

УДК 543.423+546.91+550.42+553.411.491.8'411(571.56)

## БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ГРАФИТИЗИРОВАННЫХ ПОРОДАХ ХАНКАЙСКОГО ТЕРРЕЙНА (ПРИМОРЬЕ) ПО РЕЗУЛЬТАТАМ АНАЛИЗА НА ОСНОВЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ФТОРИДНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

© 2008 г. Академик А. И. Ханчук, Г. Г. Лихойдов, В. Н. Митькин, С. Б. Заякина,  
А. А. Галицкий, В. Г. Цимбалест

Поступило 09.04.2008 г.

Развитие геологии, геохимии и аналитической химии благородных металлов (БМ) привело в последние 30 лет к новым представлениям о природе нетрадиционных, комплексных, месторождений золота и платиноидов. Обнаружены они, в частности, в каледонидах Центрально-Азиатского орогенного пояса. Это известные месторождения черносланцевой (ЧС) формации – Мурунтау, Кумтор, Зун-Холба, Ирокинда, Сухой Лог, Нежданнинское, Наталка и др. За последние 10–15 лет в рудах этих месторождений обнаружены промышленные концентрации металлов платиновой группы (МПП) [1–4 и др.]. Оказалось, что МПП здесь ассоциируют не только с углеродистым веществом (УВ) пород, но и, возможно, главным образом с сульфидами. В центре внимания дискутируемой уже более 20 лет проблемы МПП в ЧС находятся геохимические аспекты их концентрирования в породах (рудах) и вопросы достоверного определения [4, 5 и др.].

Ханкайский массив – часть Центрально-Азиатского орогенного пояса на Дальнем Востоке России. Здесь, на территории Лесозаводского района Приморья в графитизированных породах известных месторождений графита [6] сравнительно недавно обнаружена БМ-минерализация (Au + МПП) [7]. В отличие от упомянутых типичных ЧС-образований эти породы практически лишены сульфидов [8]. Это весьма интересное обстоятельство оказалось связанным с новыми

трудностями анализа МПП. Так, например, масс-спектрометрией с ионным источником тлеющего разряда (МС ИИТР) [9] были обнаружены Au и Pt в количестве 3–30 и 4–52 г/т соответственно. Повторные анализы тех же образцов иными методами (ИСП АЭС, ЭТА ААС) обнаружили меньшие, в среднем на 2 порядка, концентрации Au, а присутствие Pt подтверждения не нашло [10]. Столь противоречивые результаты, однако, обычны при анализе ЧС-материалов и вызваны как плохой представительностью анализируемых проб, так и потерями БМ в процессах химической подготовки проб и переводе их в растворы, что показано на примере Наталки [5, 11 и др.].

Цель настоящей работы – более детальная оценка БМ-минерализации в графитизированных метаморфитах Ружинского проявления. Для этого были отобраны пробы пород, состав которых комплексно изучен, в том числе с применением новых методов подготовки на основе окислительного фторидного разложения. Это обеспечило максимальную степень дезинтеграции упорного материала проб и свело к минимуму потери МПП, по аналогии с ЧС [11–13].

Вмещающие БМ-минерализацию УВ-содержащие толщи образовались на изученной территории в период средний протерозой – ранний кембрий и затем, в два этапа, метаморфизованы (рис. 1). Более ранний региональный низкоградиентный метаморфизм изменил породы примерно 730 млн. лет назад в условиях от эпидот-амфиболитовой до амфиболитовой фации. Позднее, в эпоху коллизии на рубеже кембрий–ордовик изменения произошли уже в условиях от зеленосланцевой до гранулитовой фации метаморфизма.

После первичной минералогической характеристики и типизации пород из общего их числа отобрали 21 пробу. Пробы измельчали в циркониевой шаровой дробилке, просеивали до класса –100 мкм, квартовали и партиями по 40–50 г герметизировали в полиэтиленовые стаканы. Были изучены главным образом рифейские региональ-

*Дальневосточный геологический институт  
Дальневосточного отделения  
Российской Академии наук, Владивосток  
Институт неорганической химии  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Новосибирск  
Объединенный институт геологии,  
геофизики и минералогии  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Новосибирск*

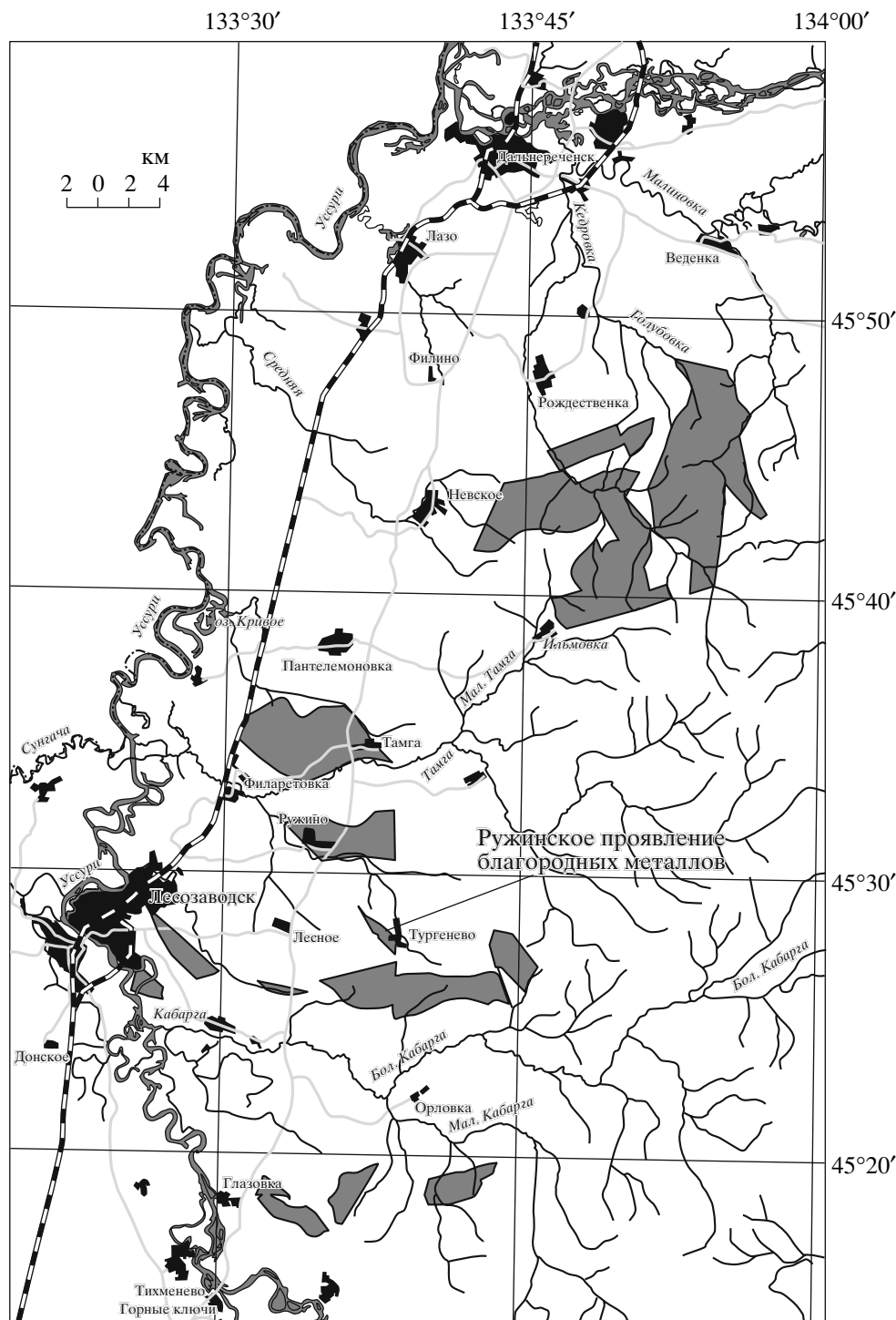


Рис. 1. Схема распространения графитизированных (темная заливка) пород Ханкайского террейна.

но метаморфизованные породы тургеневской свиты, состав которых приведен в табл. 1.

Толща протерозойских пород инъецирована согласными, также метаморфизованными телами биотитовых и лейкократовых гнейсов, мало-мощными дайками лампрофиров. Практически

все разности пород включают то или иное количество УВ, представленное в нашем случае графитом. Он образует дисперсную вкрапленность, линзы, кварц-графитовые или графитовые жилы, занимая иногда до 40 об. %. Обычны здесь и продукты калиевого метасоматизма – прожилки

**Таблица 1.** Графитизированные породы Ружинского участка, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	70.82	34.74	66.50	38.61	50.54	38.56	52.05	39.39
TiO <sub>2</sub>	0.22	0.19	0.05	0.02	1.65	0.32	1.11	0.39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.61	12.03	12.33	20.19	20.51	8.95	20.27	8.88
FeO	0.26	5.50	0.16	0.64	7.90	0.85	6.50	0.78
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.32	0.29	1.65	0.69	1.50	2.18	3.60	2.84
CaO	3.04	0.20	0.28	4.12	3.71	2.51	2.14	2.51
MgO	0.32	0.58	0.62	0.56	3.67	2.16	3.74	2.16
MnO	0.02	0.03	0.01	0.02	0.18	0.06	0.20	0.05
Na <sub>2</sub> O	0.95	0.93	1.90	2.18	4.07	1.83	3.13	1.72
K <sub>2</sub> O	7.90	3.03	6.38	2.92	3.85	1.58	5.67	1.51
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.10	0.59	Следы	0.20	Следы	Следы	0.57	Сл.
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.98	3.73	2.45	2.16	2.02	5.97	0.29	4.58
C <sub>общ</sub>	2.08	36.47	7.33	27.41	<0.5	34.57	0.62	33.84
S <sub>общ</sub>	0.04	0.53	0.01	0.01	0.03	0.04	0.01	0.04
Сумма	99.66	98.64	99.67	99.73	99.63	99.58	99.90	98.62

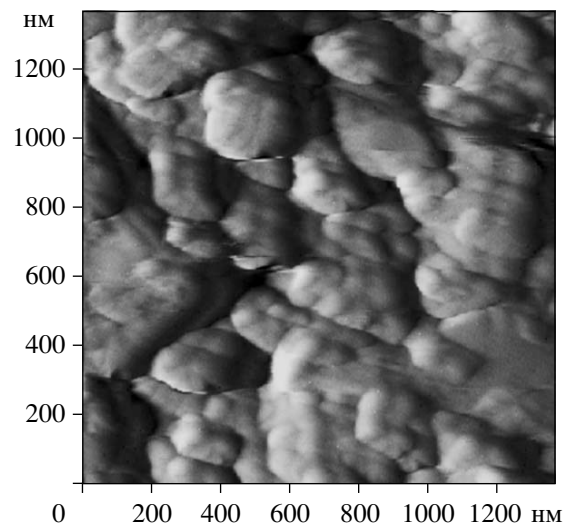
Примечание. 1–3 – графитизированные лейкократовые гранито-гнейсы; 4 – графитовый метасоматит по биотитовому гранито-гнейсу; 5, 7 – биотит-полевошпатовые сланцы; 6 – гранат-биотит-полевошпат-графитовый сланец; 8 – графитизированный лампрофир (аналитик Ж.А. Шека, ДВГИ).

и/или мегакристы микроклина и биотита. Секущий характер прожилков графита и кварца с графитом свидетельствует о перераспределении последнего наложенными процессами в ходе формирования продуктивной толщи.

Особенности распределения графита в изученных породах и тип последних оказались принципиально иными, чем обычные для УВ в ЧС-месторождениях золота Восточной Сибири и Северо-Востока России по [1–3 и др.]. В частности, углеродистое вещество пород Ружинского проявления не только полностью графитизировано, но и практически лишено сульфидов. Характерно, что частицы даже слабо графитизированных разновидностей пород покрыты, судя по результатам электронной микроскопии, тонким и достаточно плотным слоем графита. На фотографии отчетливо видны некристаллические “творожистые” агломераты сечением несколько сотен нанометров в “рубашке” явно углеродистой природы (рис. 2).

Из-за отсутствия аттестованных по МПГ стандартов с соответствующей матрицей и нужным диапазоном содержания УВ (0.5–36.5 мас. %) мы использовали комплексный подход. Он позволил сопоставить результаты трех независимых схем подготовки проб к анализу в сочетании с разными методами определения БМ: в порошке и растворах, полученных в процессе окислительного фторидного разложения проб или спекания их с селитрой. Иногда анализировали растворы поглощения из газовых продуктов обжига.

Схема 1 – пробы (3–5 г) сплавляли с тетрафтороброматом калия KBrF<sub>4</sub> и полученные фториды переводили в хлориды по схеме, описанной в [13]. Вслед за предварительным экстракционным концентрированием БМ из хлоридных растворов их определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии с электротермической атомизацией (ЭК ЭТА ААС) [14 и др.]. Определяются Ag, Au, Pd, Pt, порог обнаружения (ПО): 0.3–3 ppb (частей на миллиард). Из-за боль-



**Рис. 2.** Микрофотография образца графитизированной породы.

**Таблица 2.** Диапазон содержания БМ (г/т) в Ханкайских графитизированных породах

№ обр.	Au	Ag	Pt	Pd	Rh	Ru	МПП	БМ
04-2a	0.11–0.64	1.03–1.38	0.03–3.37	0.02–0.04	0.01	–	0.06–3.42	1.20–5.45
04-3	0.20	0.47	1.67	0.13	–	–	1.80	2.47
04-3a	0.77–0.98	0.28	0.03–2.14	0.02	–	–	0.05–2.16	1.05–3.42
04-5	0.20–49.0	0.10–1.62	0.02–0.05	0.19–1.09	4.05	–	0.21–5.19	0.51–55.8
04-7	0.23	1.10	1.44	0.17	–	–	1.6	2.94
04-7a	0.82–1.97	1.90–8.20	0.86	0.14–0.42	0.40–5.00	0.03	1.43–5.45	4.15–15.6
04-13	1.48	0.72–2.12	1.99	0.45	0.08–2.00	0.11–0.22	0.19–4.66	0.91–8.26
04-16	2.83–4.27	1.16–2.21	0.02–0.12	0.16–0.27	0.01	0.05–0.11	0.24–0.50	4.23–6.98
04-28	0.23	1.28	0.06	0.09	–	–	0.15	1.66
04-30	0.38	0.13	0.02	0.03	–	–	0.05	0.56
04-31	0.48–1.90	0.18–1.64	0.03	0.03–0.65	0.44–5.30	0.02–0.06	0.52–6.01	1.18–9.55
04-33	0.22–0.77	0.76–0.77	0.05–2.56	0.02–0.40	–	–	0.07–2.96	1.05–4.50
04-34	0.67–2.24	0.12–0.94	0.06–2.3	0.20–0.60	0.46–2.31	0.02–0.07	0.74–5.28	1.53–8.46
04-34a	0.55–2.50	0.27–1.12	0.11–0.29	0.05–0.41	1.25–1.65	0.05–0.20	1.46–2.55	2.28–6.17
04-35	0.77	0.64	0.01–2.57	0.02–0.19	–	–	0.03–2.76	1.44–4.17
04-40	1.36–6.96	1.18–1.36	0.04–0.06	0.06–0.57	0.01–0.40	0.02–0.10	0.13–1.13	1.67–9.45
04-76	0.04–0.21	0.17–1.90	0.01–0.03	0.06–0.27	0.01	–	0.07–0.31	0.28–2.42
04-80	0.37	0.26	0.02	0.35	–	–	0.37	–
04-101кр	0.57	0.77	1.68	–	–	–	1.68	3.02
04-107к	0.29	0.31	0.01	0.2	–	–	0.21	0.81
04-108	1.01	0.30–1.00	0.02–0.04	0.33	–	–	0.02–0.37	0.32–2.38
Среднее	0.68–1.40	0.66–1.48	0.44–0.95	0.07–0.30	0.32–0.99	0.014–0.037	0.51–2.28	2.18–7.61

Примечание. Измененные породы: 04-2a – гранито-гнейс, 04-3, -13, -80 – скарноиды, 04-3a, -5, -7a, -30, -31, -33, -34, -34a, -101кр – лампрофир, 04-7, -108 – жильный кварц с графитом, 04-16, -40 – черный сланец, 04-28, -76 – плагиогнейс, 04-35 – основной кристаллический сланец, 04-107к – мрамор. Из расчета среднего исключены ураганные содержания БМ (>10 г/т).

шого количества плотной гидрофобной фторуглеродной пленки на частицах проб, процедуру конверсии фторидов в хлориды проводили дважды. В результате потребовался анализ не только 1-го (НО-1), но и 2-го (НО-2) нерастворимых после фторидного разложения остатков.

**Схема 2** – пробы (3–5 г) сплавляли с  $\text{KBrF}_4$  с последующей сульфатизацией фторидов и переводом проб в порошки [13]. Содержание БМ в последних определяли методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с помощью двухструйного дугового плазмотрона и техники многоканальной регистрации эмиссионных спектров (МАЭС). Определяются Ag, Au, Pd и Pt (в ряде проб Rh и Ru); ПО = 0.01–0.1 ppm. Применение схемы, пока, ограничено отсутствием унифицированного способа программного учета мешающих элементов матрицы, в первую очередь Fe, Sr и Co.

**Схема 3** – пробу (1–3 г) спекали с селитрой и огарок разлагали в смеси концентрированных  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  (1:1:1); БМ определяли методом ЭК ЭТА ААС. Определяются Au, Pd, Pt, Rh и Ir;

ПО = 0.1–3 ppb. В этой серии выборочный анализ 5 проб установил лишь следовые количества МПП. Это говорит о потерях в ходе подготовки проб к анализу и выносу МПП с пылью или в процессе выгорания УВ (графита) в виде летучих соединений [11, 12].

Анализ по схеме 1 установил, что НО-2, образующийся при озолении НО-1, содержит 20–30% МПП от суммы их в пробе. Такое перераспределение БМ между первым хлоридным раствором, НО-1 и НО-2 говорит в пользу того, что не менее 90% БМ в изученных пробах ассоциированы с графитом (УВ). В нашем случае это обстоятельство дополнительно затрудняет определение БМ, в сравнении с породами (и рудами) типичных ЧС-формаций [11, 12].

В табл. 2 представлены результаты анализа БМ. Диапазон содержания (Ag + Au + МПП), полученный по схемам 1 и 2, составил 0.05–56 г/т. При этом в 8 пробах из 21, количество Pt превосходило любой другой БМ.

Эти данные, однако, рассматриваются нами лишь как предварительные в силу разброса элемен-

тоопределений в 150–200 раз в сериях из 2–5 образцов. Это говорит о недостаточной представительности навесок 3–5 г, что подтвердил анализ потерь БМ при обжиге увеличенных до 25 и 30 г навесок проб (обр. 04–34, табл. 2). В этом случае анализ тщательно усредненного огарка выполнили по схеме 2. Поглотительные растворы и продукты газовой фазы, уловленные методом [11], изучили с помощью ЭК ЭТА ААС. В результате оказалось, что в газовую фазу переходят (отн. %): Pd 50–70, Pt 30–50, Au до 20 и Rh + Ru около 80. Сходимость результата анализов составила  $\pm 25$ –30 отн. %, а среднее содержание (г/т): Ag  $1.92 \pm 0.44$ ; Au  $0.65 \pm 0.18$ ; Pt  $1.62 \pm 0.34$ ; Pd  $0.42 \pm 0.14$ ; Rh  $1.27 \pm 0.22$  и Ru  $0.17 \pm 0.04$ . Концентрация БМ в увеличенных пробах оказалась, таким образом, близкой к медианному значению обр. 04–34 (табл. 2). Это, вместе со сходимостью, говорит о заметно лучшей представительности укрупненных проб. Данные табл. 2 позволяют оценить в первом приближении минерализацию БМ в ружинских графитизированных породах. Содержание БМ (без учета ураганных значений с обобщенной погрешностью  $\pm 40$ –60 отн. %) отвечает их среднебедным рудам (г/т): Au 1.0, Ag 1.1, Pt 0.7, Pd 0.18, Rh 0.65 и Ru 0.02.

Подтверждена, таким образом, эффективность комплексного подхода, впервые использованного на объектах ЧС-формаций, для анализа БМ в новом типе материалов. Показано, что метод окислительного фторирования в ходе химической пробоподготовки сводит потери БМ к минимуму и увеличивает достоверность их определения. Установлено, что главной особенностью БМ в изученных породах, по сравнению с типичными ЧС, служит то обстоятельство, что здесь они связаны преимущественно с графитом. Анализ собственных и литературных данных позволяет считать, что МПГ, а возможно, и часть золота, присутствуют в изученных материалах в виде наноразмерных металлоорганических и/или органометаллических кластеров.

Выполненный анализ БМ корректен и позволяет считать, что изученные и подобные им породы – потенциальное нетрадиционное сырье БМ. Этот потенциал усиливается благодаря залеганию графитизированных пород практически на дневной поверхности и общей площади их распространения.

Первоочередная задача – выяснение форм нахождения БМ в углеродистом материале пород

вообще и в графитизированных породах в частности. Кроме того, систематический анализ УВ-содержащих объектов требует создания стандартного образца состава. Он будет способствовать выяснению фундаментальных закономерностей генезиса таких объектов и путей их утилизации.

Авторы благодарны В.П. Молчанову и Е.И. Медведеву за отобранные и подготовленные образцы пород.

Работа выполнена в рамках НИР ИНХ СО РАН 2005–2006 гг., предпринятых по инициативе ДВГИ ДВО РАН, интеграционного проекта ИП-119 СО РАН и проекта ДВО РАН 06-2-СО-08-029.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коробейников А.Ф., Колпакова Н.А. // Геохимия. 1992. № 6. С. 834–845.
2. Ермолаев И.П., Созинов Н.А., Флищан Е.С. и др. Новые вещественные типы руд благородных и редких металлов в углеродистых сланцах. М.: Наука, 1992. 188 с.
3. Коробейников А.Ф. Нетрадиционные комплексные золото-платиноидные месторождения складчатых поясов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 222 с.
4. Вариал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я. и др. // Геохимия. 1994. № 6. С. 814–824.
5. Митькин В.Н. Золоторудные месторождения Востока России. Магадан, 2006. 145 с.
6. Солоненко В.П. Геология месторождений графита Восточной Сибири и Дальнего Востока. М.: Госгеолгиздат, 1951. 382 с.
7. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. // ДАН. 2004. Т. 397. № 4. С. 524–529.
8. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И. // Тихоокеан. геология. 2007. Т. 26. № 1. С. 70–80.
9. Сихарулидзе Г.Г. // Масс-спектрометрия. 2004. Т. 1. № 1. С. 21–30.
10. Плюснина Л.П., Ханчук А.И., Гончаров В.И. и др. // ДАН. 2003. Т. 391. № 3. С. 383–387.
11. Mitkin V.N., Galitsky A.A., Korda T.M. // Fresenius J. Anal. Chem. 1999. V. 363. P. 374–377.
12. Mitkin V.N., Galitsky A.A., Korda T.M. // Geostandard Newslett. 2000. V. 24. № 2. P. 227–240.
13. Митькин В.Н., Заякина С.Б., Цимбалист В.Г. // ЖАХ. 2003. Т. 58. № 1. С. 22–33.
14. Torgov V.G., Demidova M.G., Korda T.M. et al. // Analyst. 1996. V. 121. P. 489–494.