

УГЛЕРОДИЗАЦИЯ И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СПЕЦИАЛИЗАЦИЯ ГРАФИТОНОСНЫХ ПОРОД СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ХАНКАЙСКОГО ТЕРРЕЙНА, ПРИМОРЬЕ

© 2010 г. А. И. Ханчук, Л. П. Плюснина, В. П. Молчанов, Е. И. Медведев

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН

690022 Владивосток, просп. 100-летия, 159

e-mail: makarovo38@mail.ru

Поступила в редакцию 04.05.2008 г.

Рассмотрены проявления региональной углеродизации в метаморфических комплексах рифейского возраста северной части Ханкайского террейна. Использование различных методов физико-химического анализа позволило установить повышенные концентрации (10^{-4} – 10^{-6} мас. %) золота и элементов платиновой группы (ЭПГ) во всех петрографических разностях пород этого комплекса. По данным рентгено-флюоресцентного анализа описан широкий диапазон геохимически разнотипных редких и рассеянных элементов: Ti, V, Ni, Cr, Pt, Pd, Re, Rh, Os, Ir, Cu, Hg и Au, Ag, Ta, Nb, Sr, Rb, Zr, La, W, Sn, Pb, Zn. На диаграмме Rb/Sr–Ba выделяются поля анатектических гранито-гнейсов, биотитовых гранитов, лампрофиров, графитизированных кристаллосланцев, черных сланцев, скарнов и кварц-графитовых метасоматитов. Изотопный состав углерода в графите из метаизверженных пород, лампрофиров и кристаллосланцев амфиболитовой фации метаморфизма отвечает величине $\delta^{13}\text{C} = -8.5$ – -8.7 , что допускает эндогенный источник углерода. В черных сланцах зеленосланцевой фации изотопный состав углерода иной: $\delta^{13}\text{C} = -19.9$ – -26.6 , характерный для органического происхождения углерода. Содержание благородных металлов в них в среднем на порядок меньше, чем в графитизированных кристаллосланцах. Сделан вывод о связи благороднометалльной минерализации с проявлением процесса региональной углеродизации.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЙ

На площади Ханкайского террейна широко распространены метаморфические и осадочные комплексы пород протерозойско-кембрийского возраста, вмещающие в северной части целый ряд известных ранее месторождений графита. По данным геолого-разведочных работ здесь выделен Лесозаводской графитоносный район общей площадью 1900 км^2 и три графитоносных узла: Тамгинский – 400 км^2 , Тургеневский – 225 км^2 и Иннокентьевский – 100 км^2 (рис. 1). В.П. Солоненко [1] отметил, что Уссурийский графитоносный район является одним из крупнейших графитоносных районов России. В пределах всего комплекса установлен ранний этап регионального метаморфизма низкоградиентного широкозонального типа в условиях амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций, возраст которого составил 730 млн. лет. Поздний этап регрессивного метаморфизма от гранулитовой до зеленосланцевой фации связан с коллизионными событиями на рубеже кембрия и ордовика [2]. Месторождения графита приурочены к зонам интенсивного рассланцевания в пределах мощного коллизионного пояса складчатых и сдвиговых деформаций.

В данной работе наиболее детально рассмотрен Тургеневский графитоносный узел, расположенный в пределах Ружинского палеодиапира. В ядре этой купольной структуры эрозионным срезом вскрыт сложный комплекс пород уссурийской серии, метаморфизованных в условиях амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций. 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 маломощных (до 1 м) согласных со сланцеватостью даек лампрофиров габбро-диоритового состава щелочного (калиевого) уклона. Представленные здесь все литологические разности подвержены процессам наложенной графитизации в виде дисперсных фаз, мономинеральных жил и линзовидных включений. В кристаллосланцах графит ориентирован согласно слоистости, в то время как в гранито-гнейсах и лампрофирах преобладают секущие прожилки и линзовидные скопления. Содержание углерода варьирует от долей процента до 39 мас. %. Химические составы перечисленных разностей представлены в табл. 1. Уникальность объекта исследований состоит в том, что все распространенные здесь различные типы пород обнаруживают высокий уро-

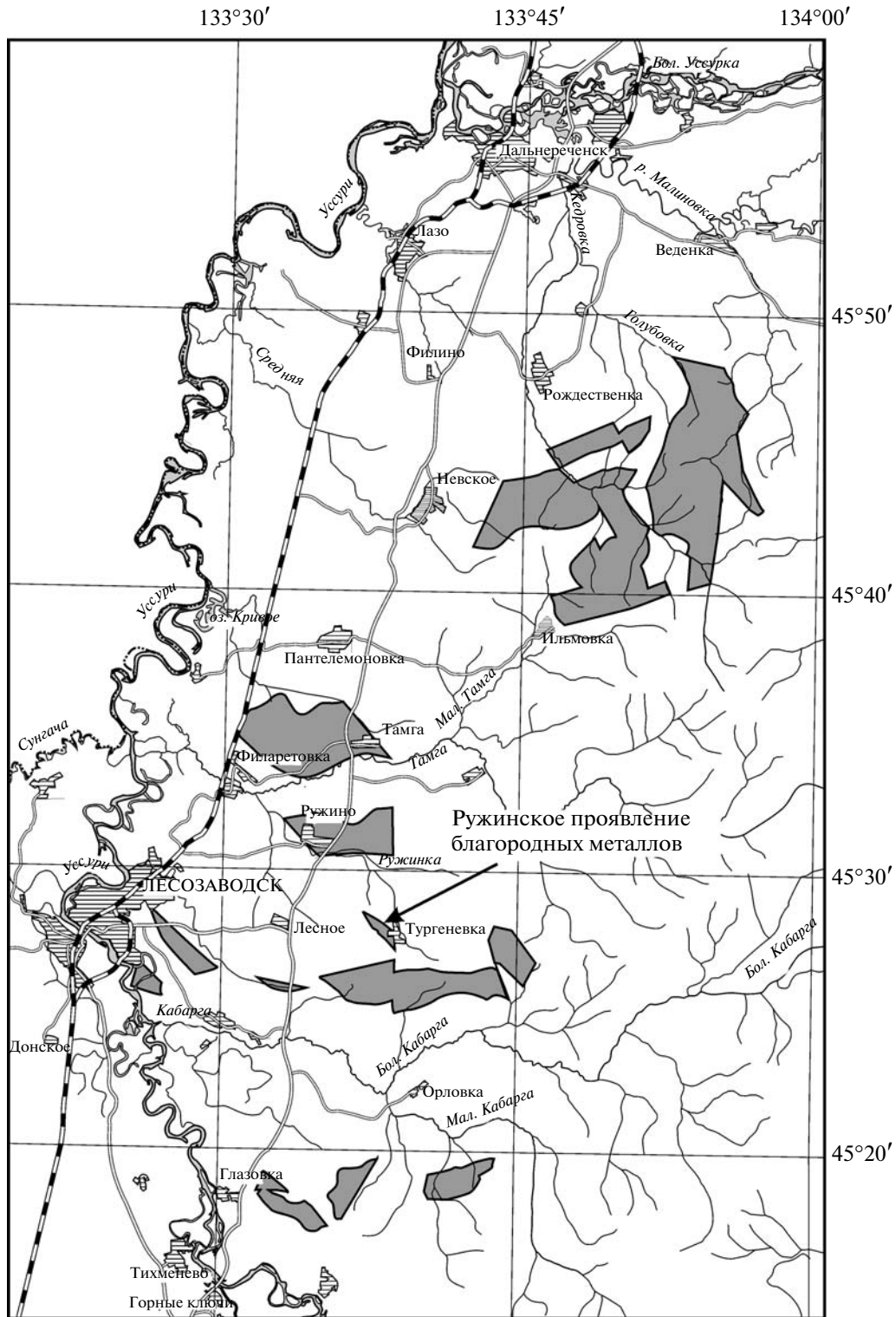


Рис. 1. Карта расположения площадной графитизации в северной части Ханкайского террейна. Масштаб 1 : 200000 (составлена по материалам Приморского геологического управления).

вень углеродизации, вплоть до образования углеродистых метасоматитов. Наивысшая степень графитизации наблюдается в малых интрузивных телах

гранитов, прорывающих описываемый комплекс. Источником углерода в магматических протолитах могли быть как глубинные восстановленные флюиды

Таблица 1. Химические составы пород Ружинского и Тамгинского участков (мас. %)

| Окис- лы | 02-3 | 03-3 | 04-17 | 04-40 | 04-13 | 04-77* | 04-7a | 04-101* | 02-1 | 02-4 | 04-27** | 06-14** |
|--------------------------------|-----------------|-------|---------------|--------|--------|--------|------------|---------|----------------|-------|----------------|---------|
| | кристаллосланцы | | черные сланцы | | скарны | | лампрофиры | | гранито-гнейсы | | плаггиограниты | |
| SiO ₂ | 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 ₂ | 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 ₂ O ₃ | 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 ₂ O ₃ | 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 ₂ 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 ₂ 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 ₂ O ₅ | — | — | 0.12 | 0.23 | сл | сл | 0.12 | 0.29 | — | — | 0.06 | н/о |
| H ₂ O ⁻ | 0.59 | сл | 0.22 | 0.10 | сл | 0.62 | 0.21 | сл | 0.10 | — | н/о | н/о |
| H ₂ O ⁺ | 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. Щека).

ды, так и первично рассеянный магматический углерод. Установлены следующие соотношения графита с минералами в графитизированных гранито-гнейсах и плаггиогнейсах: графит кристаллизуется одновременно с другими фазами, образуя взаимные 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 гидротермальной сульфидизации, характерной для большинства известных черносланцевых комплексов. Под микроскопом отмечены лишь акцессорные выделения микрокристаллов пирита и арсенопирита. Особого внимания заслуживает дизъюнктивная тектоника описываемой площади. 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 [1].

В последние годы появились данные о связи процессов углеродизации с благородно-металльной (БМ) минерализацией [3]. В связи с этим определение содержания золота и платины было выполнено нами в пределах Ружинского разреза, расположенного севернее д. Тургенево и вскрытого карьером для добычи щебня [4]. Установленные здесь высокие концентрации золота и платины послужили ос-

новой для проведения более тщательных аналитических исследований пород объекта на золото и элементы платиновой группы (ЭПГ). Целью данной работы является изучение связи графитизации с минерализацией БМ и описание геохимической специализации графитоносных пород изученного объекта.

МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Низкие содержания ЭПГ в углеродсодержащих породах, отсутствие самостоятельных минеральных выделений платиноидов обуславливают значительные трудности их анализа и ограничивают круг методов, пригодных для аналитики. Площадное проявление графитизации пород Ханкайского террейна еще более осложняет данную проблему из-за высокой устойчивости графита к окислительному разложению, необходимому для выделения и освобождения БМ. 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 непроявляющих веществ благодаря использованию ионного источника тлеющего разряда на базе полого катода

Таблица 2. Содержание золота и платины в графитосодержащих породах Ружинского разреза (г/т)

| № 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 |
| 04-7б | 12 | 14 | IMS | Скарнированный мрамор |
| 04-7б | 0.16 | 1.51 | AA | То же |
| 04-17 | 7.2 | 5 | IMS | Серицит-кварц-графитовый сланец |
| 04-17 | 0.66 | 1.30 | AA | То же |
| 04-29 | 15 | 18 | IMS | Лампрофир |
| 04-29 | 0.46 | 1.28 | AA | То же |
| 04-40 | 17 | 24 | IMS | Серицит-кварц-графитовый сланец |
| 04-40 | 0.18 | 1.29 | AA | То же |
| 04-9 | 2.2 | 3.3 | IMS | Черный сланец, Тамга |
| 04-9 | 0.14 | 0.82 | AA | То же |

Примечание. н/о – не определялось.

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

[5]. 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, выполненными в Аналитическом Цен-

тре 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 AA-6200, показавшем низкие концентрации золота при отсутствии платины и палладия в пределах чувствительности прибора. Последующее длительное разложение прокаленных при 600°C графитовых осадков в HClO₄ 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” графитосодержащих пород был использован метод окислительного фторирования с помощью BrF₃ и KBrF₄, разработанный в Институте неорганической химии СО РАН [6]. Достоинством этого метода является высокая селективность и 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 содер-

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

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

* Содержание Au в растворенной силикатной части определено на спектрофотометре AA-6200.

** Содержание Au, Pt и Pd в графите, прокаленном при 600°C, с последующим разложением и окислением в HF и HClO₄ (в течение 30 суток).

жаний золота в пределах ошибок данных методов. Однако максимальные концентрации золота в отдельных пробах устанавливаются только по результатам НАА.

Приведенные выше данные (табл. 2–4) отражают значительное расхождение величин концентрации золота и платины в изученных породах по данным разных методов анализа. Основные погрешности аналитики связаны с химвпробоподготовкой. Различия в содержаниях ЭПГ наблюдаются даже в пределах одной пробы [7, 8]. При этом имеют место потери как за счет выделения летучих металлоорганических комплексов [9], так и не полного вскрытия графита в ряде случаев. Оптимальные содержания золота и платины установлены физическими методами, не требующими предварительной химвпробоподготовки. Однако анализ металлов методом IMS происходит 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 скрытого оруденения на больших площадях развития углеродсодержащих пород.

Обобщая результаты анализа БМ в изученном комплексе, можно отметить, что самые высокие концентрации Au и Pt наблюдаются в кристаллосланцах и лампрофирах; в гранито-гнейсах и скарнах Pt отмечается избирательно. Палладий встречается 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 диоксид-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 протоколках были отмечены золотинки 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

В графитизированных породах Ружинского разреза, вскрывающего ядро купольной структуры, данными рентгено-флуоресцентного анализа 50 проб, установлен широкий спектр редких и рассеянных элементов (Ba, Rb, Sr, Ga, Ta, Nb, Zr, Ti, Cr, V, Ni, Mn, Cu, Zn, Pb, W, La, Re, Pt, Ag, Au, Ru, Rh и др.) (табл. 6). Наиболее высокие содержания

Таблица 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

| № образца | НАА | АЭС | Порода |
|-----------|------|-------|------------------------------------|
| 04-1 | ≤0.8 | 0.51 | Плагиогнейс |
| 04-16 | 1.8 | 0.71 | Графитовый прожилок в плагиогнейсе |
| 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 | – | Плагиогнейс |
| 04-28 | ≤0.7 | 0.23 | » |
| 04-29 | 15.2 | 1.73 | Лампрофир |
| 04-33 | 0.4 | 0.774 | Гранито-гнейс |
| 04-35 | 0.4 | 0.767 | Плагиогнейс |
| 04-40 | 0.4 | 1.82 | Аспидный сланец |
| 04-68 | 14.2 | н/о | Графитовый метасоматит |
| 04-73 | 0.8 | 0.03 | Эндоскарн |
| 04-74 | 2.1 | 0.112 | Плагиогнейс графитизированный |
| 04-75 | 1.6 | – | » |
| 04-77 | ≤0.5 | 0.05 | Скарноид |
| 04-78 | ≤0.4 | 0.044 | Гранито-гнейс |
| 04-80 | 0.9 | 0.37 | Эндоскарн с графитом |
| 04-81 | 1.7 | 0.043 | » |
| 04-101 | ≤1.2 | 0.57 | Лампрофир |
| 04-107 | 6.8 | 0.29 | Мрамор с графитом до 7 % |
| 04-107к | 17.1 | 0.29 | Мрамор с графитом до 30 % |
| 04-108 | 0.5 | 1.01 | Жильный кварц |

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

этих элементов характерны для лампрофиров, в которых суммарное содержание, включая также Hf, Tb, Th, Y, U, Er, отсутствующих в других литологических разностях пород, достигает 1 мас. %. Наряду с ними в изученных породах присутствуют летучие компоненты: F – 100–400 г/т, Cl – 40 г/т, P₂O₅ – 0.48 мас. %, что свидетельствует о возможной реализации газотранспортных реакций.

Поскольку повышенные содержания ЭПГ были отмечены в дайках лампрофиров, нами были приняты попытки определить минералы-концен-

Таблица 5. Содержание редких и рассеянных элементов в метаморфических породах Ружинского разреза по данным рентгено-флюоресцентного анализа (мас. %)

| Компонент | Содержание мас. % | | 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 ₂ O | 0.0002 | 0.12 | 50 | » |
| NiO | 0.0007 | 0.025 | 39 | » |
| BaO | 0.006 | 0.61 | 50 | » |
| La ₂ O ₃ | 0.025 | 0.048 | 50 | » |
| Ga ₂ O ₃ | 0.002 | 0.12 | 42 | » |
| HfO ₂ | 0.002 | 0.015 | 18 | лампрофиры, плагиогнейсы |
| V ₂ O ₅ | 0.001 | 0.31 | 35 | » |
| WO ₃ | 0.003 | 0.039 | 5 | скарны |
| MoO ₃ | 0.03 | 0.19 | 4 | » |
| ZnO | 0.0001 | 0.03 | 14 | гранито-гнейсы, скарны |
| CeO ₂ | 0.027 | 0.094 | 13 | лампрофиры, плагиогнейсы |
| Er ₂ O ₃ | 0.017 | 0.025 | 7 | скарны и кварц-графитовые жилы |
| Tb ₄ O ₇ | 0.002 | 0.006 | 5 | гранито-гнейсы |
| Ir | 0.02 | 0.039 | 7 | лампрофиры, плагиогнейсы |

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

| № обр. | Au | Pt | Pd | Порода |
|--------|-------|-------|-------|---------------|
| 04-6 | 4.56 | 8.28 | 3.21 | лампрофир |
| 04-13 | 1.30 | 4.93 | 10.4 | скарн |
| 04-17 | 17.10 | 9.03 | 3.89 | черный сланец |
| 04-18 | 61.0 | 11.10 | 13.40 | скарн |
| 04-33 | 1.93 | 9.25 | 1.00 | гранито-гнейс |
| 04-35 | 21.20 | 4.45 | 18.00 | скарн |
| 04-77 | 7.50 | 32.10 | 1.91 | скарн |
| 04-80 | 2.19 | 23.10 | 1.24 | эндоскарн |
| 04-85 | 6.65 | 5.46 | 1.53 | мрамор |
| 04-87 | 6.44 | 17.80 | 1.39 | скарн |
| 04-88 | 2.25 | 9.21 | 6.80 | гранит |
| 04-107 | 2.16 | 5.15 | 2.34 | скарн |
| 06-14 | 2.63 | 1.15 | 1.90 | гранит |

Примечание. Анализы выполнены на спектрофотометре Shimadzu AA-6800 в режиме электротермической атомизации с чувствительностью: Au – 2.2×10^{-7} , Pd – 3.5×10^{-8} , Pt – 6.9×10^{-7} %.

траторы ЭПГ. Для этой цели был использован микрозондовый анализ на приборе CamScan MV 2300 с размером зонда 157–200 nm в ИЭМ РАН (Черноголовка). Результаты расчетов, выполненных по программе INCA Energy 200, приведены в табл. 7 для ряда минералов (обр. 03-5). Выделения самостоятельных минеральных фаз платиноидов обнаружить не удалось. Но оказалось, что во всех измеренных зернах магнетита присутствует платина, причем устанавливается положительная корреляция концентраций Pt и REE в магнетите, что исключает случайный характер замеров. Наличие платины в магнетите не сопровождается микровключениями ее собственных минералов при чувствительности анализа на Pt порядка $n \times 10^{-4}$ мас. %. Во всех других фазах, включая акцессорные монацит, торит и ортит, присутствие Pt не было обнаружено. Золото было отмечено только в гиперстене. Присутствие Pt и Au в магнетите и гиперстене предполагает их магматический источник.

Лампрофиры габбро-диоритового состава с повышенным содержанием калия и титана образуют серию маломощных даек, отличающихся по минеральному составу. Наиболее редки оливин-гиперстен-биотитовые лампрофиры, содержащие гранат и единичные зерна хромсодержащей шпинели (данные рентгеновского анализа), в которых по данным IMS установлено максимальное содержание Pt до 52 г/т. Они отличаются высоким содержа-

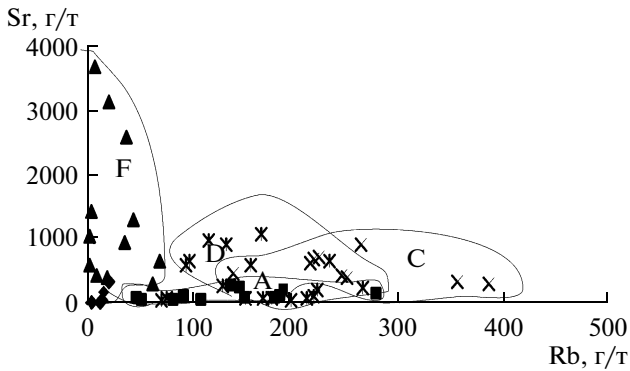


Рис. 2. Диаграмма концентраций Sr и Rb (г/т) в породах Ружинского и Тамгинского участков (А – кристаллосланцы и черные аспидные сланцы, С – лампрофиры, D – гранито-гнейсы и граниты, F – скарны и кварц-графитовые жилы).

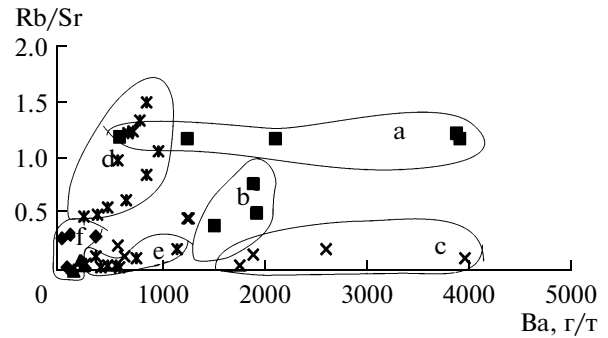


Рис. 3. Диаграмма Rb/Sr–Ba (г/т) в породах Ружинского и Тамгинского участков (а – черные сланцы, в – кристаллосланцы (плагиогнейсы), с – лампрофиры, d – граниты Тамгинского участка, e – гранито-гнейсы Ружинского карьера, f – скарны и кварц-графитовые жилы).

нием акцессорных минералов – циркона, апатита, монацита, магнетита. В пироксенах обычна примесь Ti, V, Cr, Mn.

Далее встречаются гранат-гиперстен-диопсид-биотитовые лампрофиры с невысоким содержанием кварца до 3%. Они также изобилуют акцессорными минералами. Другой тип лампрофиров диоритового состава с содержанием кварца до 15% имеет диопсид-биотит-плагиоклазовый состав с обилием акцессорного F-апатита, магнетита, пирита, циркона с содержанием U, Th и Hf до 0.40 ат. %, ортита, содержащего La – 0.80, Ce – 1.76, Pr – 0.14, Nd – 0.56 и Sm – 0.10 ат. %, фосфорсодержащего ураноторита ($\text{Th}_{0.54}\text{U}_{0.27}\text{Ca}_{0.10}\text{Zr}_{0.06}\text{Y}_{0.02}\text{Si}_{0.9}\text{P}_{0.10}$), фосфатов редких земель (P – 15.60, La – 5.55, Ce – 7.90, Pr – 0.54, Nd – 1.76, U – 0.03 ат. %) (данные микрозондового анализа). В этих лампрофирах отмечено достаточно высокое суммарное содержание благородных металлов. Анализ содержания редких и рассеянных элементов во всех разновидностях графитизированных пород отмечает постоянное присутствие следующих элементов: Zr, Sr, Ga, La, Ba, Rb, Ni, Ti, V, Cr, Ta и Nb. Повышенные содержания Ti, V, Ni, Cr, Cu характерны для комплексов пород, расположенных в коллизионных зонах, где флюидный поток захватывает материал нижней коры и верхней мантии. Влияние глубинного базитового очага выражается во внедрении даек лампрофиров габбро-диоритового состава и привносе глубинными флюидами Ti, Ni, V, Cr, Cu и таких металлов как платина, ЭПГ и, вероятно, золото.

Наибольшими вариациями концентраций в зависимости от состава пород обладают Ba, Rb и Sr. В связи с этим были построены диаграммы Rb/Sr и Rb/Sr–Ba (рис. 2, 3). Наиболее показательна последняя диаграмма, на которой четко различаются поля графитизированных кристаллосланцев амфиболитовой фации и черных сланцев зеленосланцевой фации. Высокие аномальные содержания Ba в

черных сланцах достигают 4000 г/т. Такие концентрации характерны для современных морских осадков и описаны в современных диатомовых илах Алеутского и Мексиканского желобов [10]. Следует отметить, что черные сланцы митрофановской серии отличаются высоким содержанием кремния 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 крупнозернистых полевошпат-кварцевых сегрегаций в результате метаморфической собирательной перекристаллизации.

Кристаллосланцы гнейсовидного облика состоят из биотита, плагиоклаза (An_{45}), диопсида, граната с подчиненным количеством (менее 5%) зеленой роговой обманки и кварца. Биотит-плагиоклазовые сланцы лепидогранобластовой структуры, состоящие из плагиоклаза, кварца и четко ориентированных по сланцеватости биотита и графита, практически представляют собой плагиогнейсы. Этот термин для краткости использован нами в табл. 2–4. Графитизация в них проявлена неравномерно, отмечаются прослойки существенно графитового состава, наряду с которыми присутствуют участки биотит-полевошпатовых сланцев, практически не графитизированных.

По Rb/Sr отношению различаются также анатектические гранито-гнейсы Ружинского карьера и нижнепалеозойские аляскитовые и биотитовые плагиограниты Тамгинского разреза. Анатектические гранито-гнейсы имеют очковую структуру с крупными порфиробластами микролина (до 1.5 см) и более редкими выделениями граната андрадит-гроссулярового состава. Развитие в них

Таблица 7. Химический элементный состав монацита, магнетита (Mgt) и гиперстена по данным микрозондового анализа (мас. %)

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

процессов фельдшпатизации и биотитизации происходит при участии гранитизирующих флюидов калиевой направленности. Их отличает крайне низкое содержание рубидия и высокая степень катаклаза по сравнению с гранитами. Характерно, что графитизация в гранито-гнейсах проявлена весьма интенсивно вплоть до формирования углеродистых метасоматитов, состоящих преимущественно из графита и кварца с примесью пренита и цоизита.

Лампрофиры отличаются от остальных изверженных пород повышенным содержанием Ва, однако, более низким, чем в черных сланцах. При этом наблюдается прямая корреляция между содержанием в них Ва и К. По данным микрозондового анализа самые высокие содержания Ва до 1.15 ат. % отмечены в биотите.

Известно, что Sr обычно связан с карбонатными фазами, и на диаграмме Sr–Rb четко отбивается по-

ле скарнов по оптимальному содержанию Sr, в то время как черные сланцы обладают наименьшими его содержаниями, совпадая на диаграмме с полем гранито-гнейсов и лампрофиров по концентрации Rb. Таким образом, наиболее показательной для представления изученных пород является диаграмма Rb/Sr–Ba.

Установленное на диаграмме Rb/Sr–Ba различие геохимических полей черных сланцев митрофановской серии и графитизированных кристаллосланцев уссурийской серии подтвердилось данными изотопного анализа углерода из графитов этих пород. Изотопный состав углерода черных сланцев характеризуется величинами $\delta^{13}\text{C}$ (отнесенными к стандарту PDB) в диапазоне от -19.9 до -26.5 ‰. Подобные значения указывают на органическую природу углерода и характерны для осадочного углерода рифейских раннепалеозойских отложений

[3]. Кристаллосланцы, гранито-гнейсы и лампрофиры содержат углерод однородного изотопного состава $\delta^{13}\text{C} -8.5-8.7\text{‰}$ (при воспроизводимости анализа в пределах $\pm 0.1\text{‰}$). Высокая изотопная однородность углерода указывает на отсутствие в этих породах углерода биогенного происхождения. Подобные величины характеризуют эндогенный источник углерода, что подтверждается обильным развитием графита вдоль зон дислокаций, трещиноватости, оперяющих глубинные разломы. В пользу происхождения углерода при глубинной дегазации говорит развитие в графите глобулярных микроструктур, установленных в изученных породах с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа Solver (институт химии ДВО РАН) (рис. 4). Конденсация углеродистых газов при охлаждении способствует образованию глобулярных микроструктур в процессе перехода из газообразного состояния в твердое [11].

Графит в породах ядра термокупольной структуры 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. 5). 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 – 0–1.70, Si – 0–1.70, Al – 0–1.70 ат. %. Неоднородность состава золота и графита, наличие в составе графита примеси кислорода и хлора свидетельствует об их одновременной кристаллизации из газовой фазы. Подтверждением такого заключения является обнаружение нанотрубки углеродистого состава на золотине, зафиксированной с помощью электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 6). 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. Интересно отметить, что о возможном сублимационном характере образования графита в углеродистых метасоматитах Тургеневского месторождения писал в свое время В.П. Солоненко [1].

Слабое развитие процессов окисления и сульфидизации, восстановительный режим газотранспортных реакций, осуществляющих эмиссию углерода и металлов в процессе глубинной дегазации,

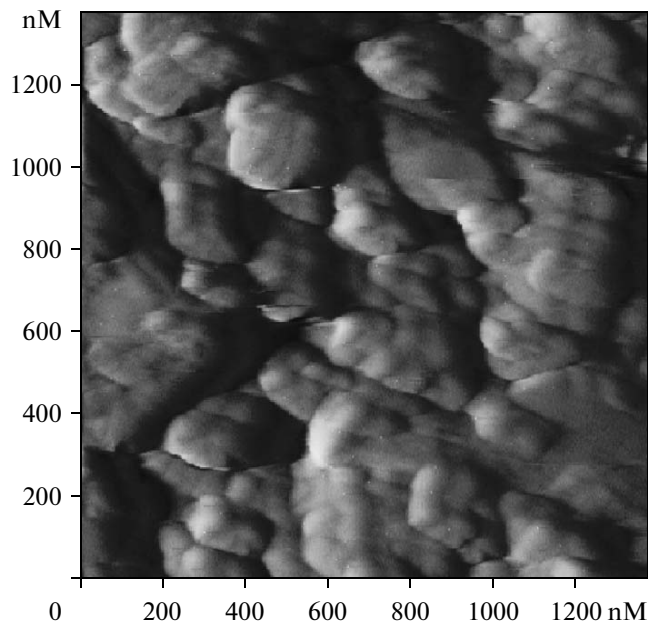


Рис. 4. Глобулярная микроструктура графита в углеродистом метасоматите по гранито-гнейсам Ружинского карьера.

обусловили отсутствие собственных минеральных форм платиноидов в изученных породах. Возможность переноса металлов и в том числе ЭПГ в процессе дегазации магмы подтверждена измерениями газовых конденсатов на вулкане Кудрявый (остров Итуруп). В составе газового конденсата определено присутствие Re – 210, Os – 0.907, Au – 2.4, Pt – 0.07 и Ru – 0.009 мг/т. Помимо этого в сублиматах рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией установлены гидроксокомплексы Pt и металл-хлор-органические комплексы тяжелых металлов [12].

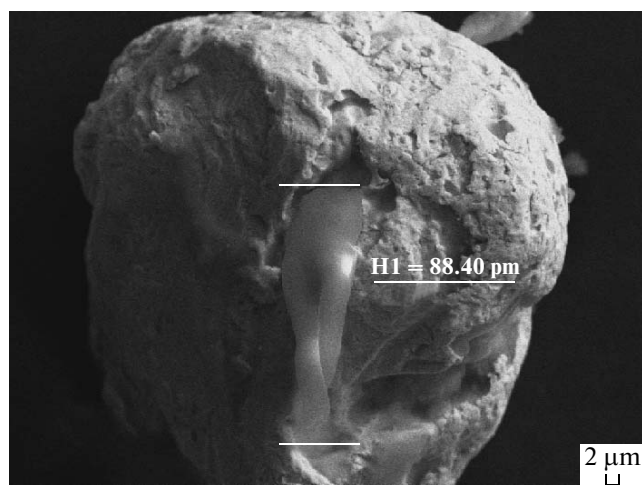


Рис. 5. Сфероидальная форма самородного золота с включением графитовой чешуйки.

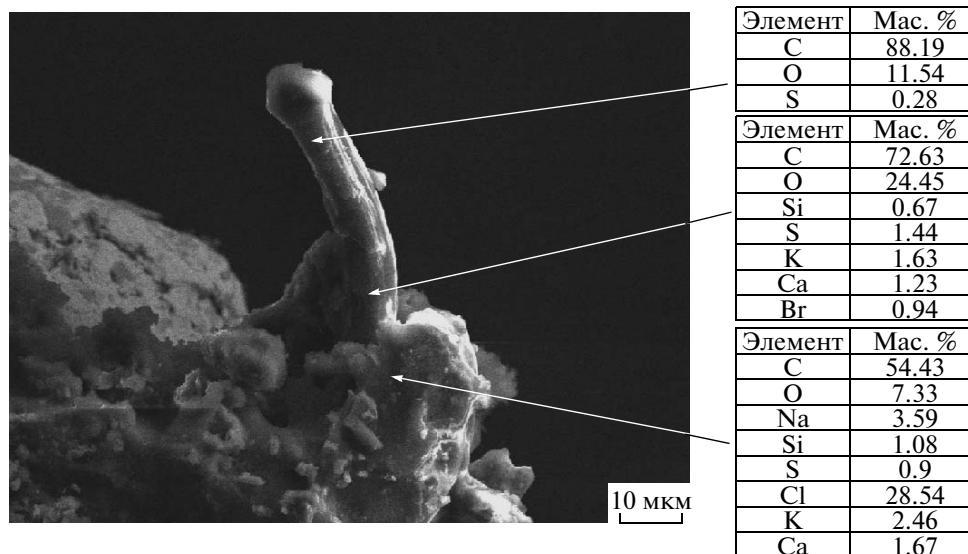


Рис. 6. Нарастание углеродистой нанотрубки на кристалл самородного золота в скарнах Тамгинского участка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные свидетельствуют об активном участии углерода в процессе рудообразования. В изученных породах выделяется два типа графитовой минерализации: равномерно рассеянная в дисперсной форме и переотложенная высокотемпературными флюидами в зонах дробления и катаклаза с развитием прожилков, гнезд и мономинеральных скоплений. Большинство исследователей приходит к выводу о поступлении углерода в составе газовой фазы глубинных эманаций [13]. Существует мнение, что черные сланцы фиксируют периоды катастрофического усиления дегазации ядра Земли [14]. Охлаждение поднимающихся высокотемпературных углеродсодержащих флюидов стимулирует кристаллизацию графита согласно реакции $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$. Окисление углеводородов способствует поглощению кислорода, что обуславливает высокий восстановительный потенциал. Этот процесс объясняет широкое развитие включений в графите самородных металлов, интерметаллидов Cu–Sn–Fe, описанных как в породах Ханкайского террейна [7], так и в других регионах [15, 16 и др.]. Для объяснения условий образования в рудах самородных металлов и интерметаллидов была привлечена гипотеза газоконденсатной кристаллизации в среде восстановительных газов предположительно водородуглеводородного состава [17]. Подобные, существенно углеводородные флюиды могут быть переносчиками ряда рудных металлов, присутствующих в виде металлоорганических соединений с серой, хлором и другими летучими соединениями. Присутствие хлора, отмеченное нами выше в графите углеродистых метасоматитов Ружинского разреза, подтверждает эту возможность. Зоны трансформации миграционных форм углерода и металлов опре-

деляют геохимическую специализацию и металлогенению вмещающих комплексов.

Серьезные проблемы возникают при изучении оруденения платиноидов в углеродсодержащих породах, не образующих собственных минералов. Установленные аномальные концентрации ЭПГ в графитсодержащих породах различного состава являются результатом воздействия глубинных флюидных потоков. Благодаря способности к хемосорбции углеродистое вещество может служить концентратом металлофулеренов вплоть до проявления гидротермальных процессов сульфидизации и окисления, приводящих к освобождению ЭПГ в виде самостоятельных минеральных фаз. Металлофулерены известны по экспериментальным данным и обладают уникальными химическими свойствами – исключительной термической и химической устойчивостью при температурах выше 600°C и высокой миграционной способностью [18]. Одним из интересных морфопризнаков в пользу газоконденсатной гипотезы является способность самородного золота, серебра и других элементов образовывать сфериды и глобулы, которые являются продуктом заполнения протогазовых включений в углеродистой матрице.

Данные, приведенные в табл. 2–6, показывают, что аномально повышенные концентрации по сравнению с средними содержаниями золота и ЭПГ в земной коре фиксируются во всех литологических разностях пород Ружинского и Тамгинского месторождений графита. Скорее всего, это можно объяснить региональным развитием углеродизации в ходе тектоно-магматической активизации Ханкайского террейна. Сопряженность участков распространения графитизации с зонами дислокаций и тектонитов фиксирует зоны тектоно-

магматической активизации. Повсеместное проявление графитизации во всех литологических разностях пород позволяет сделать вывод, что процессы региональной графитизации совпадают с проявлением регионального метаморфизма, связанного с коллизионными событиями на рубеже кембрия и ордовика [7].

В рудовмещающем комплексе присутствуют следующие признаки, характерные для месторождений благородных металлов в зонах мантийно-корового диапиризма: приуроченность к горст-антиклинальным структурам, значительный вертикальный масштаб графитовой минерализации, развитие гранитоидов различного состава и даек лампрофиров, концентрация в породах геохимически разнотипных элементов, тесная ассоциация благородных металлов с графитом. Эти признаки характерны для месторождений, относимых к флюидно-магматическому генетическому типу [18, 19].

Значительные трудности для аналитики ЭПГ представляет неоднородность распределения предполагаемых кластерных форм нахождения ЭПГ в графите. В связи с этим одной из важнейших задач является разработка методов извлечения нанодивидов золота и платиноидов, значительная часть которых находится в ультрадисперсном состоянии в углеродистом веществе.

Авторы выражают искреннюю благодарность доктору ф.-м.н. Г.Г. Сихарулидзе, д.х.н. В.Н. Митькину, д.х.н. В.В. Иваненко, Ж.А. Щеке и В.Ф. Заниной за выполненные анализы золота и платиноидов в породах Ханкайского террейна. Микросъемка графита и самородного золота выполнена на сканирующем электронном микроскопе В.Г. Курявым (институт химии ДВО РАН) и П.П. Сафроновым (ДВГИ ДВО РАН).

Работа осуществлялась при поддержке проекта президиумом ДВО РАН (06-2-СО-08-029).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солоненко В.П. Геология месторождений графита Восточной Сибири и Дальнего Востока. М. Изд-во геол. литер. 1951. 382 с.
2. Мишкин М.А., Ханчук А.И., Журавлев Д.З., Лаврик С.И. Первые данные о Sm-Nd систематике метаморфических пород Ханкайского массива // ДАН. 2000. Т. 374. С. 813–815.
3. Галимов Э.М., Миронов А.Г., Жмодик С.М. Природа углеродизации высокоуглеродизированных пород Восточного Саяна // Геохимия. 2000. № 4. С. 355–360.
4. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. Первые данные о золото-платиноидном оруденении в углеродистых породах Ханкайского массива, Приморье // ДАН. 2004. Т. 397. № 4. С. 524–529.
5. Сихарулидзе Г.Г. Ионный источник с полым катодом для элементного анализа твердых тел // Масс-спектрометрия. 2004. Т. 1. № 1. С. 21–30.
6. Mitkin V.N., Galizky A.A., Korda T.M. Some observations on the determination of gold and the platinum-Group elements in black shales // Geostandards Newsletter. 2000. V 24. P. 227–240.
7. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И. Благородные металлы в высокоуглеродистых метаморфических породах Ханкайского террейна, Приморье // Тихоокеанская геология. 2007. Т. 26. № 1. С. 70–80.
8. Миронов А.Г., Жмодик С.М., Колесов Г.М. и др. Элементы платиновой группы в золото-сульфидных и полиметаллических рудах Саяно-Байкальской складчатой области и возможные формы нахождения платины и палладия в сульфидах // Геол. рудн. мест. 2008. Т. 50. № 1. С. 47–66.
9. Варшалл Г.М., Велюханова Т.К., Корочанцев А.В. О связи сорбционной емкости углеродистого вещества по отношению благородных металлов с его структурой // Геохимия. 1995. № 8. С. 1191–1199.
10. Plank T., Langmuir C.H. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle // Chem. Geol. 1998. V. 145. P. 325–394.
11. Юшкин Н.П., Павлишин А.И., Асхабов А.М. Ультродисперсное состояние минерального вещества и проблемы наноминералогии // Минер. Журнал. Киев. 2003. Т. 25. № 4. С. 7–31.
12. Yudovskaya M.A., Tessalina S., Distler V.V. et al. Behavior of highly-siderophile elements during magma degassing // Chem. Geol. 2008. V. 248. P. 318–341.
13. Жмодик С.М., Миронов А.Г., Агафонов Л.В., Жмодик А.С. и др. Углеродизация гипербазитов Восточного Саяна и золото-палладий-платиновая минерализация // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 2. С. 228–243.
14. Маракушев А.А. Черносланцевые формации как показатель периодов катастрофического развития Земли // Платина России. Т. IV. М., 1999. ЗАО “Геоинформмарк”. С. 183–194.
15. Летников Ф.А., Савельева В.Б., Аникина Ю.В., Смагунова М.М. Высокоуглеродистые тектониты – новый тип концентрирования золота и платины // ДАН. 1996. Т. 347. № 6. С. 795–798.
16. Данилова Ю.В., Шумилова Т.Г., Данилов Б.С. О формах концентрирования рудных элементов в высокоуглеродистых метасоматитах // ДАН. 2006. Т. 410. № 6. С. 795–798.
17. Рябчиков И.Д., Новгородова М.И. Восстановительные флюиды в гидротермальном рудообразовании // ДАН. 1981. Т. 258. № 6. С. 1453–1456.
18. Винокуров С.Ф., Новиков Ю.Н., Усатов А.В. Фуллерены в геохимии эндогенных процессов // Геохимия. 1997. № 9. С. 937–944.
19. Иванкин П.Ф., Назарова Н.И. Методика изучения рудоносных структур в терригенных толщах. М., Недра. 1988. 251 с.