

**ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ УГЛЕРОДИСТОГО ВЕЩЕСТВА МЕТАЛЛОНОСНЫХ СЛАНЦЕВ
ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ**

**Н.В. Бердников¹, Т.Г. Шумилова³, С.А. Пячин², М.А. Пугачевский^{2,4}, А.А. Черепанов¹,
С.И. Исаенко³, Н.Ф. Карпович², В.С. Комарова¹**

¹ФГБУН Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, ул. Ким Ю Чена 65, г. Хабаровск, 680000; e-mail: nick@itig.as.khb.ru

²ФГБУН Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, ул. Тихоокеанская 153, г. Хабаровск, 680042; e-mail: pyachin@mail.ru

³ФГБУН Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская 54, г. Сыктывкар, 167982; e-mail: shumilova@geo.komisc.ru

⁴ФГБОУ ВПО Дальневосточный государственный университет путей сообщения, ул. Серьшева 47, г. Хабаровск, 680021

Поступила в редакцию 26 июня 2013 г.

Обсуждаются результаты исследования углеродистого вещества (УВ) в сланцах ряда месторождений и проявлений Дальнего Востока России различными методами (сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, КР спектроскопия, рентгено-фазовый и дифференциальный термический анализы). Показано, что УВ высокотемпературных (амфиболитовая фация) сланцев месторождения Союзного представлено полнокристаллическим графитом, а в низкотемпературных (зеленосланцевая фация) сланцах сутырской и кимканской толщ преобладает нанокристаллический графит. На природном материале подтверждено, что при высоких температурах формирования системы платина ассимилируется графитом. Это должно учитываться при постановке поисковых и разведочных работ, а также при разработке технологий обогащения углеродистых руд, поскольку, в отличие от низкотемпературных углеродистых сланцев с нанокристаллическим графитом, в их высокотемпературных аналогах полнокристаллический графит может быть платиноносным.

Ключевые слова: графит, фазовое состояние, углеродистые сланцы, платина, Дальний Восток России.

ВВЕДЕНИЕ

Углубленное изучение геологии, петрологии и геохимии углеродистых сланцев необходимо для разработки критериев поиска и разведки ассоциирующего с ними благороднометалльного оруденения, а также для обоснования технологий обогащения этих исключительно упорных руд. Одним из важных аспектов этой проблемы является выяснение формы присутствующего в них углеродистого вещества (УВ), поскольку в ряде случаев оно играет существенную роль в процессах накопления благородных металлов [10], в частности, полнокристаллический графит активно адсорбирует благородные металлы [4]. Аналитическими исследованиями установлено, что только полное вскрытие углеродистых фаз обеспечивает в результатах анализов максимальные значения валовых концентраций благородных металлов в сланцах

[3]. Фазовое состояние углерода и его изотопный состав дают ценную информацию для генетических построений, касающихся происхождения благороднометалльной минерализации [10].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании фазового состояния углерода углеродистых сланцев из ряда проявлений на Дальнем Востоке России, в которых обнаружены признаки благороднометалльной (золото и платиноиды) минерализации [5, 8, 10]. Подбор объектов исследования осуществлен с целью представить максимальное разнообразие проявлений металлоносных углеродистых сланцев как в отношении степени их метаморфизма (от зеленосланцевой до амфиболитовой фаций), так и в отношении существующих представлений о генезисе присутствующего в них углерода [9–11]. Из них только на Тургеневском и Союзном месторождениях графита

проводилось целенаправленное изучение углеродистой фазы. Показано, что на обоих месторождениях углерод представлен полнокристаллическим графитом, однако происхождение его различно: графит Тургеневского месторождения является продуктом региональной графитизации, связанной с привнесом углерода из глубины [10], а графит Союзного месторождения сформировался в результате метаморфизма биогенного материала [11].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материал для исследований представлен углеродистыми сланцами графитовых месторождений Союзное и Тургеневское, Самарского проявления графита, а также сутырской и кимканской толщ (Хабаровский и Приморский края, ЕАО, Дальний Восток России, рис. 1). Согласно петрографическим данным, только сланцы Союзного и Тургеневского месторождений (амфиболитовая фация метаморфизма) содержат полнокристаллический графит, образующий относительно крупные (до нескольких миллиметров) зерна и чешуйки. Для образцов из других проявлений (зеленосланцевая фация метаморфизма) характерно скрытокристаллическое углеродистое вещество, образующее бесформенные обособления, тонкую вкрапленность в породообразующих минералах и заполняющее межкристаллитные пространства.

Массовое содержание углерода в породах и его изотопный состав определялся в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН (Владивосток) на приборе Thermo Finnigan MAT 253 (Германия) и в ЦКП ИГ Коми НЦ УрО РАН «Геонаука» (Сыктывкар) на аналитическом комплексе Flash EA с масс-спектрометром Delta V Advantage.

Термический анализ проб выполнен на дериватографе «Netzsch» STA 449 F3 Jupiter (Германия) в ИМ ХНЦ ДВО РАН при непрерывном нагреве в воздухе до температуры 1200 °С со скоростью 10 °С/мин.

Электронно-микроскопические исследования УВ проводились путем сканирования порошковых препаратов на РЭМ EVO 40HV (Carl Zeiss, Германия) с энергодисперсионным спектрометром X-MAX 80 (Oxford, Великобритания) в ИТиГ ДВО РАН.

Спектры комбинационного рассеяния света (КР) получены на высокоразрешающем рамановском спектрометре HR800 (Horiba Jobin Yvon, Япония) в ЦКП ИГ Коми НЦ УрО РАН «Геонаука». В качестве возбуждающего излучения использован Ag⁺ лазер с длиной волны 514 нм, мощность 1.2–12 мВт. Спектральный диапазон съемки от 100 до 4000 см⁻¹ позволил оценить структурное состояние всех присутствующих углеродных фаз, включая область второго порядка.



Рис. 1. Места отбора углеродистых сланцев.

1–2 графитовые месторождения Союзное (1) и Тургеневское (2); 3 – Самарское проявление графита; 4–5 – сутырская (4) и кимканская (5) толщи.

Локальность анализа порядка 1 мкм, спектральное разрешение около 1 см⁻¹. Математическая обработка спектров произведена с помощью программного обеспечения LabSpec 5.36 при помощи декомпозиции спектров КР функцией Гаусса-Лоренца.

Структурные исследования УВ на микроуровне выполнены методом электронной микродифракции на просвечивающем электронном микроскопе Zeiss Libra-120 (ускоряющее напряжение 120 kV, ДВГУПС, Хабаровск). Калибровка электрограмм в режиме микродифракции проводилась с помощью тестового образца для просвечивающей микроскопии на основе поликристаллической пленки Au. Идентифицирование дифракционных картин осуществлялось по данным картотеки ASTM. Оснащение микроскопа HAADF детектором и Ω -фильтром позволило обнаружить присутствие микроколичеств благородных металлов в УВ. Их распределение изучено с помощью метода визуализации спектроскопии энергетических потерь электронов (EELS image). Метод позволяет отобразить качественное распределение элементов с порогом обнаружения до 10–20 г/мкм³ [16, 18].

КРАТКАЯ ГЕОЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Сутырская толща расположена в пределах Туранского террейна; кимканская толща, месторождение Союзное и проявление Самарское – в пределах Малохинганского террейна, а месторождение Тургуневское локализовано в Ханкайском супертеррейне. Согласно современным представлениям о тектоническом строении южной части Дальневосточного региона России [1], эти террейны являются частью раннепалеозойского Бурей-Ханкайского орогенного пояса и в основном представляют собой метаморфизованные фрагменты аккреционных призм.

Геологическое положение, петрохимические особенности и вопросы генезиса сланцев сутырской и кимканской толщ подробно обсуждаются в [8, 9]. На основании этих работ ниже приведена их краткая характеристика.

Сутырская толща (PR₁) слагает тектонический блок в зоне Хинганского разлома. В составе толщи ведущая роль принадлежит слюдяным сланцам, среди которых встречаются филлиты, метаалевролиты, мраморы и кварциты. Для сланцев характерна повышенная углеродистость (1–5 % C_{орг.}), среди них встречаются пласто- и линзообразные тела мощностью от 4 до 150 м и протяженностью до 900 м с содержанием углеродистого материала от 10 до 80 %. Сланцы метаморфизованы в условиях зеленосланцевой фации, на участках контактового воздействия палеозойских гранитоидов они приобретают облик гнейсоподобных пород, нередко с гранатом, силлиманитом и андалузитом. Общая мощность толщи оценена в 1500 м.

Углеродистое вещество в сланцах тонкозернистое сажеобразное, рентгеноаморфное, заполняет межкристаллитное пространство, подчеркивая слоистую структуру пород, и образует мелкую сыпь в кварце. Судя по изотопным характеристикам ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от -20.7 до -24.4 ‰), УВ толщи имеет преимущественно биогенное происхождение [17].

Кимканская толща (С₁) слагает крупный блок в останцах кровли гранитов. В ее разрезе распространены рассланцованные песчаники, мраморы, кварциты, алевролиты, углеродистые (0.5–2 % C_{орг.}) слюдяно-кварцевые сланцы и филлиты, метаморфизованные в условиях зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фаций. Встречаются пачки высокоуглеродистых (C_{орг.} до 25.7 %) сланцев мощностью до 100 м и протяженностью до 2500 м. В 30 км севернее пос. Амурзет (ЕАО) такие пачки слагают Самарское проявление графита. Вблизи ордовикских интрузий гранитов рассланцованные породы контактово метаморфизованы

с образованием роговиков амфибол- и мусковит-роговиковой фаций.

Как и в породах сутырской толщи, УВ кимканских сланцев чрезвычайно тонкозернистое, рентгеноаморфное, располагается вдоль слоистости и образует микровключения в минералах. Его утяжеленный изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от -16.5 до -19.1 ‰) позволяет предполагать, что наряду с биогенной составляющей в нем присутствует углерод глубинного происхождения [17].

Союзное месторождение графита, по мнению большинства геологов, локализовано в породах кимканской толщи и представляет собой чередование более десятка пластов высокоуглеродистых пород со средним содержанием графита 16–18 %. Площадь месторождения 60 км², согласно прогнозным ресурсам графитовых руд (2–3 млрд т) Союзное, является одним из крупнейших месторождений графита в мире. Геологическое положение и петрохимические характеристики графитовых сланцев месторождения приведены в [11].

Графит на месторождении по форме выделения в основном явнокристаллический, образует изометричные чешуйки с размерами в поперечнике от 0.02 до 0.25 мм, редко больше, ориентированные вдоль слоистости пород. Графит заполняет межзерновые пространства, реже трассирует трещинки спайности и раскола в зернах кварца и полевых шпатов, образует в них микровключения. В направлении к гранитному массиву, на контакте с пегматитами и кварцевыми жилами концентрация графита в сланцах повышается, а размеры чешуек увеличиваются.

На микроуровне графит месторождения представлен четырьмя основными разновидностями: пластинчатой, призматической, игольчатой и колломорфной. Самыми распространенными являются изученные в данной работе пластинчатая и призматическая. Обогащенность углерода графита легким изотопом ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от -20.6 до -23.8 ‰) указывает на его биогенное происхождение [17].

Тургуневское месторождение графита расположено в пределах Ружинского метаморфического купола, в ядре которого эрозией вскрыт комплекс пород уссурийской серии (PR₂), измененных в условиях амфиболитовой фации [6]. Комплекс представлен переслаиванием гранат-биотит-полевошпатовых, биотит-кварц-полевошпатовых кристаллосланцев, плагиогнейсов с мраморами, согласными инъекциями биотитовых и лейкократовых очковых гранитогнейсов. Нами изучен образец графитизированного гранитогнейса, в котором графит образует прожилки, линзовидные включе-

ния и дисперсные чешуйки, ориентированные вдоль слоистости (сланцеватости?). На основании электронно-микроскопических исследований морфологии чешуек и изотопного состава графита ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от -8.5 до -8.7 ‰) А.И. Ханчук с соавторами [6, 10] предполагают его эксгаляционный генезис, связанный с выносом углерода из подкоровых горизонтов.

Данные о химическом составе и содержании углерода в углеродистых сланцах перечисленных проявлений приведены в [9–11]. Концентрации благородных металлов, определенные разными методами, значительно варьируют. Наибольшее количество определений (более 130) сделаны методом ICP-MS с кислотным разложением проб [12]. Средние значения соответствуют (мг/т): для сланцев сутырской толщи: Pd – 39.9, Pt – 13.9, Au – 502.9; для сланцев кимканской толщи: Pd – 43.0, Pt – 11.4, Au – 107.2; для сланцев месторождения Союзное: Pd – 12.1, Pt – 4.2, Au – 151.8. В графитизированных гранитогнейсах Тургеневского месторождения методом атомной абсорбции определены содержания Pt – 2.2–4.1 г/т, Au – 2.6–3.4 г/т [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Растровые электронно-микроскопические исследования показали, что УВ из месторождения Союзное и из низкометаморфизованных углеродистых сланцев имеет различную морфологию (рис. 2). В то время как графит месторождения образует относительно крупные чешуйки, УВ сланцев не обнаруживает кристалломорфологически различимых частиц на микроуровне.

В табл. 1 приведены характеристики углеродистого вещества пород из изученных проявлений. По данным дифференциального термического анализа,

максимум экзотермического эффекта в образцах из Союзного и Тургеневского месторождений составляет 711–831 °С, а в сланцах сутырской и кимканской толщ, как правило, ниже 700 °С.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света установлено, что фазовое состояние УВ во всех проявлениях соответствует графиту разной степени кристалличности, по Феррари и Робертсон [13]. Зарегистрированные спектры УВ можно разделить на три типа (рис. 3). Первый тип спектра КР характерен для полнокристаллического графита; второй – для нанокристаллического графита; третий – спектр нанокристаллического графита, осложненный широкой бесструктурной полосой люминесценции, перекрывающей комбинационное рассеяние света во всем исследованном диапазоне.

Положение G-полосы, отвечающей $E_{2g(2)}$ моде в спектре КР графита, находится для графита Союзного месторождения в диапазоне 1580–1581 см^{-1} , для графита Самарского проявления – 1578–1581 см^{-1} , для графита кимканской и сутырской толщ – 1579–1584 см^{-1} . Положение D-полосы, характеризующей степень разупорядочения графита, варьирует для Союзного месторождения в диапазоне 1352–1356 см^{-1} , для Самарского проявления – 1349–1352 см^{-1} , для кимканской и сутырской толщ – 1345–1359 см^{-1} .

Анализ степени кристалличности скрытокристаллического графита проводился по отношению интенсивностей D- и G-полос (I_D/I_G) с оценкой размера кристаллитов L_a (nm) в плоскости (002) по формуле $L_a = 4.4/R$, где $R = I_D/I_G$ [14, 17]. Из анализа следует, что чем это отношение ниже, тем выше степень кристалличности графита. Следует отметить, что использование данного параметра возможно только для нанокристаллических графитов.

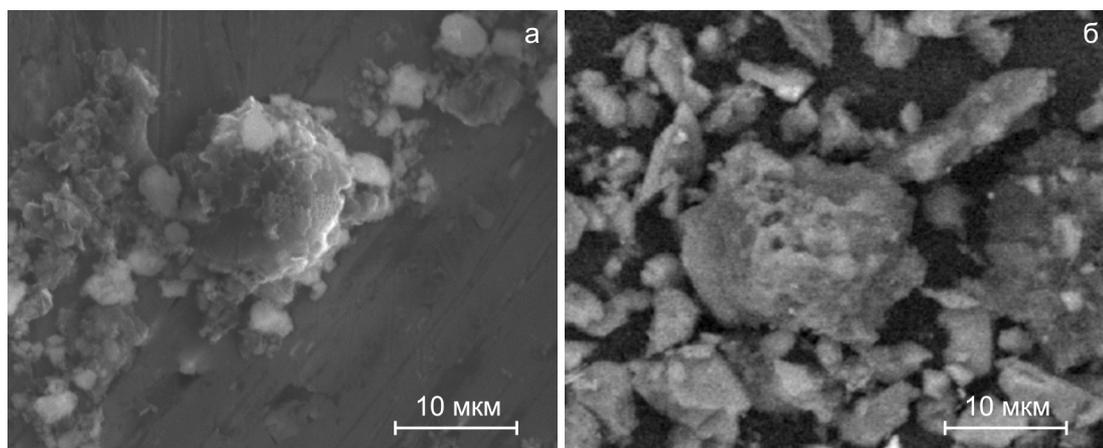


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения углеродистого материала. а – графит Союзного месторождения; б – углеродистый концентрат из сланцев кимканской толщи.

Таблица 1. Характеристики углеродистого вещества изученных проявлений.

№ п/п	Место взятия	№ образца	Порода	Содержание $S_{орг}$ в породе, %	Максимум экзотермического эффекта, °С	Комбинационное рассеяние света		
						Соотношение интенсивностей I_D/I_G , диапазон (среднее)	FWHM G-полосы, cm^{-1} , диапазон (среднее)	Размер кристаллитов графита, диапазон (среднее), Ла, нм
1	Месторождение Тургеневское	ТХ-1*	Графитизированный гранито-гнейс	12.1	730			
2	Месторождение Союзное	О-52*	Графитовый сланец	26.4	711			
3		704*		23.5	831			
4		9-150		21.0	799	не определялось	14-19 (16)	10-100 и более**
5	Проявление Самарское	1	Углеродистый сланец	13.1	703	0.2-0.6 (0.4)	20-29 (22)	7-22 (15)***
6		7		15.0	766			
7		631*		3.6	652			
8		633		4.3	633	0.4-0.6 (0.5)	22-29 (26)	7-11 (9)***
9	Кимканская толща	739*	Углеродистый флотоконцентрат	8.2	642			
10	Сутырская толща	562-Т	Углеродистый сланец	4.4	667			
11		565*		6.2	647			
12		643		5.0	690	0.3-0.4 (0.4)	23-31 (26)	10-15 (12)***
13		653		4.1	674	0.2-0.6 (0.4)	23-31 (27)	7-22 (13)***

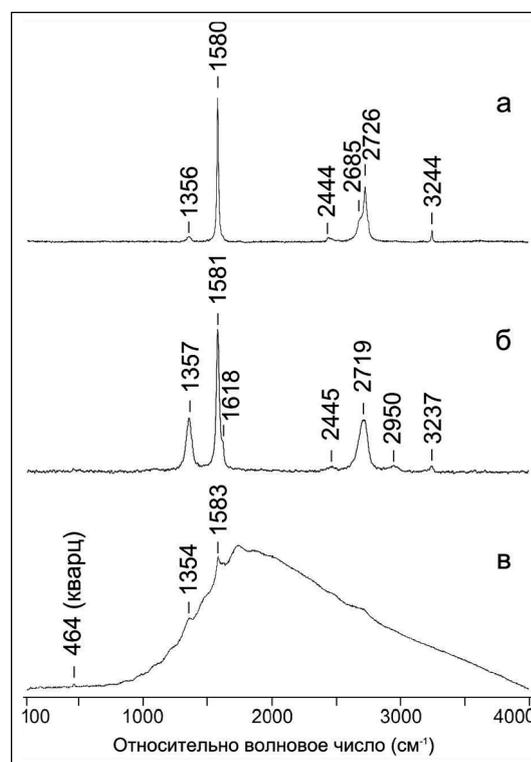
Примечание. * – выполнено EEL сканирование графита. FWHM – полная ширина полосы на половине ее максимума; ** – параметр оценен по зависимости [13]; *** – параметр рассчитан по [17].

В случае явнокристаллического (полнокристаллического) графита размер кристаллитов L_a корректно оценивается по значению полной ширины полосы на полувысоте (FWHM) G-полосы, величина которой является обратно пропорциональной степени структурной упорядоченности графита [13].

Комплексный анализ спектров КР, по [13, 19, 20], показывает, что размеры кристаллитов в чешуйках графита месторождения Союзное и проявления Самара составляют около 10–100 нм и более, а в низкотемпературных сланцах сутырской и кимканской толщ ~ около 10–20 нм. Кроме того, данные КР-спектроскопии позволяют предполагать, что УВ сутырской толщи представлено сонахождением нанокристаллического графита и битумоидной составляющей, которая проявляется в спектрах КР в виде широкой полосы люминесценции (рис. 3 в).

Рис. 3. Типичные спектры КР графита исследованных объектов.

а – спектр полнокристаллического графита (обр. 9-150, Союзное месторождение); б – спектр нанокристаллического графита (обр. 643, сутырская толща); в – спектр нанокристаллического графита с линией КР кварца (464 см^{-1}) и широкой полосой люминесценции битумоидной составляющей (обр. 653, сутырская толща).



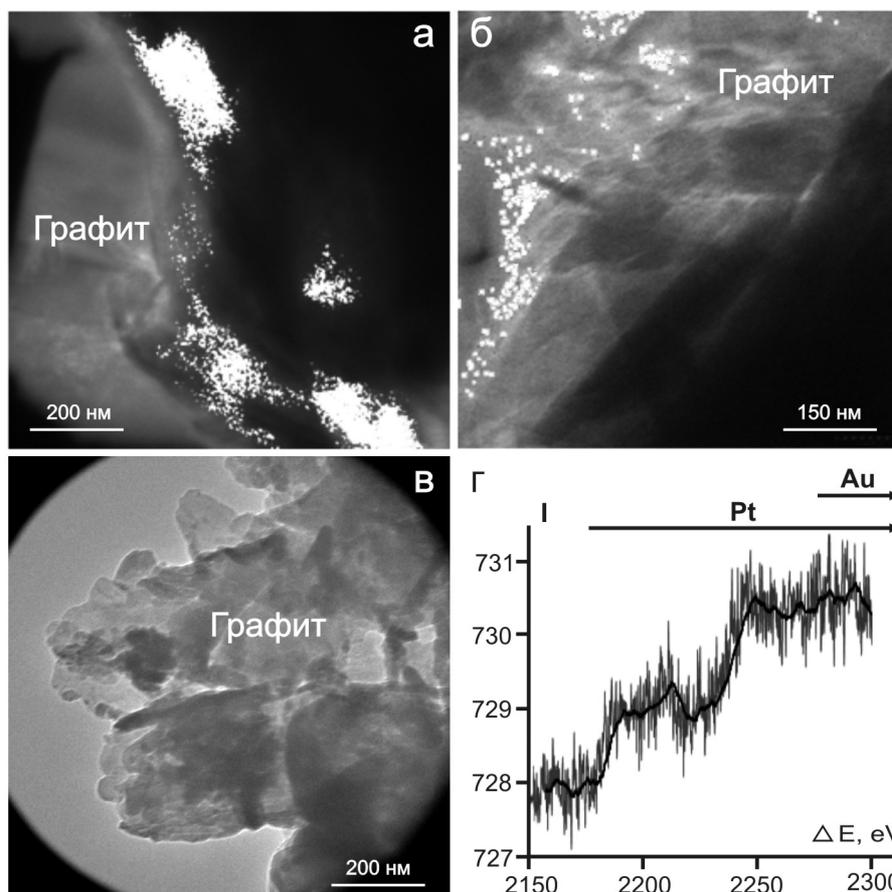


Рис. 4. Результаты EELS картирования чешуек графита (скопления белых точек – рефлексы благородного металла) из сланцев месторождений Союзного (а), Тургеневского (б) и кимканской толщи (в); г – спектр характеристических потерь $M_{4,5}$ (I – интенсивность, сплошная линия – усредненные значения) в графите Союзного месторождения.

Таким образом, по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света графит месторождения Союзное и проявления Самара характеризуется более высокой степенью кристалличности по сравнению с графитом низкотемпературных сланцев сутырской и кимканской толщ.

Анализ данных электронной микродифракции подтвердил, что УВ всех изученных образцов относится к графиту. EELS спектроскопия графитовых чешуек позволила в ряде образцов выявить характеристические потери энергии электронов $O_{2,3}$, соответствующие Pt и Au, и представить визуальную картину их распределения в графите (рис. 4 а–в). Поскольку Pt и Au имеют близкие значения $O_{2,3}$, для детализации полученного результата определен EELS спектр характеристических потерь $M_{4,5}$ [15] (рис. 4 г). Известно, что область характеристических потерь $M_{4,5}$ для Pt начинается при 2150–2200 эВ, в то время как для Au – при 2270–2300 эВ. Поскольку на полученном EEL спектре характеристические потери фиксируются начиная с 2170–2250 эВ, можно

уверенно говорить о наличии платины в изученном графите. Присутствие золота в нем также возможно, поскольку повышенные значения $M_{4,5}$ в области более 2250 эВ могут быть результатом наложения спектров поглощения Pt и Au. Однако это представляется

Таблица 2. Результаты EELS картирования чешуек графита изученных сланцев.

Образец	Место взятия	Количество изученных препаратов		Частота обнаружения Pt (\pm Au), %
		Всего	Обнаружено Pt (\pm Au)	
TX1	Месторождение Тургеневское	7	2	29
704	Месторождение Союзное	11	3	27
O-52		17	5	29
739	Кимканская толща	11	0	0
631		10	0	0
562-Т	Сутырская толща	9	0	0
565		8	0	0

маловероятным, если принять во внимание данные о предпочтительном вхождении в графит платины [2].

В табл. 2 представлены результаты EELS картирования чешуек графита изученных сланцев. Из таблицы видно, что примерно в трети изученных чешуек высокотемпературного полнокристаллического графита Тургеневского и Союзного месторождений зафиксировано присутствие платины (\pm Au). В нанокристаллическом графите сутырской и кимканской толщ платина и золото этим методом не обнаружены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что углеродистое вещество изученных проявлений представлено графитом, размер частиц и степень упорядоченности структуры которого снижается от высокотемпературных разновидностей (месторождение Союзное, проявление Тургеневское) к низкотемпературным (сутырская и кимканская толщи). На природном материале подтверждены теоретические и экспериментальные данные о том, что платина при высоких температурах способна ассимилироваться графитом на наноуровне [2, 4]. В низкотемпературных разновидностях графита с разупорядоченной структурой платина нами не обнаружена.

Полученные данные дают возможность сопоставить особенности графита углеродистых сланцев разной степени метаморфизма с формой нахождения присутствующей в них платиновой минерализации. Согласно [7] и приведенным выше результатам, в изученных породах обнаружены следующие формы выделения платины: 1) платина (88–91 % Pt, 12–9 % Fe) в виде зерен размером до 0.5–0.7 мм; 2) платиносодержащие (2–92 % Pt) микровключения величиной от первых единиц до десятков микрометров; 3) платина, ассимилированная графитом.

Зерна платины нами обнаружены только в сланцах сутырской толщи, микровключения – в сланцах всех изученных проявлений, а платина, ассимилированная графитом – в высокотемпературных сланцах Союзненского и Тургеневского месторождений. По-видимому, в образовании этих форм принимали участие различные процессы. Так, относительно крупные зерна платины образовались в результате гидротермального переотложения металла, хотя не исключена возможность их привноса в процессе осадконакопления. Обогащенные платиной микровключения, вероятнее всего, являются продуктом синметаморфической коагуляции Pt на разных стадиях ее проявления от бедных платиной (и богатых элементами породной матрицы, в том числе углеродом) аморфных стяжений до микрокристаллов платины высокой чистоты. Ассо-

циация платины с графитом образуется при относительно высоких температурах во время формирования полнокристаллического графита изученных месторождений. Таким образом, логично предположить, что формирование зерен платины в сланцах сутырской толщи генетически не связано с образованием нанокристаллического графита. В то же время, обогащенные платиной микровключения, вероятнее всего, сингенетичны низкотемпературному графиту сутырской и кимканской толщ. При повышенных температурах в результате метаморфизма (графитовые сланцы Союзного месторождения) эти включения перекристаллизуются, в значительной мере освобождаясь от примесей. В этих же условиях, по-видимому, происходит образование явнокристаллической разновидности графита и ассимиляция им платины.

Выявленные различия в характере платиновой минерализации углеродистых сланцев должны учитываться при постановке поисковых и разведочных работ, а также при разработке технологий обогащения углеродистых руд. В частности, следует иметь в виду, что, в отличие от низкотемпературных углеродистых сланцев с нанокристаллическим графитом, в их высокотемпературных аналогах полнокристаллический графит может быть платиноносным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 27 Президиума РАН (проект № 12-И-П27-03), интеграционного проекта 12-11-СУ-08-011, программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-С-5-1035), проекта ДВО РАН 12-III-B-08-186.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России / Ред. А.И. Ханчук. Владивосток: Дальнаука, 2006. Кн. 1. 572 с.; Кн. 2. 981 с.
2. Заводинский В.Г., Михайленко Е.А., Ханчук А.И. Сравнительное моделирование поведения благородных металлов в графитовых сланцах // Георесурсы. 2012. № 1. С. 25–27.
3. Митькин В.Н., Ханчук А.И., Лихойдов Г.Г. и др. Изучение кандидата в стандартные образцы состава благородных металлов (МПГ, Au, Ag) графитизированных пород // Докл. РАН. Т. 424, № 3. С. 380–384.
4. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Авченко А.В. Экспериментальное моделирование сорбции золота на углеродистое вещество при 20–500 °С, 1 кбар // Геохимия. 2004. № 8. С. 864–873.
5. 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.
6. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И. Благородные металлы в высокоуглеродистых метаморфических породах Ханкайского террейна, Приморье // Тихоокеан. геология. 2007. Т. 26, № 1. С. 70–80.

7. Ханчук А.И., Бердников Н.В., Черепанов А.А., Коновалова Н.С. Тонкодисперсные золото и платиноиды в графитовых сланцах Буреинского массива – новый тип благороднометалльного оруденения на Дальнем Востоке России // Горный информ.-аналит. бюлл. М.: МГУ, 2009. Вып. 5. С. 9–18.
8. Ханчук А.И., Диденко А.Н., Рассказов И.Ю. и др. Графитовые сланцы как перспективный источник благородных металлов на Дальнем Востоке России // Вестн. ДВО. 2010. № 3. С. 3–12.
9. Ханчук А.И., Невструев В.Г., Бердников Н.В., Нечаев В.П. Петрохимические особенности углеродистых сланцев в восточной части Буреинского массива и их благороднометаллическая минерализация // Геология и геофизика. 2013. Т. 54, № 6. С. 815–828.
10. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Руслан А.В., Лихойдов Г.Г., Баринин Н.Н. Природа графитизации и благороднометаллической минерализации в метаморфитах северной части Ханкайского террейна, Приморье // Геология руд. месторождений. 2013. Т. 55, № 4. С. 261–281.
11. Черепанов А.А., Бердников Н.В. Минералого-геохимические свойства графита и благороднометаллическая минерализация месторождения Союзного (Дальний Восток) // Тихоокеан. геология. 2013. Т. 32, № 4. С. 80–87.
12. Черепанов А.А., Бердников Н.В. Благородные металлы в углеродистых породах восточной части Буреинского массива: новые данные // Тектоника, глубинное строение и минерагения Востока Азии: VIII Косыгинские чтения: Материалы всерос. конф. 17–20 сентября, г. Хабаровск, ИТиГ ДВО РАН. Владивосток: Дальнаука, 2013. С. 339–342.
13. Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamondlike carbon, and nanodiamond // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. V. 362. P. 2477–2512.
14. Goers D., Buqa H., Hardwick L., Würsig A., Novák P. Raman spectroscopic and structural studies of heat-treated graphites for lithiumion batteries // Ionics. V. 9, N 3–4. 2003. P. 258–265.
15. Han W.-Q., Su D., Wu L., Aoki T., Zhu Y. Tri- and quadrimetallic ultrathin nanowires synthesized by one-step phase-transfer approach // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 495605–495609.
16. Leapman R.D., Newbury D.E. Trace element analysis at nanometer spatial resolution by parallel-detection electron energyloss spectroscopy // Anal. Chem. 1993. V. 13. P. 2409–2414.
17. Rollinson H.R. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Essex: London Group UK Ltd., 1994. 352 p.
18. Shuman H., Kruit P., Somlyo A.P. Trace-element quantitation in ELS // Analytical electron microscopy / Eds. D.B. Williams and D.C. Joy. San Francisco Press, San Francisco, CA, 1984. 77 p.
19. Tuinstra, F., Koenig, J.L. Raman spectrum of graphite // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1126–1130.
20. Wopenka B., Pasteris J.D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy // Amer. mineralogist. 1993. V. 78. P. 533–557.

Рекомендована к печати Н.А. Горячевым

***N.V. Berdnikov, T.G. Shumilova, S.A. Pyachin, M.A. Pugachevsky, A.A. Cherepanov, S.I. Isaenko,
N.F. Karpovich, V.S. Kopmarova***

Phase state of the carboniferous matter in metalliferous shales of Russian Far East

Results of examination of carboniferous matter in shales of some deposits and shows of Russian Far East are considered by different methods such as scanning and transmission electron microscopy, Raman scatter spectroscopy, X-ray phase and differential thermal analysis. It has been shown that the carboniferous matter of high-temperature (amphibolite facies) shales from the Soyuznoe deposit is composed of complete crystalline graphite, while low-temperature (greenschist facies) shales are dominated by nanocrystalline graphite. At the natural material it was substantiated that at high temperatures of the system development platinum is assimilated by the graphite. This should be taken into account when prospecting works are planned and developing techniques of carboniferous ore enrichment because in contrast to low-temperature carbonaceous shales with nanocrystalline graphite in their high-temperature analogues complete crystalline graphite can be platinum-bearing.

Key words: graphite, phase state, carboniferous shales, platinum, Russian Far East.