

УДК 553.22:553.41:553.491:553.491

ПРИРОДА ГРАФИТИЗАЦИИ И БЛАГОРОДНОМЕТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В МЕТАМОРФИТАХ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ХАНКАЙСКОГО ТЕРРЕЙНА, ПРИМОРЬЕ

© 2013 г. А. И. Ханчук, Л. П. Плюснина, А. В. Руслан, Г. Г. Лихойдов, Н. Н. Баринов

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН

690022 Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159

Поступила в редакцию 06.12.2012 г.

Повышенное содержание благородных металлов (БМ) установлено в рифей-кембрийских графит-содержащих комплексах пород северной части Ханкайского террейна, метаморфизованных в условиях от зеленосланцевой до гранулитовой фации. На известных здесь ранее месторождениях графита Тургенево-Тамгинской группы БМ представлены (г/т): Pt (0.04–62.13), Au (0.021–26), Ag (0.56–4.41), Pd (0.003–5.67), Ru (0.007–0.2), Rh (0.001–0.74), Ir (0.002–0.55) и Os (0.011–0.09). Анализ проб графитизированных пород разными методами (ионная масс-спектрометрия, нейтронно-активационный, атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионная спектрометрия и пробирный анализ) обнаружил значительное расхождение результатов, которое связано с подготовкой проб к анализу, в том числе со значительными потерями БМ при термоокислительном разложении. Анализ труднорастворимого графитового остатка, получаемого при обработке проб графитизированных пород, позволил генетически связать БМ-минерализацию в изученном комплексе с процессами углеродизации. На обширной площади развития пород гранулитовой и амфиболитовой фаций установлена связь БМ-минерализации и графитизации в самых разных по составу протолитах (магматитах, метаморфитах и т.п.). Неравномерное распределение в породах графита и БМ, тонкая дисперсность и особенности состава последних позволяют считать их происхождение связанным, главным образом, с эндогенными процессами при участии восстановленных глубинных флюидов. В породах зеленосланцевой фации фтор, хлор, бром и иод ассоциируют как с рудными минеральными фазами, так и с графитом, что позволяет сделать вывод о транспортировке благородных металлов галоген- и углеродсодержащими флюидами. Неоднородное распределение металлов в графите, микроглобулярная структура и изотопный состав углерода говорят о его газоконденсатной кристаллизации. Однако наряду с эндогенным графитом присутствует и образованный при метаморфизме углеродистого вещества осадочных пород, что подтверждают его термический анализ и рамановская спектроскопия. Сделан вывод о флюидно-магматическом происхождении преобладающей массы БМ изученного комплекса пород при участии экзо- и метаморфогенных источников металлов.

DOI: 10.7868/S0016777013040047

ВВЕДЕНИЕ

Открытие повышенных содержаний золота и платины в битуминозных углях (Chyi, 1982) и в цехштейне медистых песчаников Польши (Kucha, 1982) стимулировало интерес геологов к углеродсодержащим комплексам пород как источнику благородных металлов (БМ). Позднее промышленные содержания золота установлены в метаморфизованных терригенно-углеродистых формациях, к которым приурочены такие крупнейшие месторождения золота, как Мурунтау (Центральные Кызыл-Кумы), Бакырчик (Восточный Казахстан), Кумтор (Киргизия), Сухой Лог (Патомское нагорье, Россия) и др. Метаморфизм перечисленных стратиформных месторождений, относимых к сульфидизированной черносланцевой

формации, достигает степени зеленосланцевой фации, а углерод представлен аморфным углеродистым веществом (УВ) органического происхождения. Однако наряду с биогенным углеродом обсуждается проблема возможной эндогенной углеродизации горных пород и связанной с ней полезной рудной минерализации (Буслаева, Новгородова, 1992; Винокуров и др., 1997; Лаверов и др., 2000; Иванкин, Назарова, 2001). Установлена возможность аккумуляции и переноса металлов восстановленными углеродсодержащими глубинными флюидами из эндогенных источников.

Участие эндогенной углеродизации в рудообразовании подтверждено открытием нового типа благороднометальной минерализации в метаморфических комплексах рифей-кембрийского возраста в северной части Ханкайского террейна, Приморье (Ханчук и др., 2007). Специфика этого

Адрес для переписки: А.И. Ханчук. E-mail: Khanchuk@fe-gi.ru, Л.П. Плюснина. E-mail: makarovo38@mail.ru.

типа минерализации состоит в его тесной связи с процессами региональной графитизации, проявившейся на обширной площади в породах различного состава: кристаллосланцах, гнейсах, гранитогнейсах, мраморах и дайках лампрофиров, испытавших метаморфизм от гранулитовой до зеленосланцевой фации. В отличие от упомянутой выше черносланцевой формации здесь отсутствуют проявления сульфидизации и стратиформный характер оруденения.

В Лесозаводском районе геологической разведкой выделены три крупных графитоносных узла (км²): Тамгинский – 400, Тургеневский – 225 и Иннокентьевский – 100, общей площадью 1900 (Солоненко, 1951) (фиг. 1). Предварительное опробование этих пород на БМ, в том числе и элементы платиновой группы (ЭПГ), позволяет считать наиболее перспективными графитовые месторождения Тургеневско-Тамгинской группы (Ханчук и др., 2010). В этой связи основными задачами данного исследования являются: описание структурного состояния графита, определение источника углерода, оценка связи благороднометалльной минерализации с графитизацией, изучение характера распределения и фазового состава БМ. Результаты позволят сделать вывод о генезисе графитоносных пород и их перспективности на БМ. Ниже рассмотрены особенности благороднометалльной минерализации и графитизации на Тургеневском и Тамгинском месторождениях графита.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Низкое содержание БМ в углеродистых породах, ультрамелкие размеры их зерен и частое отсутствие собственных минеральных форм, вместе с трудностями разложения матрицы вмещающих пород, сужают круг методов, пригодных для их определения и анализа. Порог обнаружения БМ при геохимических поисках в графитизированных комплексах должен быть, кроме того, на уровне кларков.

В работе использовали ряд количественных физико-химических методов: нейтронно-активационный анализ (НАА), атомно-эмиссионную спектрометрию (АЭС), масс-спектрометрию с ин-

дуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-абсорбционную спектрометрию (ААС). Ранее эти методы успешно применялись при анализе БМ в высокоуглеродистых терригенных породах (Kucha, 1993; Курский, 1999). В ходе определения элементов платиновой группы и золота в метаморфических графитизированных породах Ханкайского террейна чаще других применялся метод ААС с электротермической атомизацией (ЭТА). Высокая чувствительность ЭТА ААС обеспечивает определение ЭПГ на уровне 10⁻⁶ мас. %, требуя пробоподготовку, аналогичную используемой для АЭС.

В ходе анализа пород Ханкайского террейна использовали несколько способов пробоподготовки. При определении Au, Pt и Pd в большинстве случаев использовали метод НСАМ-404-С: пробы последовательно разлагали смесями концентрированных кислот (в соотношениях) HF+HNO₃ (2 : 1) → HCl+HNO₃ (3 : 1) → HCl. Нерастворимый осадок графита отфильтровывали, растворяли в HClO₄, растворы объединяли и переводили в 2*л* HCl. Затем БМ экстрагировали в алкиланилин и определяли методом ЭТА ААС со спектрофотометром Shimadzu AA-6800.

В рамках совместных с Институтом неорганической химии СО РАН (Новосибирск) работ было проанализировано существенное число проб графитизированных пород уссурийской и митрофановской свит после предварительного фторокислительного разложения. Методика разработана группой В.Н. Митькина для черных сланцев и адаптировалась для анализа изучаемых графитизированных пород (Ханчук и др., 2007, Митькин и др., 2009). В рамках этой методики пробы фторируются плавлением с BrF₃ и KBrF₄, фториды конвертируются в хлориды и определяются различными инструментальными методами. Ввиду того, что графитизированные породы оказались наиболее упорными, иногда требовалось неоднократное последовательное фторирование и специальные методы анализа, более подробно рассмотренные в (Митькин и др., 2009). Степень извлечения анализируемых компонентов, даже из наиболее упорных графитизированных пород,

Фиг. 1. Геологическая карта северной части Ханкайского террейна (составлена по материалам ОАО “Приморгеология”).

1 – неогеновые базальты; 2 – кайнозойские осадочные отложения; 3 – нижнемеловые дациты и их туфы; 4 – раннемеловые граниты; 5 – нижнепермские риолиты и их туфы; 6 – раннепермские граниты; 7 – нижнедевонские песчаники, сланцы, известняки; 8 – раннеордовикские граниты; 9 – нижнекембрийские графит-серицит-хлоритовые сланцы, кварциты, известняки, базальты, марганцевые руды.

10–13 – позднепротерозойские образования. 10–12 – лесозаводская серия: 10 – биотит-серицитовые сланцы (кабаргинская “свита”), 11 – высокоуглеродистые графит-серицит-кварцевые сланцы, (митрофановская “свита”), 12 – графитовые кристаллические сланцы, кварциты, мрамора (спаская “свита”); 13 – уссурийская серия, тургеневская “свита”: графитовые гнейсы, кристаллические сланцы, амфиболиты, мрамора; 14–17 – иманская серия, матвеевская “свита”: 14 – гнейсы, 15 – графитовые гнейсы, кварциты, мрамора, эвлиязиты, 16 – высокоуглеродистые графитовые гнейсы, кварциты, мрамора, эвлиязиты, 17 – графитовые кристаллические сланцы, мрамора; 18 – иманская серия, ружинская “свита”: графитовые мрамора, кальцифированные гнейсы; 19 – месторождения и рудопроявления графита.

близка при этом к 100%, однако метод в целом сложен и затратен. Всего этим способом проанализировано около 40 проб и установлен широкий спектр БМ в графитизированных породах (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 (Ханчук и др., 2010).

Содержание золота непосредственно в графите (порошковая проба массой 0.5 кг) было установлено нейтронно-активационным анализом (НАА) в Институте химии ДВО РАН с помощью ионизирующего источника ^{252}Cf (Ханчук и др., 2007).

Значительно большее число определений БМ выполнено другим физическим методом с помощью ионной масс-спектрометрии (ИМС) в тлеющем разряде (Сихарулидзе, 2004). Разработка и использование нового ионного источника тлеющего разряда на базе полого катода позволили Г.Г. Сихарулидзе (ИПТМ РАН, г. Черногловка) анализировать твердые, включая непроводящие тела, в том числе и порошковые пробы углеродистых пород. Преимущество метода в его высокой чувствительности (до 10^{-8} мас. %), что позволяет анализировать порошковые пробы пород без предварительного обогащения. Кроме того, методом ИМС получали спектры с полным набором всех металлов в пробе (включая их изотопы), что позволяло одной съемкой количественно оценить оптимальное число элементов-примесей. Поскольку этот анализ выполняется из малых навесок (до 100 мг), он очень полезен при поисках оруденения на больших площадях, в том числе и на глубине. Однако весьма неравномерное макро- и микрораспределение полезных компонентов в графитизированных породах препятствует использованию этого метода при подсчетах запасов любой категории.

Рентгенофлюоресцентный анализ (РФА) выполняли в ДВГИ ДВО РАН на сканирующем спектрометре S4 Pioneer по стандартной методике. Главное количество определений редких и рассеянных элементов выполнено в таблетках (7 г). Петрогенные элементы определялись в дисках (сечением 40 мм), полученных плавлением 1 г прокаленного образца с 8 г флюса. Результаты носят полуколичественный характер при нижнем пороге обнаружения (г/т): Rb, Sr, Nb (1); Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, U, Pb (2); Sc, Ba, Cr, V, La, Ce, Nd (10) и S, Cl (30). Содержание ЭПГ в этой серии анализов РФА колебалось в пределах: Pt – 0.006–0.008, Ir – 0.02–0.05, Os – 0.007–0.058, Rh – 0.005–0.02, Re – 0.0001–0.056. Несмотря на полуколичественные результаты, этот тип анализа экспрессен и позволяет быстро получать сведения о наличии в графитизированных породах ЭПГ.

Состав БМ в минералах определяли микрозондированием на приборах CamScan MV 2300 (ИЭМ

РАН, г. Черногловка). Однако присутствие самостоятельных фаз БМ с помощью микрозондирования установить не удалось. Наиболее важные результаты по фазовому составу БМ получены на сканирующем электронном микроскопе EVO-50 XVP с энергодисперсионным спектрометром рентгеновского излучения INCA-350 (аналитический центр ДВГИ). Необходимо заметить, что обнаружение самородных фаз БМ в графитсодержащих породах весьма затруднено. При изготовлении аншлифов мягкий графит растирается по поверхности, а при полировке более твердые мелкие зерна с БМ выкрашиваются. Мы готовили препараты на свежем сколе образца без предварительной полировки, иногда поверхность скола протравливали кислотами. Это позволило уверенно определять не только зерна золота и серебра в углеродистой матрице, но и микрокристаллические образования самородной платины, ферроплатины и иридия.

В заключение можно отметить несколько моментов, которые следует учитывать при изучении графитизированных пород. В ходе кислотной и термической обработки проб при переводе их в раствор для химического анализа неизбежны потери БМ, связанные с выделением летучих карбонильных и карбоксильных соединений золота и платины (Варшал и др., 1994). Неоднородность распределения БМ, углеродистого вещества и графита в образцах затрудняют получение воспроизводимых результатов в параллельных пробах. И это обстоятельство не зависит от того, физическими или химическими методами эти результаты получены, что неоднократно отмечали многие исследователи (Курский, 1999; Дистлер и др., 1996; и др.).

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Долгое время господствовало мнение о кратонной природе Ханкайского массива (Геология СССР, 1970; Назаренко, Бажанов, 1986). Новый взгляд на геологию позволил отнести его к каледонскому складчатому сооружению как продолжению Центрально-Азиатского орогенного пояса (Парфенов и др., 2003). К нему приурочены такие известные крупные месторождения золота и платины в углеродистых толщах, как Мурунтау и Кумтор. Sm-Nd систематика определила средне-рифейский возраст наиболее древних пород гранулитовой фации Ханкайского террейна (Мишкин и др., 2000; Ханчук, 2000; Геодинамика ..., 2006). В позднем докембрии комплекс в целом испытал ранний этап низкоградиентного регионального метаморфизма в условиях амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций, возраст которого 730 млн. лет. Более поздний этап метаморфизма, от зеленосланцевой до гранулитовой

Таблица 1. Составы пород Тургеневского и Тамгинского участков (мас. %)

Обр.	02/3	03/3	04/17	04/40	04/7a	04/30	04/101	02/1	02/4
SiO ₂	37.74	38.56	81.26	68.30	51.30	52.50	52.07	70.82	66.50
TiO ₂	0.19	0.32	0.42	0.75	1.16	1.18	1.04	0.22	0.05
Al ₂ O ₃	12.03	8.95	7.20	12.32	21.31	19.57	19.29	12.61	12.33
Fe ₂ O ₃	0.29	2.18	2.20	4.33	3.39	1.94	7.57	0.58	1.81
FeO	5.50	0.85	0.34	0.62	6.05	7.08	1.76	сл	сл
MnO	0.03	0.06	0.01	сл	0.03	0.17	0.10	0.02	0.01
MgO	0.58	2.16	0.40	0.80	1.78	4.11	4.01	0.32	0.62
CaO	0.20	2.51	0.18	сл	1.95	1.53	1.30	3.04	0.28
Na ₂ O	0.93	1.83	0.47	0.63	2.61	2.94	2.67	0.95	1.90
K ₂ O	3.03	1.58	2.20	3.31	6.75	6.77	7.31	7.90	6.38
P ₂ O ₅	сл	сл	0.12	0.23	0.12	0.32	0.29	сл	сл
H ₂ O ⁻	0.59	сл	0.22	0.10	0.21	сл	сл	0.10	сл
H ₂ O ⁺	3.73	5.97	2.11	3.69	2.59	1.58	1.47	0.98	2.45
C	36.47	34.57	3.24	4.52	0.33	0.60	0.77	2.08	7.33
Σ	101.31	99.54	100.37	99.60	99.58	100.29	99.65	99.62	99.66

Примечание. 02/3, 03/3 – кристаллосланцы уссурийской свиты; 04/17, 04/40 – графит-серицит-кварцевые сланцы митрофановской свиты; 04/7a, 04/30, 04/101 – лампрофиры; 02/1, 02/4 – гранитогнейсы (силикатный анализ, аналитик Ж.А. Шека, ДВГИ ДВО РАН).

фации, связан с коллизионными событиями на рубеже кембрия и ордовика (Ханчук и др., 2007).

Тургеневский графитоносный узел расположен в Ружинском метаморфическом куполе, в ядре которого эрозией вскрыт комплекс пород уссурийской серии, измененных в условиях амфиболитовой фации (фиг. 1). Комплекс представлен переслаиванием гранат-биотит-полевошпатовых, биотит-кварц-полевошпатовых кристаллосланцев, плагиогнейсов с мраморами, согласными инъекциями биотитовых и лейкократовых очковых гранитогнейсов. Мрамора встречаются в виде небольших линз, скарнированных по контакту с гранитогнейсами. Маломощные (до 1 м) дайки амфиболитов и лампрофиров габбро-диоритового состава со щелочным (калиевым) уклоном (табл. 1) и повышенным содержанием TiO₂ вскрыты Ружинским карьером. Тамгинское месторождение приурочено к карбонатно-гнейсовой толще того же возраста и представлено преобладающими графитовыми гнейсами с наиболее ценным крупночешуйчатым (тигельным) графитом. Гнейсы включают многочисленные маломощные линзы скарнированных и графитизированных мраморов. На крыльях купола обнажены черные апотерригенные аспидные и филлитовидные графит-серицит-кварцевые сланцы митрофановской свиты, с высоким (до 12 мас. %) содержанием углерода (Ханчук и др., 2007). Мелкочешуйчатый графит черных сланцев ориентирован согласно сланцеватости и слоистости, встречаясь, кроме того, в секущих прожилках. Степень метаморфизма пород

митрофановской свиты отвечает зеленосланцевой фации. На крыльях метаморфического Тургеневского купола, выше митрофановской свиты, залегают слабометаморфизованные углеродсодержащие филлиты и метаалевролиты рудоносной и кабаргинской свит с дайками метадиабазов.

Уникальность объекта исследований состоит в том, что все литологические разности пород в высокой степени графитизированы, вплоть до появления графитовых метасоматитов. Графит образует мономинеральные жилы и линзовидные включения в магматических протолитах и скарнах, а также широко распространен в виде дисперсных чешуек, ориентированных по слоистости плагиогнейсов и кристаллосланцев. Установлены следующие соотношения графита с минералами гранитогнейсов и лампрофиров: графит кристаллизовался одновременно с другими фазами, образуя взаимные прорастания с кварцем и биотитом или включения внутри кристаллов гиперстена и полевых шпатов. Наблюдаются как пересечение скопленений биотита графитовыми прожилками, так и секущие прожилки биотита в графите, что свидетельствует о синметаморфическом образовании графита. Судя по характеру графитизации можно полагать, что региональная углеродизация совпадает во времени с заключительным этапом метаморфизма.

Таблица 2. Состав монацита, магнетита (Mgt) и гиперстена (мас. %)

Минер.	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

Примечание. Анализ выполнен на микрозонде CamScan MV 2300, диаметр зонда 157/200 нм (ИЭМ РАН, Черноголовка).

МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ

Краткое описание минерального состава пород

Биотитовые гранитогнейсы состоят из крупных (до 10 мм) порфиробластов микроклина с двойниковой решеткой (30–35% объема породы), кварца с мозаичным угасанием (30–35%), плагиоклаза — An₁₂, нередко катаклазированного (около 20%), крупночешуйчатого биотита (5–15%), графита (до 15%) и акцессорных апатита, циркона и магнетита. Структура основной массы очковых гнейсов гетерогранобластовая.

Лейкократовые гранитогнейсы занимают значительную площадь восточнее деревень Тамга и Ружино, и с ними связана основная масса графита Тамгинских месторождений. Нередко они переходят в графитовые гнейсы с высоким (до 37%) содержанием углерода. Наибольшее развитие в них получают порфиробласты микроклина (до 55%), образующие неправильные округлые формы. В отличие от свежего микроклина, плагиоклаз сильно пелитизирован и отвечает приблизительно альбит-олигоклазу. Кварц равномерно

распределен в породе, катаклазирован, и содержание его не превышает 30%. Биотит распределен неравномерно, количество его варьирует (1–5%), нередко замещается мелкочешуйчатым мусковитом. Отмечены также биотитовые прожилки, которые секут и окаймляют выделения графита в виде прожилков и линзовидных скоплений. Акцессорные минералы представлены цирконом, титаномагнетитом, рутилом и сфеном. У контактов с мраморами в гранитогнейсах появляются тонкие кальцитовые прожилки и единичные округлые порфиробласты граната с включениями сфена, кварца, цоизита и кальцита.

Лампрофиры порфиробластовой структуры встречаются в виде маломощных (около 1 м) даек, согласных со сланцеватостью вмещающих кристаллических сланцев. Порфиробласты представлены биотитом, гиперстеном, авгитом и слагают 55% объема породы. Основная масса породы габбровой структуры состоит из пироксенов, калиевого полевого шпата, плагиоклаза (An_{45–51}) с примесью (до 2–3%) роговой обманки и кварца. При

Таблица 3. Результаты рентгенофазового анализа графита пород Ружинского разреза

hkl	База данных ICDD, нм	03-1a		03-3		03-5		04-64		Погрешность Δd, нм
		d, нм	I, отн. %	d, нм	I, отн. %	d, нм	I, отн. %	d, нм	I, отн. %	
002	0.336	0.335	100	0.335	100	0.335	100	0.335	100	0.006
100	0.213		1	0.213	1			0.212	1	0.0018
101	0.203	0.202	1	0.202	1	0.203	1			0.0016
102	0.180					0.1788	1	0.1798	1	0.001
004	0.1678	0.1676	6	0.1677	5	0.166	5	0.1676	5	0.001
103	0.1544	0.1537	1	0.1540	1	0.1538	1	0.1537	1	0.0008
110	0.1232	0.1228	1			0.1230	1			0.0004
112	0.1158	0.1152	1			0.1151	1			0.0003
006	0.1120	0.1118	1	0.1118	1	0.1118	1	0.1118	1	0.0001
114	0.0990					0.0989	1			
008	0.0840	0.0838	1	0.0838	1	0.0838	1	0.0838	1	0.0001
Параметры элементарной ячейки										
a, нм	0.2465	0.2449 ± 0.0005		0.2450 ± 0.0007		0.2452 ± 0.0005		0.2455 ± 0.0005		
c, нм	0.6721	0.6702 ± 0.0009		0.6706 ± 0.0014		0.6701 ± 0.0010		0.6699 ± 0.0009		
V, нм ³	0.3537	0.3482 ± 0.0014		0.349 ± 0.002		0.3490 ± 0.0015		0.3496 ± 0.0015		

этом лейсты биотита ориентированы четко по сланцеватости вмещающих пород. Крупнокристаллический графит (0.6–30%) распределен неравномерно, образует скопления и прожилки. Лампрофиры богаты аксессуарными: ортит, монацит, циркон, торит, сфен, магнетит и фторапатит. В целом состав лампрофиров отличается высоким содержанием редкоземельных элементов, повышенным – титана, калия и низким – кальция. Состав ряда минералов из лампрофиров приведен в табл. 2. В ней особое внимание обращают на себя магнетит и гиперстен, поскольку во всех изученных зернах магнетита присутствует платина, а гиперстена – золото, что предполагает магматический источник БМ. Характерно, что Au и Pt в других фазах того же аншлифа не обнаружены, что исключает возможную инструментальную погрешность. В магнетите, кроме того, фиксируется четкая положительная корреляция между содержаниями Pt, Ce и La. Мрамора, слагающие линзовидные тела различной мощности (от 10 до 75 м), по контакту с гранитогнейсами скарнированы и состоят из кальцита, диопсида, скаполита, цоизита, плагиоклаза и калиевого полевого шпата, количество которых заметно варьирует в зависимости от близости к контакту. По мере удаления от гранитогнейсов скарны переходят в кальцифиры диопсид-кальцитового состава и затем сменяются мраморами. Во всех этих породах постоянно отмечается графит, количество которого уменьшается по мере удаления от контактов с гранитогнейсами.

Кристаллические сланцы, переслаивающиеся с мраморами, сложены в основном темноцветными минералами, в числе которых преобладает биотит

(до 40%) состава $K_{1.0}Mg_{1.69}Fe_{0.90}Al_{1.92}Si_{2.95}O_{12}(OH)_2$ с постоянной примесью Ti, Mn, Ba, Cl. С ним ассоциирует гранат состава (мол. %): альмандин – 76, пироп – 14, спессартин – 5 и гроссуляр – 5. Плагиоклаз (An_{28-30}) образует ксеноморфные, субтаблитчатые кристаллы, переходящие в краевых зонах в альбит-олигоклаз, что говорит о его регрессивной зональности. В составе полевых шпатов присутствует также анортоклаз – $Na_{0.12}K_{0.88}AlSi_3O_8$. Графит (не более 3–5%) присутствует в виде дисперсных, равномерно распределенных чешуек, ориентированных по сланцеватости. Микрозонд установил постоянное присутствие в полевых шпатах примеси V, Ti, Cr, Ba, Cl, что предполагает метатраувакковый состав протолита.

Породы митрофановской свиты представлены тонкокристаллическими графит-серицит-кварцевыми сланцами, нередко сохраняющими слоистую полосчатую текстуру. Им свойственно переменное содержание графита (от единиц до 12%) и остальных минералов. Распределение тонкочешуйчатого графита подчеркивает слоистую текстуру сланцев, для которых характерно развитие секущих и послонных кварцевых прожилков. Следует отметить, что черные филлитовидные сланцы митрофановской свиты отличаются высоким содержанием кремния (до 81.26 мас. %), сложены преимущественно кварцем и тонко дисперсным графитом с подчиненным количеством серицита, хлорита и полевых шпатов. Это позволило нам предположить в качестве их протолита органические кремнистые илы морского происхождения (Ханчук и др., 2010).

Таблица 4. Результаты рамановской спектроскопии чешуйчатого графита

№ обр./спектра	Положение полос, см ⁻¹		1	2	3
	D	G			
04-64/1	1356	1581	16	0.04	>100
04-64/6	—	1581	14	0	>100
04-64/7	1353	1582	19	0.13	10–100
03-1a/1	1352	1582	14	0.17	>100
03-1a/4	1360	1581	15	0.36	>100
03-1a/7	1353	1580	17	0.19	10–100
03-5/1	1355	1581	15	0.24	>100
03-5/7	—	1581	14	0	>100
03-3/4	1353	1580	14	0.07	>100
03-3/6	1353	1580	17	0.21	10–100
03-3/7	1352	1581	15	0.15	>100
03-3/8	1350	1581	15	0.18	>100
Среднее	1354	1582	15	—	>100

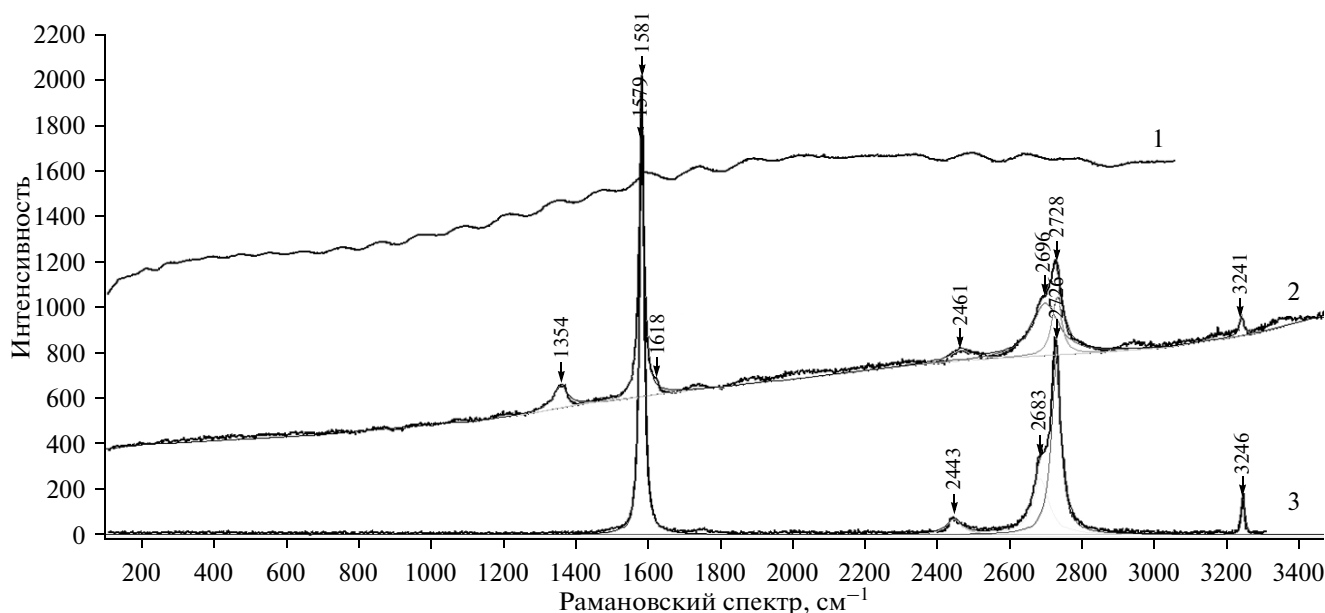
Примечание. 1 — ширина полосы G на полувысоте, см⁻¹; 2 — соотношение интенсивностей полос I_D/I_G, возбуждающее излучение ⊥ (002); 3 — размер кристаллитов L_a, нм.

Графит и его физические характеристики

Графит, как минерал постоянного состава, реагирует на вариацию *PT*-условий лишь изменением своего структурного и агрегатного состояний. Параметры кристаллической ячейки графита были изучены на рентгеновском дифрактометре

XRD-6000 (Cu антикатод). Съемка и анализ результатов выполнены в ИГ Коми НЦ Уро РАН (аналитик Б.А. Макеев). Графит из прожилков в гранитогайсе, лампрофире, кристаллических сланцах и скарнах характеризуют близкие структурные параметры, отвечающие высококристаллической его разновидности (табл. 3).

Стандартный рентгенофазовый анализ обычно используют для кристаллических веществ, и наиболее полное представление о структурном состоянии УВ было получено при помощи рамановской спектроскопии на высокоразрешающем спектрометре HR 800 в ИГ Коми НЦ Уро РАН (лаборатория минералогии алмаза, аналитик С.И. Исаенко). Проанализированы отдельные чешуйки графита из тех же образцов, что приведены в табл. 3. Точки обособленных частиц были выбраны в отраженном свете (табл. 4). Диапазон полученных спектров (100 до 4000 см⁻¹) позволил оценить соотношение разновидностей графита. Исследованные образцы явно неоднородны: присутствуют три оптически различимые разновидности УВ. Первая — светлый в отраженном свете чешуйчатый графит с ровной поверхностью. Вторая — ксеноморфные агрегаты и дискретные микроразмерные частицы темного до черного графита в высококристаллическом чешуйчатом графите. Третья — редкие субмикронные (1–3 мкм) включения УВ, обособленные внутри чешуйчатого графита, представляющие, согласно спектрам, аморфный углерод. Рамановские спектры этих трех разновидностей представлены на фиг. 2. Все это свидетельствует о достаточно высокой степе-

**Фиг. 2.** Рамановские спектры углеродистого вещества и графита в лампрофире (обр. 03-5).

1 — аморфный битумоид, 2 — нанокристаллический графит, 3 — высокоупорядоченный крупночешуйчатый графит.

Таблица 5. Результаты термического анализа графита пород Ружинского разреза

№ обр.	Эндоэффект, миним., °С	Окисление, начало, °С	Экзоэффект, максим., °С	Порода	*
Амфиболитовая фация					
03-1а	149; 355	677	313; 860; 954	Прожилок графита в гнейсе	1
03-3	—	616	834	Гранат-биотит-графитовый сланец	2
03-5	—	659	867; 906; 958; 988	Лампрофир	3
Зеленосланцевая фация					
04-64	89; 203; 369	612	888; 1003		4

Примечание. * 1 – графит 2-х разновидностей с битумом; 2 – графит одной разновидности; 3 – графит 3-х разновидностей, алмазоподобный углерод; 4 – две разновидности графита и битум.

ни кристалличности чешуйчатого графита (размер его кристаллитов превышает 100 нм).

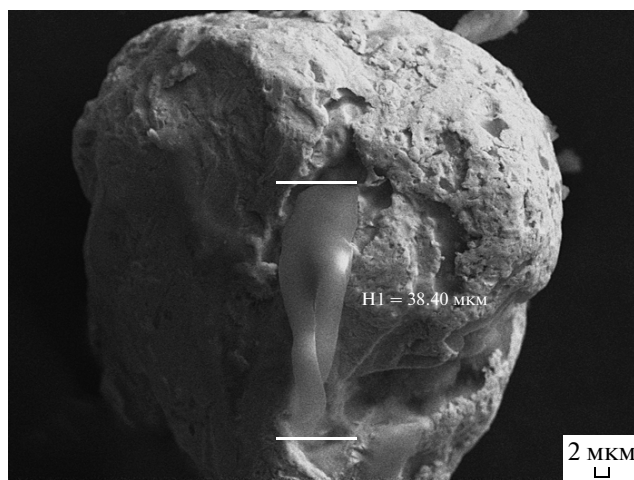
Неоднородность изученных образцов графита подтверждена термогравиметрическим анализом (Derivatograph-Q-1500D, аналитик Г.Н. Модянова, ИГ Коми НЦ Уро РАН) (табл. 5). Морфология термических кривых говорит о присутствии не менее двух разновидностей графита. В ряде случаев фиксируются битумные компоненты и алмазоподобный углерод, появляющийся на термограммах в области до 400°С. Процесс окисления графита начинается при 612–677°С и завершается выше 1000°С. Экзотермический эффект представлен несколькими максимумами в диапазоне 834–1003°С, что говорит о нескольких фазах графита в разной степени кристалличности.

Для выяснения природы региональной графитизации в междуречье Тамги, Кабарги и Кедровки изучен изотопный состав углерода графита в породах амфиболитовой, зеленосланцевой фаций, скарнах и кварц-карбонатных жилах. Графит в породах ядра метаморфического купола имеет устойчивый характер – однородные значения $\delta^{13}\text{C} = -8.6 \pm 0.1\text{‰}$ свойственны всем литологическим разностям пород амфиболитовой фации. По данным (Фор, 1989), величины $\delta^{13}\text{C}$, близкие к -7.0‰ , характеризуют эндогенный коровый источник углерода. Графиту в черных сланцах зеленосланцевой фации свойственны более низкие значения ($-19.3 > \delta^{13}\text{C} > -26.6\text{‰}$), обычные уже для органического углерода морских осадков (Naidu *et al.*, 1993). Изотопный состав углерода графитсодержащих скарнированных мраморов варьирует в пределах ($-10.1 < \delta^{13}\text{C} < -0.5\text{‰}$), карбонатных и кварц-карбонатных жил ($-8.1 < \delta^{13}\text{C} < +2.3\text{‰}$), что говорит об отсутствии изотопного равновесия между графитом и кальцитом (Фор, 1989).

Минералы благородных металлов

Анализ скоплений графита на сканирующем электронном микроскопе EVO-50XVP обнаружил тесную ассоциацию графита с БМ-минерализацией. Золото в скоплениях графита нередко образует микронные и субмикронные выделения в виде сферических обособлений (до 2 мкм). Так, на фиг. 3 показана чешуйка графита, включенная в сфероид золота. Состав графита в разных точках обнаруживает значительные колебания (табл. 6). Неоднороден и состав золотины, включающей чешуйку графита (табл. 7), что свидетельствует в пользу их одновременной кристаллизации из газового флюида. Помимо золота в графите присутствуют мелкие включения интерметаллидов следующего состава (мас. %): Pd – 58.10, Au – 24.5, Ag – 10.53, Sn – 6.86, наряду с которыми встречаются неправильной формы выделения интерметаллидов Cu и Fe сечением до 2.5 мкм (Ханчук и др., 2010).

Самородное золото в скарнах отличает комковидно-губчатая форма, более крупные (до 1 мм) размеры и повышенное (до 10 мас. %) содержание



Фиг. 3. Сфероидальная форма самородного золота с включением графитовой чешуйки.

Таблица 6. Состав графита (ат. %) в разных точках чешуйки, включенной в золотину, по данным электронной микроскопии

Точки	1	2	3	4	5
C	51.92	58.94	71.64	68.55	68.99
O	32.70	20/58	25.87	28.43	28.28
Cl	—	—	0.78	0.99	0.25
K	—	—	0.75	—	0.21
Ca	—	—	0.22	—	—
Au	11.94	20.48	0.46	2.03	1.41
Si	1.74	—	—	—	0.46
Al	1.70	—	—	—	0.30

Таблица 7. Состав золотины (% ат.), измеренный в нескольких ее точках (по данным электронной микроскопии)

	1	2	3	4	5	6
Au	96.30	100	77.75	100	93.77	92.51
Ag	32.70	—	22.25	—	—	7.49
Cu	—	—	—	—	6.23	—

Таблица 8. Состав золота и углеродистой нанопленки (мас. %)

Элемент	Золото			Нано-пленка
	1	2	3	
C	—	8.47	20.98	19.83
O	—	11.21	13.56	65.69
F	2.17	10.41	34.66	—
Mg	—	1.01	5.68	0.55
Na	—	—	—	0.36
Al	—	1.2	7.98	3.94
Si	—	—	1.06	7.24
Cl	—	—	—	0.13
K	—	—	1.53	0.71
Ca	—	—	—	0.3
Fe	—	—	0.53	1.25
Cu	—	1.94	1.0	—
Ag	30.85	20.88	3.58	—
Au	63.56	42.26	9.44	—
U	3.42	1.36	—	—
W	—	1.26	—	—
Сумма	100	100	100	100

Примечание. 1–3 — направление от центра к краю (аналитик Н.Н. Баринев).

Ag. На поверхности его зерен образуется углеродистая нанопленка (толщиной 100–200 нм), в составе которой, помимо углерода (56–60 мас. %), присутствуют кислород (19–33%) и примесь Si, Al, Ca, Fe и Cl (до 1 мас. %) по данным (Ханчук и др., 2010). По-видимому, формирование золота в скарнах происходило из того же углеродсодержащего флюида, а укрупнение его зерен — результат перекристаллизации в процессе скарнирования.

Разновидность микрокристаллического золота наиболее низкой пробы (мас. %): Au — 60–65, Ag — 33–34, Cu — 1–2 встречается в виде ксеноморфных зерен (до 100 мкм) в кварцевых жилах Тургеневского месторождения. В нем обнаружена примесь (мас. %): U — 3.42, W — 1.26 и постоянно присутствует фтор (от единиц до 34.66 мас. %). На электронном микроскопе обнаружено зональное строение золота: содержание примесей, включая фтор, растет в направлении от центра к краю зерен (табл. 8). Периферия зерен фрагментарно покрыта углеродистой пленкой, сплошные участки которой достигают 5–6 мкм при толщине 100–200 нм. Таким образом, несмотря на различия в составе и формах проявления золотой минерализации, в ее формировании всегда участвует фтор- и углеродсодержащий высокотемпературный флюид.

Уменьшение температуры кристаллизации золота из рудоносного флюида сопровождается снижением его пробности (за счет серебра). В графитистых сланцах митрофановской свиты, метаморфизованных при температуре ниже 400°C (Ханчук и др., 2007), на частицах самородного серебра обнаружены микроагрегаты галогенидов в виде сростков иодаргирита (AgI), иодобромита (Ag(I, Br)) и кераргирита (AgCl) (табл. 9, фиг. 4). Эти обособления галогенидов приурочены, как правило, к углеродистым участкам. Сложность состава фаз в одном и том же микроагрегате (сечением до 1 мкм) говорит о высокой скорости формирования центров нуклеации, что подтверждает их неоднородность и наноразмерность. Отсутствие фтора, появление примеси иода и брома означают гораздо более низкую температуру кристаллизации из флюида серебряной минерализации в сравнении с золотой, описанной выше.

В графитах Тамгинского месторождения с помощью электронного микроскопа обнаружены, помимо описанных выше простых соединений Ag и Au, более сложные по составу интерметаллиды (мас. %): Au — 9.09–6.27, Ag — 3.59–2.27, Sn — 21.54–19.79, Pd — 1.88, Si — 12.02–12.59, Al — 0.69–0.64, Na — 1.47–1.95, O — 46.39–43.61, C — 0.1–6.87. Их субизометричные выделения состоят из диспергированных микро-наноразмерных кристаллитов неоднородного состава (до 1.5 мкм). Наряду с ними присутствует бронза (Cu, Sn), разновидности двухкомпонентной латуни (Cu–Zn мышьяковистой с примесью свинца и серы).

Таблица 9. Состав компонентов (ат. %) в серебросодержащих минералах графитистых сланцев митрофановской свиты

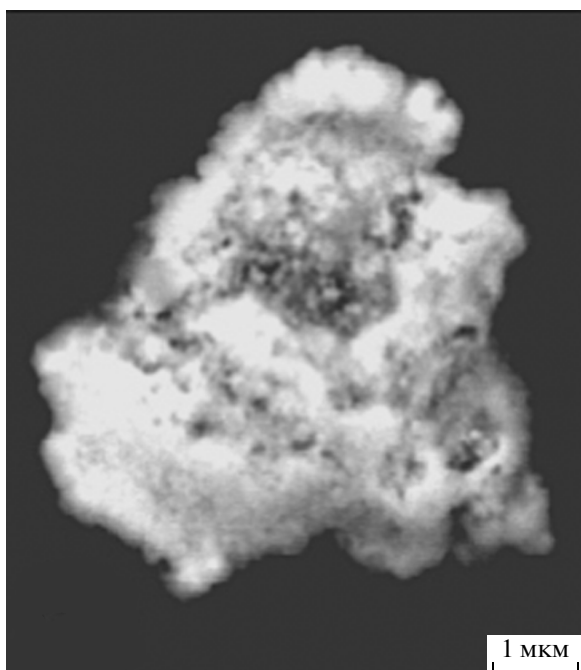
Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8
Ag	92.02	90.11	82.91	67.32	48.80	62.83	49.59	53.72
I	5.04	4.84	10.65	25.13	39.88	14.73	50.40	46.28
Cl	1.09	3.79	4.51	2.14	6.17	2.79	н/обн	н/обн
Br	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	14.03	н/обн	н/обн
S	1.85	0.57	1.12	н/обн	5.15	0.54	н/обн	н/обн
Hg	н/обн	0.68	0.81	2.55	н/обн	2.56	н/обн	н/обн
U	н/обн	н/обн	н/обн	2.86	н/обн	2.53	н/обн	н/обн

1–4 – микровключения иодаргирита (AgI), акантита (AgS) и кераргирита (AgCl) в агрегате самородного серебра; 5–6 – микроагрегаты; 5 – иодаргирита, акантита и кераргирита; 6 – иодаргирита, кераргирита, иодобромита (Ag(I, Br)) и акантита; 7, 8 – иодаргирит.

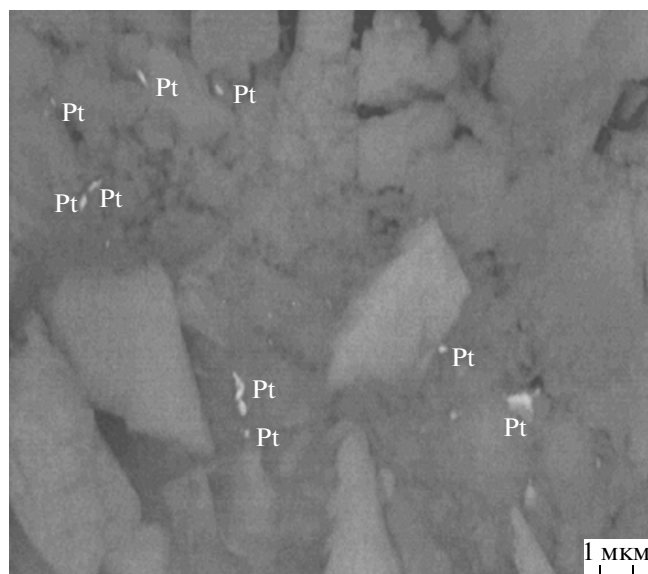
Анализ выполнен на сканирующем электронном микроскопе П.П. Сафроновым (ДВГИ).

Выделения самородной платины, установленные на электронном сканирующем микроскопе (СЭМ EVO-50-XVP), наиболее многочисленны в лампрофирах Ружинского карьера. Это неправильной формы дискретные зерна (100 нм – 1 мкм), равномерно рассеянные в графитовой и силикатной матрице пород (фиг. 5). В графит-серцит-кварцевых сланцах митрофановской свиты обнаружены единичные тонкопризматические кристаллы изоферроплатины (мас. %): Pt – 90.36, Fe – 9.64 (фиг. 6). В графитовых метасоматитах Тамгинского месторождения встречены близ-

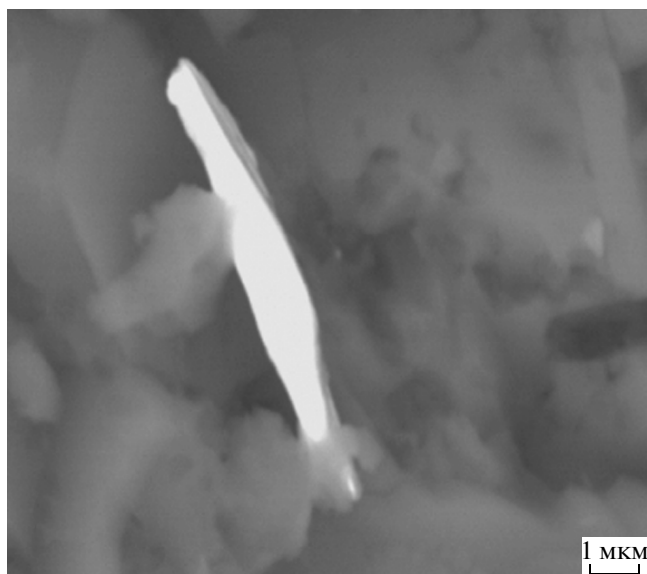
кие по размерам и форме призматические кристаллы платины, с примесью других элементов (мас. %): Pt – 79.31, Cu – 2.09, Si – 1.03, O – 8.93, C – 8.65. В силикатной матрице графитистых сланцев (Тамга) присутствуют таблитчатые выделения интерметаллидов ЭПГ состава (мас. %): Pt – 38.2, Sn – 38.2, Pd – 3.29, Fe – 0.89, Si – 1.52, O – 27.50. При травлении свежих сколов образцов графитистых сланцев митрофановской свиты обнаружены микроагрегаты иридия с примесью редких земель (фиг. 7). Они имеют неправильную форму, состоят из дисперсных зерен переменного состава, всегда с примесью кобальта и меди (табл.10), что предполагает магматический (базитовый) источник металлов.



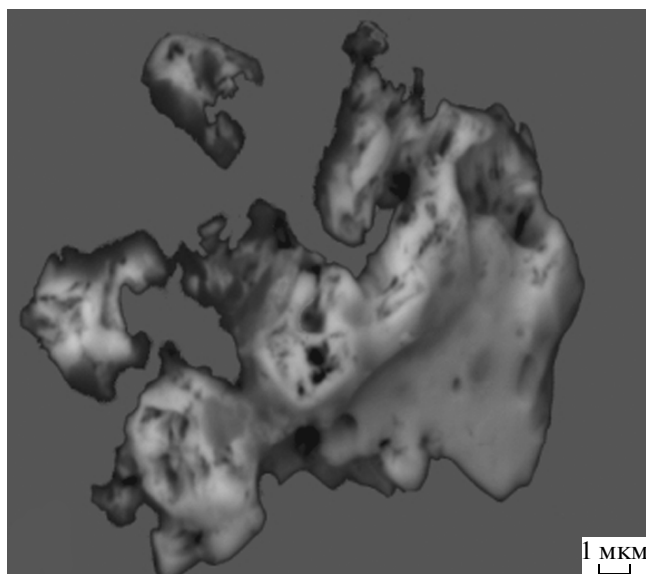
Фиг. 4. Микроагрегат субнанокристаллов иодаргирита, иодобромита, акантита и кераргирита в самородном серебре. (Изображение получено П.П. Сафроновым в отраженных электронах, на СЭМ EVO-50-XVP)



Фиг. 5. Дисперсные зерна самородной платины в силикатно-графитистой матрице (обр. AP-1, снято на СЭМ EVO-50-XVP).



Фиг. 6. Тонкопризматический микрокристалл изоферроплатины в силикатно-графитистой матрице (СЭМ EVO-50-XVP).



Фиг. 7. Микроагрегат соединений иридия с редкими землями после кислотного травления образца графит-серицит-кварцевый сланца митрофановской свиты (СЭМ EVO-50-XVP, составы см. в табл. 15).

Благородные металлы в породах изученного комплекса

Первые количественные определения золота и платины были выполнены в идентичных пробах графитизированных пород Тургеневского метаморфического купола методами ионной масс-спектрометрии и атомно-абсорбционного анализа (табл. 11). Очевидно, что повышенное содержа-

ние БМ наблюдается во всех литологических разновидностях графитизированных метаморфитов. Сравнение результатов, полученных двумя разными методами, обнаруживает, что более низкие концентрации определены методом АА, что связано с предварительным растворением проб и является следствием потерь БМ в процессе химической пробоподготовки.

Таблица 10. Состав соединений иридия с РЗЭ в шести точках микроагрегата зерен

Элемент	1	2	3	4	5	6
C	68.18	56.21	14.91	40.56	31.60	37.92
O	15.90	22.46	47.43	29.22	29.26	22.70
F	0.59	—	—	—	—	—
Si	0.24	0.29	—	0.32	—	—
Cl	0.16	0.10	—	—	—	—
Co	0.16	—	0.54	0.12	0.64	—
Ni	0.18	—	—	—	—	—
Cu	0.69	0.75	1.17	0.87	1.39	1.18
Br	0.46	—	—	—	—	—
Y	4.75	7.07	12.78	10.85	12.16	13.26
Gd	0.49	0.62	1.04	0.97	1.67	1.20
Dy	0.79	1.11	1.67	1.18	2.85	2.13
Ir	7.41	10.96	20.47	15.67	18.69	21.60
U	—	0.31	—	—	—	—
Yb	—	—	—	—	1.74	—

Примечание. Анализы выполнены Н.Н. Бариновым на SEM EVO-50-XVP (обр. 04/17, графит-серицит-кварцевый сланец митрофановской свиты).

Таблица 11. Золото и платина в породах Тургеневского метаморфического купола (г/т)

Обр.	Au	Pt	Метод	Порода
02/3	13	4	IMS	Гранитогнейс
	3.39	2.15	АА	
03/1a	5	16	IMS	Гранитогнейс
	2.56	4.14	АА	
03/3	3	6.7	IMS	Гранат-биотит-графитовый сланец
	5.47	14.15	АА	
03/5	5	52	IMS	Лампрофир
	1.30	4.46	АА	
04/7a	12	20	IMS	Пироксен-карбонатная порода (эндоскарн)
	1.04	1.15	АА	
04/76	12	14	IMS	Скарнированный мрамор
	0.16	1.51	АА	
04/17	7.2	5	IMS	Графит-серицит-кварцевый сланец
	0.66	1.30	АА	
04/29	15	18	IMS	Лампрофир
	0.46	1.28	АА	
04/40	17	24	IMS	Графит-серицит-кварцевый сланец
	0.18	1.29	АА	
04/9	2.2	3.3	IMS	Графитовый метасоматит (Тамга)
	0.14	0.82	АА	

Примечание. АА – атомно-абсорбционный анализ (спектрофотометр АА/6200, ДВГИ ДВО РАН), IMS – ионный масс-спектрометр (ИПТМ РАН, Черногловка, аналитик Г.Г. Сихарулидзе).

Более широкий спектр колебаний содержания золота, платины, серебра и палладия в породах уссурийской, митрофановской, рудоносной и кабаргинской свит установлен методом ААС-ЭТА (табл. 12). Вариация концентрации платины составляет (0.33–62.63 г/т) при максимуме в дайках лампрофиров уссурийской серии и метадиабазов рудоносной свиты. Золото в данной выборке варьирует в более узких пределах: (0.001–4.75 г/т), серебро более устойчиво (0.17–4.41 г/т), и самые низкие концентрации свойственны палладию (0.01–3.85 г/т). В целом это подтверждает неравномерность распределения БМ в породах изученного комплекса.

Наиболее полный состав ЭПГ, включающий родий, рутений, осмий, иридий, палладий и платину, был получен в графитизированных породах Тургеневского и Тамгинского месторождений методом окислительного фторирования (Митькин и др., 2009). Результаты представлены в табл. 13, где приведены результаты одно- и двукратного фторидного окисления. Так, однократное фторидное окисление переводит весь Rh и большую часть

Au, Pt, Pd в раствор, уменьшая их концентрацию в графитовом нерастворимом остатке. При этом Ru, Os, Ir полностью сохраняются в графитовом рестите первой операции и определяются лишь после его повторного фторидного растворения.

Для того чтобы подтвердить предполагаемую связь БМ с графитизацией, мы провели следующий эксперимент. Тонко перетертые пробы обработали царской водкой и HF, после чего в раствор перешли все компоненты за исключением графита. Анализ первичных растворов на спектрофотометре АА-6200 обнаружил низкую концентрацию золота при отсутствии, в пределах чувствительности, платины и палладия (табл. 14). Последующее растворение прокаленных при 600°C графитовых осадков в HClO₄ и HF позволило определить содержание Au до 16.68, Pt до 14.15 и Pd до 5.67 г/т (табл. 14). Результаты такого ступенчатого разложения графитсодержащих проб подтверждают вхождение большей части БМ именно в графит.

Таблица 12. Благородные металлы в породах уссурийской, митрофановской, рудоносной и кабаргинской свит (г/т)

№ n/n	Проба	Pt	Pd	Au	Ag	Порода
1	AP-1(1)	57.28	1.30	2.08	3.37	Лампрофир, уссурийская свита
2	AP-1(2)	16.86	1.29	0.28	1.35	
3	AP-1(3)	0.70	0.14	1.33	1.03	Кристаллический сланец, уссурийская свита
4	AP-15	0.33	0.01	1.90	0.70	Гранит лейкократовый без графита, уссурийская свита
5	AP-15/4A	2.14	—	0.07	0.17	Скарн с графитом, уссурийская свита
6	AP-15/11	1.83	0.31	0.15	0.34	
7	AP-18/1	0.41	0.12	0.41	0.85	Биотит-полевошпатовый кристаллический сланец, уссурийская свита
8	AP-22/3	4.02	0.06	0.06	0.56	Биотит-мусковитовый сланец, уссурийская свита
9	AP-22/4	6.31	0.30	2.19	1.57	
10	AP-24	16.05	0.51	0.15	0.65	Биотит-серицитовый сланец, уссурийская свита
11	AP-35/5	6.93	0.04	4.75	0.48	Графит-серицит-кварцевый сланец, митрофановская свита
12	AP-36/2	62.63	0.98	0.11	4.41	Метадиабаз, рудоносная свита
13	AP-36/2a	56.88	3.85	0.41	2.93	
14	AP-36/4	3.29	0.18	0.05	0.50	Филлитовидный сланец, кабаргинская свита
15	AP-38/8	1.40	1.19	0.001	0.63	Филлитовидный сланец, кабаргинская свита
16	AP-40/4	1.62	1.00	0.06	3.80	

Примечание. Анализы выполнены методом ААС с электротермической атомизацией (АА-6800 в аналитический центр ДВГИ ДВО РАН).

Анализ содержания редких, рассеянных элементов и галогенов

Во всех разностях графитизированных пород уссурийской и митрофановской свит рентгенофлюоресцентный анализ установил широкий спектр редких и рассеянных элементов: ЭПГ, Au, Ag, Re, La, W, Cr, V, Ni, Co, Cu, Ti, Ta, Nb, Zr, Th, Ga, Rb, Ba, Zn, Pb и др. (Ханчук и др., 2007, 2010). Уточнение концентраций ряда из них выполнено методом масс-спектрометрии индуктивно связанной плазмы на спектрометре Agilent 7500 в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН. Полученные по выборке из 65 проб результаты (табл. 15) наглядно демонстрируют сочетание геохимически разнотипных элементов, свойственных как гранитоидам, так и базитовым породам.

Различными методами, включая ионную масс-спектрометрию, электронную микроскопию, микронзондовый и рентгенофлюоресцентный анализы, в графитизированных комплексах уссурийской серии Ханкайского террейна установлены следующие летучие компоненты: (масс. %) P_2O_5 – 0.45, SO_3 – 0.02–0.1; (г/т) F – 100–400, Cl до 40 (Ханчук и др., 2007, 2010), что свидетельствует о реализации газотранспортных реакций. Анализ графитсодержащих пород на ионном масс-спектрометре обнаружил присутствие фторидных и хлоридных комплексов платины и золота при явном преобладании первых: PtF /PtCl = 7–17, AuF/AuCl = 11–82. В

табл. 8 показано высокое содержание фтора (до 34.66 мас. %) в микросфероиде Au-Ag состава. В этой связи по составу сосуществующих F-содержащих биотитов и апатитов из даек лампрофиров уссурийской серии (табл. 16) был выполнен расчет фугитивности фтора. Анионный изоморфизм с участием фтора в апатитах и биотитах позволил разработать апатитовый и биотитовый геотермометры (Zhu, Sverjensky, 1992). Расчеты по последней их версии определяют условия кристаллизации двух пар этих минералов как 793 и 727°C при $P_{\text{общ}} = 1$ кбар. Этим условиям отвечает концентрация фтора во флюиде $-2.472 < \lg m_{\text{HF}} < -2.12$ и $-2.19 < \lg m_{\text{HF}} < -1.935$, рассчитанная по биотитовому и апатитовому геофториметрам (Аксюк, 2002) соответственно. Полученные значения примерно на порядок ниже концентрации HF, приводимой в литературе для грейзеновых месторождений в гранитоидах, но близки к таковым в магматитах известково-щелочной серии медно-молибденовых месторождений типа Аксуг в Туве и Санта-Рита в США (Аксюк, 2002).

Фтор в графитизированных комплексах уссурийской серии пород присутствует не только в петрогенных, но и в рудных парагенезисах. В рудных более низкотемпературных ассоциациях митрофановской свиты вместо фтора фиксируются тяжелые галогены – хлор, бром, иод. Фрактальный характер агрегатов серебра и их состав отражают участие летучих в газотранспорте БМ.

Таблица 13. Благородные металлы в породах Тургеневского месторождения (г/т)

Обр	Au	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Os	Ag	Порода
MT/1a	0.021 0.709	0.039 н/обн	0.047 0.025	0.005 н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн 0.893	Гранитогнейс с графитом
MT/2a	0.11 0.636	0.026 н/обн	0.014 0.035	0.004 н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн 1.384	
MT/13	0.025 1.43	0.025 0.021	н/обн 0.08	н/обн	н/обн 0.076	н/обн 0.02	н/обн 0.019	н/обн 4.41	Амфиболит
MT/16	0.27 1.892	0.116 0.02	0.274 0.16	0.003 0.011	н/обн	н/обн 0.004	н/обн 0.011	н/обн 0.502	Графит-серицит-кварцевые сланцы
MT/40	0.23 6.73	0.038 0.011	0.048 0.042	0.005 н/обн	н/обн 0.012	н/обн 0.006	н/обн 0.013	н/обн 0.15	
MT/29	0.26 1.61	0.045 0.020	0.149 0.096	0.007 н/обн	н/обн 0.045	н/обн 0.019	н/обн 0.029	н/обн 0.024	Лампрофир с графитом
MT/31	0.022 1.90	0.014 0.024	0.012 0.59	0.006 н/обн	0.007 0.038	н/обн 0.011	н/обн 0.016	н/обн 2.07	
MT/34	0.23 2.012	0.057 0.023	0.92 0.104	0.46 н/обн	н/обн 0.045	н/обн 0.009	н/обн 0.017	н/обн 0.12	
MT/34a	0.30 2.23	0.093 0.020	0.043 0.090	н/обн	н/обн 0.035	н/обн 0.015	н/обн 0.017	н/обн 0.27	
MT/80	0.246 0.04	0.017 н/обн	0.051 0.429	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн 1.111	Скарн
MT/107	0.24 0.076	н/обн 0.036	0.031 0.223	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн 3.46	Графитизированный мрамор
MT/108	0.130 1.01	0.094 0.029	0.052 0.28	0.005 н/обн	0.007 н/обн	н/обн	н/обн	н/обн 0.97	Графит-кварцевая жила

Примечание. Анализ выполнен комплексным методом, включая предварительное фторидное окисление и атомно-эмиссионную спектроскопию (АЭС): в верхней строке ячейки – анализ хлоридного раствора после однократного фторидного окисления; в нижней строке ячейки – АЭС-анализ предварительно сульфурезированного твердого нерастворимого остатка (Митькин и др., 2009).

В графитистых сланцах митрофановской свиты присутствуют микровключения иридия с примесью иттрия, гадолиния, диспрозия, галогенов (фтора, хлора, брома), углерода и кислорода. Бром в глобулах серебра (до 10.64 мас. %) описан в графитистых сланцах максютовского комплекса на Южном Урале (Шумилова и др., 2007), а также в черных сланцах месторождения Дегдекан Магаданской обл. (Ханчук и др., 2011).

Присутствие брома свойственно, таким образом, наиболее низкотемпературным парагенезисам серебра, тогда как фтор фиксирует более высокотемпературную стадию кристаллизации БМ (ЭПГ и золота) из рудоносных углеродсодержащих флюидов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В графитизированных метаморфических комплексах Ханкайского террейна отсутствуют признаки, обычные для черносланцевых формаций: стратиформный характер оруденения, постоянная ассоциация с углеродсодержащими первично-осадочными породами и тесная связь с суль-

фидной минерализацией (Дистлер и др., 1996). О несомненной связи процессов графитизации и БМ-минерализации свидетельствуют рассмотренные особенности графитизированных пород и условия нахождения в них БМ. Развитие процессов графитизации на большой площади в северной части Ханкайского террейна прослеживается между деревнями Глазовка и Рождественка. Полосы интенсивной графитизации простираются субмеридионально и совпадают с сериями глубинных дислокаций, сопровождаемых дизъюнктивами более высоких порядков. Это предполагает участие в процессах графитизации глубинного источника углерода. Однородный изотопный состав углерода метаморфитов амфиболитовой фации ($\delta^{13}\text{C} = -8.6\text{‰}$), описанный выше, свидетельствует о возможном поступлении углерода в составе газовой-флюидных потоков из корово-мантийного источника. Многометальность метаморфитов (Zr, Sr, Ga, La, Ba, Rb, Ta, Nb, W, U, Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Ti, Ni, V, Cr, Cu, Co и др.), геохимически разнотипный набор элементов, свойственные Ханкайскому террейну, предполагают сочетание мантийных и коровых источников ве-

Таблица 14. Благородные металлы в пробах, фракционированных на растворимую силикатную часть и графит (г/т)

№	Au*	графит			ΣAu	C, %	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	Плагинейс с графитом
02/4	0.61	4.18	2.39	1.23	4.79	6.3	Гранитогнейс
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

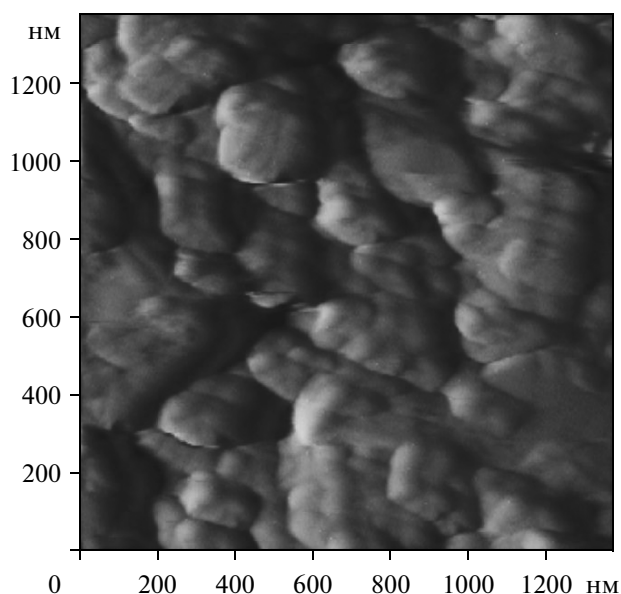
Примечание. Au* — золото в первичном растворе после обработки проб в царской водке, Au, Pt и Pd в графитовом остатке определены после разложения и окисления графита в HF и HClO₄. Анализы выполнены на атомном абсорбере АА-6200 в ДВГИ ДВО РАН.

щества. В частности, повышенное содержание ЭПГ, Ti, V, Ni, Cr, Cu характеризует комплексы пород коллизионных зон, где флюидный поток захватывает материал как нижних этажей земной коры, так и верхней мантии. Влияние глубинного магматического очага подчеркивает внедрение даек габбро-диоритовых лампрофиров, диабазов и объясняет привнос глубинными флюидами Ti, V, Ni, Cr, Cu и ЭПГ.

Большинство исследователей полагают, что углерод поступает в составе газовой фазы глубинных эманаций (Рябчиков, Новгородова, 1981; Жмодик и др., 2004). По мере подъема высокотемпературных углеродсодержащих флюидов охлаждение и окисление их стимулируют кристаллизацию графита по схеме $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$ (Марашев, 1999). Окисление углеводородов, в свою

очередь, поглощает кислород, определяя высокий восстановительный потенциал, что объясняет обилие в графите самородных металлов и интерметаллидов, свойственное породам Ханкайского террейна и других регионов (Летников и др., 2001). Об эндогенном источнике углерода свидетельствуют и глобулярные микроструктуры графита (фиг. 8), возникающие в процессе конденсации углеродистых газов при переходе из газообразного состояния в твердое. Одним из аргументов в пользу газоконденсатной гипотезы служит также формирование сфероидов и глобулей самородного золота, серебра и других элементов путем заполнения протогазовых включений в углеродистой матрице (Плюснина и др., 2009). О кристаллизации БМ из газоконденсата говорят: дискретное распределение зерен БМ в породе, отсутствие их сростков, неправильная форма выделений, их микро- и наноразмеры, композиционная неоднородность. Следует заметить, что графит, включенный в золотину, и углеродистая пленка на сфероидах золота (табл. 7, 8) отвечают составу углеродистой частицы из пепла исландского вулкана (ат. %): C — 83.09, O — 16.04, Na — 0.35, Al — 0.19, Si — 0.61, P — 0.42, Cl — 0.08, Ca — 0.06 (Батуринов и др., 2012).

Ведущей формой миграции при переносе металлов восстановленными флюидами обычно считают хлоридные комплексы (Главатских, Трубкин, 2000). В то же время, присутствие в продуктах кристаллизации карбидов железа, кремния, вольфрама, ряда других соединений углерода не исключает участия в переносе рудных компонентов элементоорганических соединений (Буслаева, Новгородова, 1989). В высокотемпературном флюиде вулкана Кудрявый (о-в Итуруп), наряду с водой, CO₂, H₂S, присутствуют CH₄, H₂, HCl и HF (Юдовская и др., 2003). В сублиматах этого флюида установлено множество частиц самородных меди, серебра, золота и их интерметаллидов разного размера. Золото отмечено во всех наиболее высокотемпературных зонах кристаллизации (вплоть до 800°C в центральной части кратера). Установлена наноразмерная неоднородность в составе и строении золотосодержащих агрегатов, что харак-



Фиг. 8. Глобулярная микроструктура графита в углеродистом метасоматите (снято на сканирующем атомно-силовом микроскопе серии Silver в Институте химии ДВО РАН).

Таблица 15. Редкие и рассеянные элементы в породах уссурийской и митрофановской свит (г/т)

Проба	02/1	02/3	03/3	04/8	04/17	04/40	04/85	04/101
Be	1.28	3.57	0.99	2.23	1.78	2.26	0.66	6.30
Sc	2.00	2.4	30.7	28.5	11.7	22.6	1.00	12.8
V	14.70	4.20	170.8	196.9	132.0	351.9	9.39	91.03
Cr	7.65	6.85	102.2	136.3	36.25	78.34	25.90	430.1
Co	0.81	2.25	22.77	13.90	2.59	0.89	1.45	8.98
Ni	3.85	7.16	39.67	73.68	9.88	4.15	8.97	37.51
Cu	3.62	16.60	5.74	12.61	23.47	58.89	28.64	20.99
Zn	20.6	36.3	235.0	124.4	6.00	4.9	2.3	238.1
Ga	9.97	16.45	26.79	31.19	11.59	20.51	1.77	29.18
Rb	286.9	287.7	240.1	284.3	70.47	119.1	5.01	448.6
Sr	249.3	130.2	240.3	520.0	51.74	44.23	3520	303.3
Y	3.04	22.88	44.29	25.66	38.52	79.57	5.80	49.59
Zr	49.2	49.03	229.5	246.8	91.6	207.6	3.75	205.2
Nb	1.79	3.24	12.85	15.95	9.41	20.31	0.56	20.33
Mo	0.14	0.29	0.36	0.35	5.99	39.40	0.29	0.55
Cd	0.05	0.06	0.33	0.25	0.12	0.24	0.14	0.35
Sn	1.10	2.56	2.52	3.22	0.87	2.35	1.74	5.31
Cs	5.38	8.41	5.04	7.68	1.97	3.59	0.12	19.69
Ba	1276	313	942.4	814.0	3733	5534	69.00	940.0
La	22.40	22.81	41.80	47.08	19.02	54.87	4.95	47.81
Ce	42.02	45.15	92.63	101.5	27.71	86.83	9.33	105.2
Pr	4.63	5.70	11.15	12.17	3.73	13.65	1.17	12.26
Nd	16.15	20.18	45.60	48.64	12.15	53.78	4.43	45.05
Sm	2.87	4.92	9.00	8.65	2.54	12.17	1.06	10.48
Eu	1.49	0.79	1.99	1.46	0.61	2.47	0.54	1.27
Gd	2.07	4.68	9.24	6.78	4.42	12.79	0.84	10.51
Tb	0.17	0.80	1.27	0.90	0.80	1.93	0.13	1.62
Dy	0.57	4.49	9.22	5.21	5.83	12.06	0.75	9.81
Ho	0.12	0.89	1.80	1.08	1.33	2.78	0.18	1.69
Er	0.20	2.18	4.73	3.16	4.05	7.98	0.51	4.41
Tm	0.03	0.33	0.69	0.52	0.57	1.23	0.08	0.64
Yb	0.19	2.12	5.00	3.96	3.79	8.33	0.47	3.84
Lu	0.03	0.29	0.77	0.59	0.54	1.22	0.07	0.53
Hf	1.34	1.95	6.75	7.25	2.54	5.43	0.09	6.17
Ta	0.20	0.95	0.81	0.94	0.62	1.24	0.04	2.15
W	0.87	5.28	0.53	1.40	0.95	2.20	2.20	4.69
Pb	48.45	66.32	34.38	27.12	17.48	10.96	6.37	93.57
Th	8.39	25.80	12.96	14.16	8.36	12.07	0.77	39.47
U	0.57	8.09	2.92	2.29	7.72	8.71	0.48	13.80

Примечание. 02/1, 02/3 – гранитогнейсы; 03/3 – кристаллический сланец; 04/8 – амфиболит; 04/17, 04/40 – графит-серицит-кварцевые сланцы; 04/85 – скарн; 04/101 – лампрофир. Анализы выполнены в Аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН методом ICP-MS.

Таблица 16. Состав апатитов и биотитов, сосуществующих в лампрофире (обр. 04-31, микрозонд, ат. %)

Элементы	Биотит ₁	Биотит ₂	Апатит ₁	Апатит ₂
Si	16.27	15.11	0.13	0.12
Al	6.71	6.40	—	—
Mg	7.54	8.66	—	—
Fe	5.42	4.78	—	—
P	—	—	15.01	14.09
K	3.74	4.58	—	—
Ca	0.17	0.17	24.53	23.00
Ti	0.88	1.21	—	—
O	58.29	58.43	55.87	58.61
Cl	0.11	0.08	0.11	0.10
F	0.60	0.37	4.21	3.99
Σ	99.73	99.79	99.86	99.91

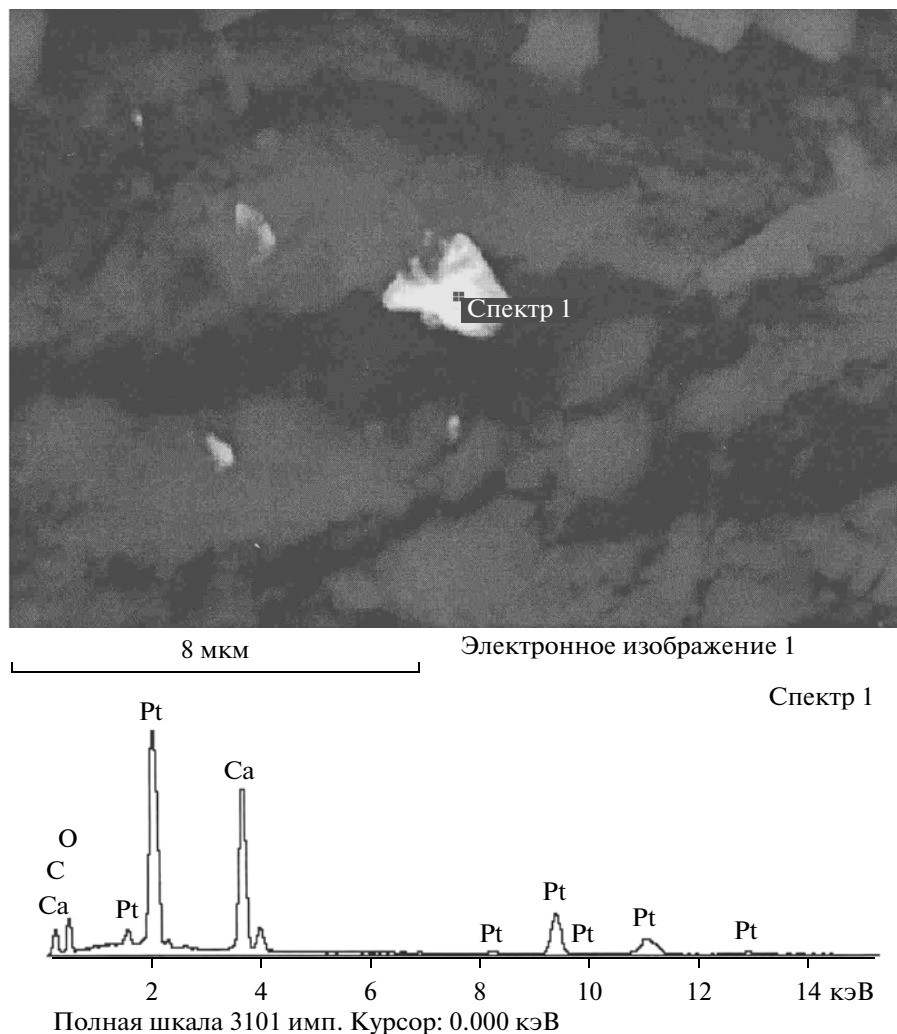
терно и для выделений БМ в породах Ханкайского террейна. Наноразмерность фазообразования из высокотемпературного флюида допускает, в отличие от равновесной кристаллизации из гидротермальных растворов, сосуществование неравновесных форм в металлическом и окисленном состояниях. Одним из этапов конденсации газовой-дисперсной фазы служит состояние фрактального кластера — промежуточное в условиях межфазовых переходов (Смирнов, 1991).

Известна потенциальная возможность химической связи с углеродом практически всех элементов (Конеев, 2008). Металлы в форме летучих соединений с карбонильными или другими углеводородными радикалами могут переноситься сложными метастабильными соединениями типа $(Cl_3Si)_2Fe(CO)_4$ (Слободской, 1981). Перекристаллизация подобных протофаз начинается их диспропорционированием и завершается очищением от элементов-примесей. Отмеченная выше неоднородность состава БМ в пределах единого сложного агрегата кластерной сборки может быть следствием газоконденсатной кристаллизации. В условиях быстрого охлаждения и появления многочисленных центров нуклеации формируются различные минеральные фазы с примесью литофильных элементов, галогенов, атомарного углерода и карбонильных групп CO. Подобная комбинация элементов свойственна углеродсодержащим системам, в которых кристаллизация твердых фаз включает предварительную стадию формирования металлорганических комплексов. Так, например, сложные платиноорганические соединения, описанные в сублиматах газовых флюидов вулкана Кудрявого, имеют состав $PtCl_2[P(C_4H_9)_3]_2$ по данным (Дистлер и др., 2008). Здесь же, наряду с платиноорганическими, описаны аналоги с Se и Re. По данным этих авторов, наибольшая концентрация Cl-ионов свойственна газам более высокой температуры. Ее уменьшение снижает эту

концентрацию, что сопровождается ростом содержания F⁻ и Br⁻ в продуктах. В описываемых графитистых сланцах Ханкайского массива есть F, I, Br и карбонильные комплексы CO, что говорит о более низкой температуре и другом редокс-потенциале среды в сравнении с вулканом Кудрявым. Учитывая состав выделений БМ, можно считать, что транспорт их осуществлялся в виде комплексов с углеродом (карбонилов, галогенкарбонилов и т. п.), устойчивых до 400–500°C (Плюснина и др., 2004). Дальнейшее снижение температуры в окислительной среде дестабилизирует сложные комплексы, которые, разлагаясь, высаживают самородные металлы, интерметаллиды и карбонаты. Зерно самородной платины на микрокристалле карбоната, обнаруженное в лампрофירהх Ружинского карьера (фиг. 9), служит примером существования и распада платиноуглеродных комплексов в описываемых породах при окислении.

Неоднородность состава пород, богатых углеродом, выражается в обогащении одних элементов структур микрочастицами самородных металлов и интерметаллидов, других — углеродистым веществом, нередко играющим роль матрицы для первых. Эта особенность есть следствие эволюции неравновесного состояния в сложной самоорганизующейся системе (Филимонова, Трубкин, 2001). Такого рода неравновесность обусловлена переохлаждением и декомпрессией флюида по мере подъема его по зонам трещин, что меняет растворимость металлов и устойчивость сложных металлорганических соединений. Деструкция элементорганических соединений высвобождает, кроме того, летучие компоненты и металлические кластеры с последующей агрегацией и укрупнением последних. Подобный процесс самоорганизации системы сопровождается кристаллизацией более устойчивых, очищенных от примесей фаз с изначально “запрещенным” сочетанием компонентов. Необычные сложные составы, не отвечающие известным минеральным формам, встречены и описаны в черносланцевых породах Бурейнского массива (Ханчук и др., 2009).

Ведущая роль углерода и галогенов в отсутствие заметного участия серы в газовом транспорте металлов служит отличительной чертой рудообразования в комплексе пород Ханкайского террейна. В ходе экспериментов было установлено, что УВ, как потенциал задающая субстанция, обладает более высокой буферной емкостью, чем минеральные ассоциации гематит-магнетитовая и пирит-пирротин-магнетитовая (Плюснина, Кузьмина, 1999). Это следствие трансформации УВ при нагревании с выделением целого ряда газовых составляющих: CH₄, CO, CO₂, O₂, H₂ и т.п. Роль углерода, как потенциал задающего компонента, согласуется с результатами расчетного моделирования взаимодействия в системах гранитоиды — вода (Рыженко и др., 1996). Этими автора-



Фиг. 9. Нанокристалл платины на кальците (СЭМ EVO-50-XVP).

ми показано, что даже фоновое содержание углерода в гранитоидах определяет редокс-потенциал системы. Наряду с кристаллосланцами основного состава разрез уссурийской серии включает интенсивно графитизированные гранитоиднейсы, скарны и мрамора. Однако, независимо от состава протолитов, окислительно-восстановительный режим определяет реакция эндогенной графитизации по схеме $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Черные графит-серицит-кварцевые сланцы митрофановской свиты, вскрытые эрозией на крыльях метаморфического купола, характеризует изотопно-облегченный углерод ($-19.3 >^{13}\text{C} > -26.6 \text{‰}$) биогенного происхождения (Галимов и др., 2000). Таким образом, источником углерода в подобных сложных комплексах пород могут выступать как глубинные восстановленные флюиды, так и метасадочные черные сланцы. В нашем случае доминирующую роль эндогенной углеродизации под действием восстановленных глубинных флюидов подтверждает однородный утяжеленный изотоп-

ный состав углерода графитизированных разностей пород амфиболитовой фации. Это позволяет считать роль флюидного источника и углерода, и благородных металлов ведущей. Проблемы эндогенной углеродизации горных пород и переноса металлов восстановленными углеродсодержащими флюидами активно обсуждаются в литературе (Иванкин, Назарова, 2001; Летников, 2001; и др.). Так, в зоне Чернорудско-Баракчинского глубинного разлома (Западное Прибайкалье) графитизирована метаморфическая толща, состоящая из вулканитов основного состава, мраморов, кварцитов, плагиогнейсов и продуктов гранитизации (Данилова и др., 2006), что аналогично описываемой выше уссурийской серии пород. Все это подтверждает существование мощных потоков высокоуглеродистых металлоносных флюидов, циркулирующих по тектонически ослабленным зонам глубокого заложения.

Аномально высокие, в сравнении с кларком, содержания золота и ЭПГ свойственны всем ли-

тологическим разностям пород уссурийской и митрофановской свит, что может быть следствием региональной углеродизации в ходе тектономагматической активизации Ханкайского террейна. Сопряженность участков графитизации и дислокаций фиксирует зоны тектономагматической активизации. Тотальная графитизация разных по составу пород позволяет считать ее синхронной региональному метаморфизму на рубеже кембрия и ордовика. В рудовмещающем комплексе пород есть признаки, свойственные месторождениям БМ в зонах мантийно-корового диапиризма. К их числу относятся: приуроченность к горст-антиклинориям, значительный масштаб проявлений графита и БМ, инъекции разнообразных гранитоидов и лампрофиров, сосуществование в породах геохимически разнотипных элементов. Все это характеризует флюидно-магматический тип месторождений (Иванкин, Назарова, 2001; Винокуров и др., 1997). Специфика эндогенного оруденения состоит в том, что основная масса БМ рассеяна в большом объеме графитизированных пород. Для оруденения характерна тонкая дисперсность выделений и неравномерное распределение на площади развития метаморфических пород Ханкайского террейна.

ВЫВОДЫ

Установлена повышенная концентрация благородных металлов на участках пород, испытывавших региональную графитизацию.

Впервые с помощью изотопного, рентгеновского, термического анализов и рамановской спектроскопии выделены две разновидности графита: а — флюидогенный графит, образованный при газовой конденсации глубинного восстановленного флюида; б — продукт метаморфической перекристаллизации углеродсодержащих терригенных протолитов.

Дисперсность микро- и наноразмерных обособлений платины и золота, неоднородность состава БМ в зернах, присутствие них углерода, кислорода и галогенов позволяют сделать вывод о газоконденсатной кристаллизации БМ из восстановленных углеродсодержащих флюидов.

Наличие фтора и хлора в составе минеральных фаз ЭПГ и золота, а в интерметаллидах Au-Ag — хлора, иода и брома свидетельствует о снижении температуры рудоносных флюидов при циркуляции в породах амфиболитовой и зеленосланцевой фаций.

Поведение Pt и Au в рудах говорит о полигенности и полихронности платино-золоторудной минерализации, сопряженной с многоактной графитизацией, региональным метаморфизмом и скарированием.

Благороднометальное оруденение имеет три различных источника металлов: эндогенный,

флюидно-магматический (связанный с функционированием мантийно-коровых очагов), экзогенный (осадочно-хемогенный при формировании графит-серицит-кварцевых сланцев митрофановской свиты) и метаморфогенный (при переносе БМ из вмещающих пород в ходе регионального метаморфизма и гранитизации).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны д.х.н. В.Н. Митькину (Ин-т неорганической химии СО РАН) за анализы благородных металлов в наших пробах с применением методов фторокислительного разложения. Рамановская спектроскопия, рентгенофазовый и термогравиметрический анализы графита выполнены сотрудниками Института геологии Коми НЦ УРО РАН С.И. Исаенко, Г.А. Модяновой и Б.А. Макеевым, за что авторы выражают им глубокую благодарность. В процессе работы были использованы образцы, отобранные сотрудниками ДВГИ ДВО РАН, Е.И. Медведевым, В.П. Молчановым, М.А. Мишкиным и З.Г. Бадреддиновым, за что авторы их искренне благодарят.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Президиума ДВО РАН (проекты 12-2-08-017 и 12-1-0-ОНЗ-03) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11 05 00848а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аксюк А.М.* Экспериментально обоснованные геофториметры и режим фтора в гранитных флюидах // Петрология. 2002. Т. 10. № 6. С. 630–644.
- Батулин Г.Н., Зайцева Л.В., Маневич Т.М.* Геохимия вулканических пеплов Исландского и Камчатского вулканов // Докл. РАН. 2012. Т. 443. № 3. С. 342–346.
- Буслаева Е.Ю., Новгородова М.И.* Элементоорганические соединения в проблеме миграции рудного вещества. М.: Наука, 1989.
- Буслаева Е.Ю., Новгородова М.И.* Элементоорганические соединения в эндогенных рудах. М.: Недра, 1992.
- Винокуров С.Ф., Новиков Ю.Н., Усатов А.В.* Фуллерены в геохимии эндогенных процессов // Геохимия. 1997. № 9. С. 937–944.
- Галимов Э.М., Миронов А.Г., Жмодик С.М.* Природа углеродизации высокоуглеродистых пород Восточного Саяна // Геохимия. 2000. № 4. С. 355–360.
- Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России. Владивосток: Дальнаука. 2006. Т. 1.
- Геология СССР. Приморский край. Т. 32. Ч. 1. М.: Недра. 1970.
- Главатских С.Ф., Трубкин Н.В.* Первые находки самородных вольфрама и серебра в продуктах эксгаляции большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка) // Докл. РАН. 2000. Т. 273. № 4. С. 523–526.
- Данилова Ю.В., Шумилова Т.Г., Данилов Б.С.* О формах концентрирования рудных элементов в высокоуглеродистых метасоматитах // Докл. РАН. 2006. Т. 410. № 6. С. 795–798.

- Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л., Немеров В.К. и др.* Формы нахождения металлов платиновой группы и их генезис в золоторудном месторождении Сухой Лог // Геол. руд. месторождений. 1996. Т. 38. № 6. С. 467–484.
- Дистлер В.В., Диков Ю.П., Юдовская М.А. и др.* Платино-фосфор-углеводородные комплексы в вулканических флюидах – первая находка в земной обстановке // Докл. РАН. 2008. Т. 420. № 2. С. 217–220.
- Жмодик С.М., Миронов А.Г., Агафонов Л.В. и др.* Углеродизация гипербазитов Восточного Саяна и золотопалладий-платиновая минерализация // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 2. С. 228–243.
- Иванкин П.Ф., Назарова Н.И.* Глубинная флюидизация земной коры и ее роль в петрогенезисе, соле- и нефтеобразовании. М.: ЦНИГРИ, 2001.
- Конева Р.И.* Естественные нанотехнологии: наногеохимия и наноминералогия процессов рудообразования // Наногеохимия золота. Владивосток: Дальнаука, 2008. С. 42–47.
- Курский А.Н.* Выбор методов аналитического определения металлов платиновой группы в породах и рудах при решении геологических задач // Платина России. М.: ЗАО “Геоинформмарк”, 1999. Т. 4. С. 246–263.
- Лаверов Н.П., Прокофьев В.Ю., Дистлер В.В.* Новые данные об условиях рудоотложения и составе рудообразующих флюидов золото-платинового месторождения Сухой Лог // Докл. РАН. 2000. Т. 371. № 1. С. 88–92.
- Летников Ф.А.* Сверхглубинные флюидные системы Земли и проблемы рудогенеза // Геол. руд. месторождений. 2001. Т. 43. № 4. С. 291–307.
- Маракушев А.А.* Черносланцевые формации как показатель катастрофического развития Земли // Платина России. М.: ЗАО “Геоинформмарк”, 1999. Т. 4. С. 206–214.
- 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. 2009. Т. 424. № 3. С. 380–384.
- Мишкин М.А., Ханчук А.И., Журавлев Д.З. и др.* Первые данные о Sm-Nd систематике метаморфических пород Ханкайского массива // Докл. РАН. 2000. Т. 374. С. 813–815.
- Назаренко Л.Ф., Бажанов В.А.* Геология Приморского края. Владивосток: ДВО АН СССР, 1986.
- Парфенов Л.М., Берзин Н.А., Ханчук А.И. и др.* Модель формирования орогенных поясов Центральной и северо-восточной Азии // Тихоокеанская геология. 2003. Т. 22. № 6. С. 7–41.
- Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В.* Экспериментальное изучение концентрирования платины битумоидами при 20–400°C, 1 кбар. // Геохимия. 1999. № 5. С. 506–515.
- Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Авченко О.В.* Экспериментальное моделирование сорбции золота на углеродистое вещество при 20–500°C, 1 кбар // Геохимия. 2004. № 8. С. 864–873.
- Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Сафронов П.П.* Трансформация битумоиды – графит по экспериментальным данным // Докл. РАН. 2009. Т. 425. № 1. С. 94–97.
- Рыженко Б.Н., Барсуков В.Л., Князев С.Н.* Химические характеристики системы порода – вода.1. Система гранитоиды/вода // Геохимия. 1996. № 5. С. 436–454.
- Рябчиков И.Д., Новгородова М.И.* Восстановленные флюиды в гидротермальном рудообразовании // Докл. РАН. 1981. Т. 258. № 6. С. 1453–1456.
- Сихарулидзе Г.Г.* Ионный источник с полым катодом для элементного анализа твердых тел // Масс-спектрометрия. 2004. Т. 1. № 1. С. 21–30.
- Слободской Р.М.* Элементоорганические соединения в магматогенных и рудообразующих процессах. Новосибирск: Наука. 1981.
- Смирнов Б.М.* Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991.
- Солоненко В.П.* Геология месторождений графита Восточной Сибири и Дальнего Востока. М.: Изд-во геол. литер., 1951.
- Ханчук А.И.* Палеогеодинамический анализ формирования рудных месторождений Дальнего Востока России // Рудные месторождения континентальных окраин. Владивосток: Дальнаука, 2000. С. 5–35.
- Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. и др.* Благородные металлы в высокоуглеродистых породах Ханкайского террейна, Приморье // Тихоокеанская геология. 2007. Т. 26. № 1. С. 70–80.
- Ханчук А.И., Бердников Н.В., Черепанов А.А. и др.* Первые находки видимых платиноидов в черносланцевых породах Бурейнского массива (Хабаровский край и Еврейская АО) // Докл. РАН. 2009. Т. 424. № 5. С. 672–675.
- Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. и др.* Углеродизация и геохимическая специализация графитоносных пород северной части Ханкайского террейна, Приморье // Геохимия. 2010. № 2. С. 115–125.
- Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Никитенко Е.М. и др.* Распределение благородных металлов в черных сланцах золоторудного месторождения Дегдекан (Северо-Восток России) // Тихоокеанская геология. 2011. Т. 30. № 2. С. 3–11.
- Филимонова Л.Г., Трубкин Н.В.* Металлоносные микровключения из риолитов как продукты самоорганизации послемагматических аэрозолей // Запис. ВМО. 2001. Ч. СXXX. № 3. С. 1–15.
- Фор Г.* Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. (Faure G. Principles of Isotope Geology, 2nd Edn. John Wiley & Sons, New York, 1986.)
- Шумилова Т.Г., Юшкин Н.П., Пушкарев Е.В.* Серебряные сфероиды в графитоносных породах Максютковского комплекса, Южный Урал // Докл. РАН. 2007. Т. 417. № 5. С. 682–864.
- Юдовская М.А., Дистлер В.В., Чаплыгин И.В. и др.* Формы нахождения золота в продуктах кристаллизации современных высокотемпературных газовых флюидов вулкана Кудрявый, Курильские острова // Докл. РАН. 2003. Т. 391. № 4. С. 535–539.
- Chui L.L.* The distribution of gold and platinum in bituminous coal // Econ. Geol. 1982. V. 77. P. 1592–1603.
- Kucha H.* Platinum-group metals in the Zechstein copper deposits, Poland // Econ. Geol. 1982. V. 77. P. 1578–1591.
- Naidu A.S., Scalan R.S., Feder N.M.* Stable organic carbon isotopes in sediments of the North Bering-South Chukchi Seas, Alaskan Soviet Arctic shelf // Continent. Shelf Res. 1993. V. 13. P. 669–691.
- Zhu C., Sverjensky D.A.* F, Cl, OH partitioning between biotite and apatite // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. P. 3435–3467.