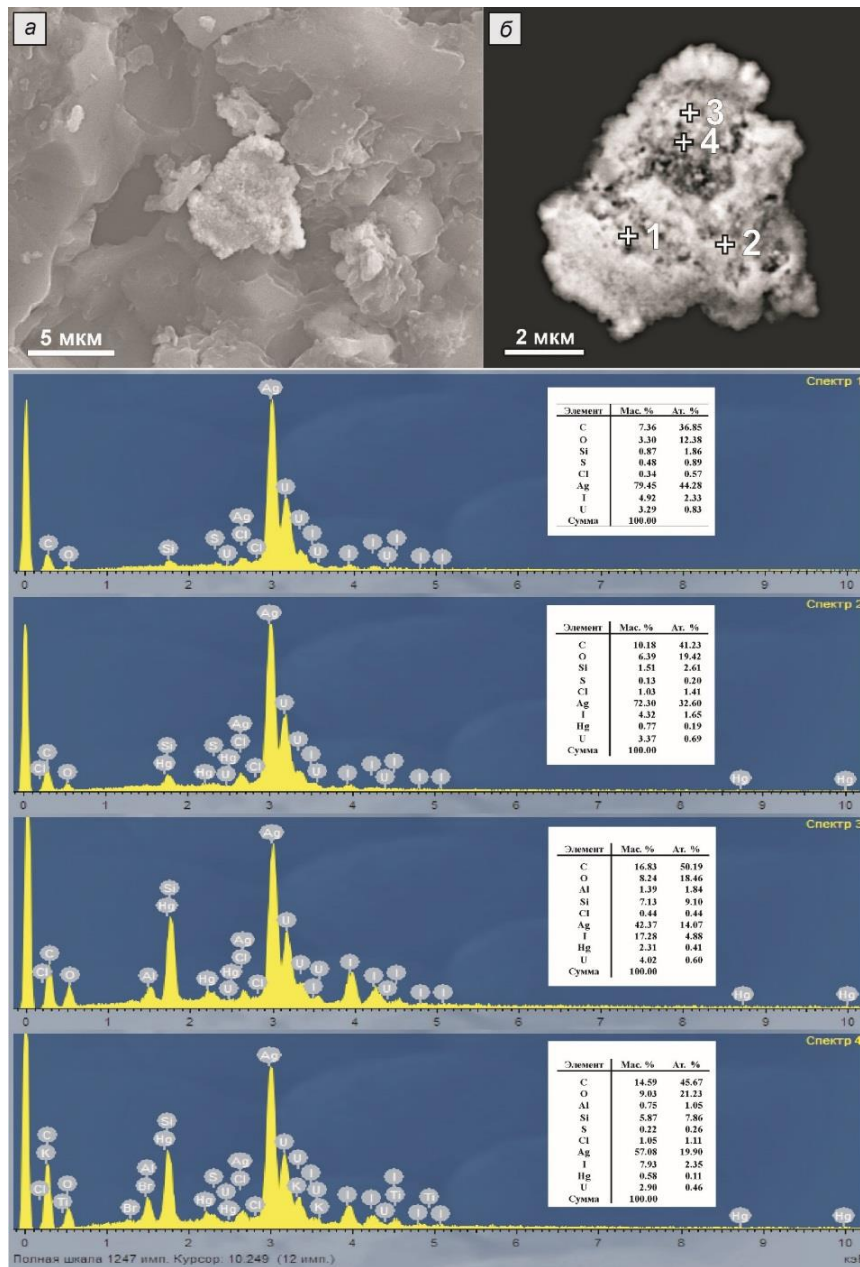


Рис. 9. Полифазовый тонкодисперсный агрегат, состоящий из соединений Ag с галогенными элементами (Cl, I), а также с серой и ртутью:

a — микроснимок во вторичных электронах; *б* — микроснимок в упруго-рассеянных электронах, на нем показаны точки 1, 2, 3, 4 ЭДР-анализа, ниже приведены соответствующие спектры и анализы

Fig. 9. Polyphase finely dispersed aggregate consisting of Ag compounds with halogen elements (Cl, I) as well as with sulfur and mercury: *a* — microphotograph in the secondary electrons; *b* — microphotograph in the shape-elastic-scattered electrons where the points 1, 2, 3, and 4 of EDX analysis are shown, and the corresponding spectra and analyses are given below

Что касается углерода, которым обогащены флюиды, то его влияние на минералообразование, скорее всего, было определяющим. Так, согласно экспериментальным исследованиям Г. А. Пальяновой [23], растворы, насыщенные диоксидом углерода, в которых растворено серебро, способствуют при определенных условиях интенсивному осаждению из них Ag. Поэтому из природных флюидов в первую очередь выпадало самородное серебро, затем, с понижением температуры и ростом активности кислотных компонентов, формировались гели комплексных соединений Ag с Cl, Br, S, I и оставшегося атомарного серебра, создавая многофазные тонкодисперсные смеси.

В сравнении с рассмотренными тремя типами минерализации, несколько обособленной оказывается ассоциация теллуридных минералов. Дело в том, что если бы теллуридная минерализация образовывалась совместно либо с самороднометальной, либо с сереброносной, то обязательно проявились бы теллуридные минералы Au и Ag, как мы ранее наблюдали, например, при изучении золотоносных руд карлинского типа [24, 25]. Но в данном случае этого не наблюдается. Следовательно, теллуридная минерализация возникла в результате самостоятельного этапа поступления флюидов, обогащенных Te, Sb, As, Bi и Hg.

Необходимо отметить, что в изученных породах содержится углерод двух видов: один в форме плотных слоистых отложений (слоев) в породах (т. е. осадочного происхождения), другой, незакономерно распределенный в различных участках породы, в виде тонкодисперсных скоплений (вероятно, глубинного происхождения). Углерод играл важнейшую роль в образовании самородной минерализации. Это подтверждается экспериментальными данными М. А. Меретукова [26], которые показывают, что способность к осаждению благородных металлов из раствора на порядок повышается в присутствии даже небольшого количества, распыленного на осадительную поверхность подложки углерода.

Характер проницаемости пород. Изученные породы характеризуются неплотным, трещиноватым и пористым строением. Между кристаллическими зернами пород развиты поры различной конфигурации и размеров, более крупные пустоты, пустотные каналы и т. п., что обеспечивало свободное проникновение в породы металлоносных флюидов.

Установленное в углеродистых породах Ханкайского массива многообразие рудных компонентов в оксидных и восстановленных формах обусловлено, по-видимому, многократным переотложением рудных компонентов в периоды эндогенной активизации региона с участием газотранспортных реакций металлоорганических соединений. В виде самостоятельной фазы минералообразования следует рассматривать серебряную минерализацию, связанную, предположительно, с внедрением гранитоидов Орловского магматического комплекса верхнекембрийского возраста. Представляется, что в пределах Ханкайского массива могут проявляться разные виды рудной минерализации. В нашем случае для графитизированных сланцев рудоносной (кабаргинская серия) и митрофановской (уссурийская серия) свит установлены золото-, сереброносная и редкометальная минерализации.

Выводы

В результате проведенных исследований образцов графитизированных сланцев митрофановской и рудоносной свит Ханкайского массива Приморья обнаружен широкий спектр рудных минералов в виде выделений микронной и нанометровой размерности и проанализирован их состав. Установлены различные типы этих образований — самородное золото разной пробы, электрум, медистое золото, самородное серебро, изоферроплатина, самородные металлы Ni, Fe, Zn, Sn, Al, Bi, W, двойные и тройные сплавы систем Cu-Sn, Fe-Cu, Ni-Fe-Cu, Cu-Fe-Sn, интерметаллиды меди — латунь и бронза, химические соединения серебра с галогенными элементами Cl, Br, I, а также с теллуридом и ртутью, теллуриды Sb, Bi, As и Hg, а также оксиды, сульфиды, сульфаты и фосфаты различных элементов.

Среди проявленных в этих породах минерализаций выделены три основные:

- 1) самороднометальная, включающая самородное золото всех разновидностей, изоферроплатину Pt₃Fe, вышеназванные металлы, сплавы и интерметаллиды;
- 2) редкоземельно-иттриевая, представленная монацитом, церианитом и ксенотимом;
- 3) сереброносная, состоящая из серебра, галогенидов Ag, амальгамы серебра и акантита.

Обосновывается различный генезис установленных минерализаций. Две из них — самороднометальная и редкоземельно-иттриевая — имеют гидротермально-метасоматическое происхождение, третья — сереброносная — связана с проникающими сквозь толщину пород глубинными флюидными потоками, обеспечившими химическое экстрагирование, перенос и нанодисперсное отложение совместно с углеродом Ag и его соединений.

Впервые в толщах Ханкайского массива установлено явление газового диспергирования сереброносного вещества с определяющей ролью в этом процессе углеродистого флюида. Фактически это отражение кластерной, блочной сборки при конденсации вещества, широко проявленной в природных газотранспортных процессах [27].

В изученных породах предполагаются два источника углерода: первый — углерод осадочного происхождения во вмещающих слоистых осадочных породах, из которого состоят плотные черные слои, второй — углерод глубинного, вероятно, мантийного происхождения, участвующий в газовой-флюидной переработке осадочных толщ региона с образованием в породах скоплений и рассеянной минерализации.

Изучение самородной рудной минерализации в различных углеродсодержащих породах важно для понимания процессов формирования промышленно значимых рудных месторождений. Оно позволяет выявить основные факторы, способствующие мобилизации и последующей конденсации микрофаз, созданию термодинамически более выгодного состояния с уменьшением поверхностной энергии (коалесценцией микрочастиц), иными словами, созданию собственно месторождения металлов.

Благодарности

Автор выражает благодарности д. г.-м. н. М. А. Мишкину за предоставленные для исследований образцы углеродсодержащих пород, к. г.-м. н. С. О. Максимова за полезные замечания при подготовке статьи, к. г.-м. н. З. Г. Бадрединаву за оказанную помощь при описании геологической обстановки района.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золоторудные гиганты России и мира / М. М. Константинов [и др.]. М.: Науч. мир, 2000. 272 с.
2. Константинов М. М. Золоторудные провинции мира. М.: Науч. мир, 2006. 358 с.
3. Платинометальные месторождения мира / Д. А. Додин [и др.]. М.: Геоинформмарк, 1994. Т. 1, кн. 1. 279 с.
4. Додин Д. А., Чернышов Н. М., Яцкевич Б. А. Платинометальные месторождения России. СПб.: Наука, 2000. 755 с.
5. Гурская Л. И. Платинометальное оруденение черносланцевого типа и критерии его прогнозирования. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2000. 208 с.
6. 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.
7. Благородные металлы в графитизированных породах Ханкайского террейна (Приморье) по результатам анализа на основе окислительного фторидного разложения / А. И. Ханчук [и др.] // Доклады РАН. 2008. Т. 422, № 2. С. 239–243.
8. Ханчук А. И., Сафронов П. П. Рудная минерализация в черносланцевых толщах Ханкайского массива (Приморье) // Материалы XXIII Рос. конф. по электронной микроскопии (г. Черноголовка, 31 мая — 4 июня 2010 г.). Черноголовка, 2010. С. 324–325.
9. Графитовые сланцы как перспективный источник благородных металлов на Дальнем Востоке России / А. И. Ханчук [и др.] // Вестник ДВО РАН. 2010. № 3. С. 3–12.
10. Углеродизация и геохимическая специализация графитоносных пород северной части Ханкайского террейна, Приморье / А. И. Ханчук [и др.] // Геохимия. 2010. № 2. С. 115–125.
11. Солоненко В. П. Геология месторождений графита Восточной Сибири и Дальнего Востока. М.: Госгеолгиздат, 1951. 384 с.
12. Мишкин М. А. Петрология докембрийских метаморфических комплексов Ханкайского массива Приморья. М.: Наука, 1969. 184 с.
13. Докембрий Ханкайского и Цзямусского срединных массивов. Стратиграфическая корреляция / М. А. Мишкин [и др.] // Тихоокеанская геология. 1993. № 6. С. 85–94.
14. Первые данные по Sm-Nd систематике метаморфических пород Ханкайского массива Приморья / М. А. Мишкин [и др.] // Докл. РАН. 2000. Т. 374, № 6. С. 813–815.
15. Первые результаты U-Pb геохронологических исследований пород гранулитового комплекса Ханкайского массива Приморья (метод LA-ICP-MS) / А. И. Ханчук [и др.] // Докл. РАН. 2010. Т. 434, № 2. С. 212–215.
16. Геология и полезные ископаемые Приморского края / А. И. Ханчук [и др.]. Владивосток: Дальнаука, 1995. 66 с.
17. Шехоркина А. Ф. Формации рифея и нижнего кембрия Ханкайского массива Приморья. М.: Наука. 1966. 96 с.
18. Благородные металлы в высокоуглеродистых породах Ханкайского террейна, Приморье / А. И. Ханчук [и др.] // Тихоокеанская геология. 2007. Т. 26, № 1. С. 70–80.
19. Природа графитизации и благороднометальной минерализации в метаморфитах северной части Ханкайского террейна, Приморье / А. И. Ханчук [и др.] // Геология рудных месторождений. 2013. Т. 55, № 4. С. 261–281.
20. Дистлер В. В., Юдовская М. А. Флюидный транспорт и газотранспортные реакции в процессах концентрирования и отложения благородных металлов // Геодинамика, магматизм и минералогия континентальных окраин Севера. Пацифики: материалы Всерос. совещ. (XII годовое собрание Северо-Восточного отделения ВМО, Магадан, 3–6 июня 2003 г.). Магадан, 2003. Т. 3. С. 33–35.
21. Сафронов П. П. Способ проведения на SEM с EDX-спектрометрией приближенно количественных рентгеноспектральных измерений состава наноразмерных минеральных фаз // VII Всерос. конференция по рентгеноспектральному анализу (г. Новосибирск, 19–23 сентября 2011 г.): материалы конф. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. С. 71.
22. Максимов С. О., Сафронов П. П. Образование кобальтоносных железомарганцевых корок

при флюидной деструкции силикатного вещества // Докл. РАН. 2016. Т. 466, № 4. С. 467–472. **23.** Пальянова Г. А. Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования: автореф. дис. ... д. г.-м. н. Новосибирск, 2005. 33 с. **24.** Сафронов П. П., Школьник Э. Л. Теллуридно-селенидная благороднометаллическая минерализация в месторождениях карлинского типа // Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии: сб. докл. Второй Всерос. науч. конф. / Ин-т геологии и природопользования ДВО РАН. Благовещенск, 2012. С. 140–143. **25.** Новая оценка особенностей золоторудной минерализации карлинского типа на основе детального минералого-геохимического изучения и анализа геологической ситуации / Э. Л. Школьник [и др.] // Рудник будущего. 2012. № 1. С. 29–32. **26.** Меретуков М. А. Золото и природное углеродистое вещество. М.: Руда и металлы, 2007. 109 с. **27.** Асхабов А. М. Кватеронная концепция: основные идеи и некоторые приложения // Известия Коми научного центра УРО РАН. 2011 № 7. С. 70–77.

Сведения об авторе

Сафронов Петр Петрович — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Дальневосточного геологического института ДВО РАН

E-mail: psafronov@mail.ru

Author Affiliation

Peter P. Safronov — PhD (Physics & Mathematics), Senior Researcher of the Far East Geological Institute of FEB RAS

E-mail: psafronov@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Сафронов, П. П. Рудная минерализация в графитсодержащих породах Ханкайского массива Приморья по данным растровой электронной микроскопии / *П. П. Сафронов* // Вестник Кольского научного центра РАН. — 2018. — № 4 (10). — С. 78–96.

Reference

Safronov Peter P. Ore Mineralization in Graphite-Bearing Rocks of Khanka Massif of Primorye from Data of Scanning Electron Microscopy. *Herald of the Kola Science Centre of RAS*, 2018, vol. 4 (10), pp. 78–96 (In Russ.).