

Научная статья

УДК 553.061.11+553.086+553.2

DOI: 10.37102/0869-7698_2023_231_05_4

EDN: PУММММ

Углеродистое вещество в рудно-россыпных системах с благороднометалльной минерализацией

П.П. Сафронов✉, И.В. Кузнецова, С.О. Максимов

Петр Петрович Сафронов

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия
psafronov@mail.ru
<http://orcid.org/0009-0001-2034-0833>

Инна Владимировна Кузнецова

кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник
Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия
kuzia67@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0002-6963-5237>

Сергей Олегович Максимов

кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия
hangar7@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0001-7705-8524>

Аннотация. Приводятся результаты оригинальных исследований элементного состава углеродистого вещества (УВ), морфологии его выделений и взаимоотношений с минералами благородных металлов. Установлено, что элементный состав УВ в разных рудно-россыпных объектах варьирует от простого, двух-, трехэлементного в эндогенных месторождениях и рудопроявлениях до многоэлементного в корах выветривания, техногенных россыпях и рудных железомарганцевых корках, что может являться типоморфным признаком при реконструкции генезиса той или иной минеральной системы. Выделения УВ в основном относятся к битумоидному углеродистому веществу. Встречены разные типы углеродистого вещества, со специфической морфологией, различным элементным составом и атомарно-кристаллическим сродством к благородным металлам. Основные морфологические формы выделений УВ в матрице: ксеноморфная и изометрическая, также присутствуют прожилковая, пластинчатая, пленочная, проволоковидная, ракушечная, шаровидная, нанодисперсная (кластерная) и другие формы. Установлены пространственные взаимоотношения выделений УВ с благородными металлами и ассоциирующими с ними породами и минералами. Они заключаются в следующем: выделения УВ в основном сосредоточены в интерстициях и кавернах минеральной матрицы,

в межзерновых пространствах, во внутрикристаллических пустотах рудного кварца, а также могут содержаться в кристаллической структуре благородного металла и в рассеянном нанодисперсном состоянии в породах, находящихся в сростаниях с золотом. Нередко УВ встречаются в виде обособлений или примазок на поверхности золотин.

Ключевые слова: углеродистое вещество, самородные металлы, благороднометалльная минерализация, реакции диспропорционирования

Для цитирования: Сафронов П.П., Кузнецова И.В., Максимов С.О. Углеродистое вещество в рудно-россыпных системах с благороднометалльной минерализацией // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 5. С. 52–81. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_231_05_4.

Благодарности. Авторы выражают признательность Л.И. Рогулиной, И.Ю. Чекрыжову и Н.С. Остапенко за ряд образцов, предоставленных для исследования, а также считают своим долгом сообщить, что часть образцов была предоставлена академиком В.Г. Моисеенко.

Original article

The carbonaceous matter in ore-placer systems with noble metal mineralization

P.P. Safronov, I.V. Kuznetsova, S.O. Maksimov

Petr P. Safronov

Candidate of Sciences in Physics and Mathematics, Senior Researcher
Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok, Russia
psafronov@mail.ru
<http://orcid.org/0009-0001-2034-0833>

Inna V. Kuznetsova

Candidate of Sciences in Geology and Mineralogy, Senior Researcher
Institute of Geology and Nature Management FEB RAS, Blagoveshchensk, Russia
kuzia67@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0002-6963-5237>

Sergey O. Maksimov

Candidate of Sciences in Geology and Mineralogy, Senior Researcher
Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok, Russia
hangar7@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0001-7705-8524>

Abstract. The article presents the results of original studies of the elemental composition of carbonaceous matter (CM), the morphology of its secretions and the relationship with precious metal minerals. It has been established that the elemental composition of hydrocarbons in different ore-placer objects varies from simple, two-three-element in endogenous deposits and ore occurrences, to multi-element in weathering crusts, technogenic placers and ore ferromanganese crusts, which may be a typomorphic feature in the reconstruction of the genesis of a particular mineral system. CM emissions mainly relate to bituminous carbonaceous matter. Different types of carbonaceous matter with specific morphology, different elemental composition and

atomic-crystalline affinity for noble metals were encountered. The main morphological forms of CM secretions in the matrix are xenomorphic and isometric, veined, lamellar, film, wire-shaped, shell-shaped, spherical, nanodispersed (cluster) and other forms are also present. Spatial relationships of CM emissions with noble metals and associated rocks and minerals have been established. They are as follows: CM emissions are mainly concentrated in interstices and cavities of the mineral matrix, in intergranular spaces, in intracrystalline voids of ore quartz, and can also be contained in the crystal structure of the noble metal and in a dispersed nanodispersed state in rocks that are in coalescence with gold. It is not uncommon for CM to occur in the form of separations or primers on the surface of gold pieces.

Keywords: carbonaceous matter, native metals, noble metal mineralization, disproportionation reactions

For citation: Safronov P.P., Kuznetsova I.V., Maksimov S.O. The carbonaceous matter in ore-placer systems with noble metal mineralization. *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(5):52-81. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_231_05_4.

Acknowledgements. The authors are grateful to L.I. Rogulina, I.Yu. Chekryzhov and N.S. Ostapenko for a number of samples provided for research, and also consider it their duty to report that some of the samples were provided by Academician V.G. Moiseenko.

Введение

Парагенетическая связь углеродистого вещества (УВ) и благородных металлов, особенно самородного золота, прослеживается на многих месторождениях России и мира, таких как Олимпиада, Нежданинское, Наталкинское, Сухой Лог, Майское, Советское и другие в России, Мурунтау, Кокпатас, Зармитан, Даугызтау, Амантайтау в Узбекистане, Бакырчик в Казахстане, Чоре в Таджикистане, Кумтор в Киргизии, Бендиго, Олимпик Дэм в Австралии, ряд месторождений карлинского типа в США, Витватерсранд в Африке и др. [1–7 и др.].

Углеродистые вещества – термин собирательный. Это широкий класс самородных образований углерода и соединений углерода с водородом [2]. Нас интересуют прежде всего углеродистые вещества, находящиеся в твердом состоянии и распространенные в составе пород, руд и минералов. Основные минералы, составляющие УВ, – антраксолит (сильнокарбонизованные неплавящиеся твердые битумоиды) [2], шунгит (аморфная разность), графит (скрытокристаллическая разность) [8], угли – каменный и бурый, а также элементный углерод, находящийся в матрице в рассеянном состоянии. Углеродистые вещества могут содержать примеси различных химических элементов – Si, Al, Fe, Mg, Ca, P, Cu и других, как правило, в форме оксидов, а также воду, газы. Главный элемент углерод может быть как органического, так и неорганического, возможно, глубинного происхождения.

М.А. Меретуковым [2] дан детальный анализ роли углерода в формировании таких месторождений, как Витватерсранд, месторождений карлинского типа в Америке и ряда месторождений в других регионах мира, а также анализируются физико-химические свойства этого элемента. Кроме того, в работах [1, 2, 7] рассмотрена роль различных химических компонентов в составе УВ при отложении золота в золоторудных месторождениях.

При проведении многолетних исследований методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа минеральных образований из различных металлоносных объектов с благороднометалльной минерализацией

(рудных месторождений и проявлений, кор выветривания, техногенных россыпей и рудных железомарганцевых корок Дальневосточного региона) [9–22] было замечено, что во многих из них при определении состава вещества отмечается присутствие в тех или иных количествах углеродистого вещества. В связи с этим были предприняты дальнейшие детальные исследования его взаимоотношений с рудными фазами, результаты которых представлены в данной работе.

Актуальность проведенных исследований обусловлена необходимостью наращивания информационной базы о процессах отложения благороднометалльной минерализации в присутствии углеродистых веществ.

Цель исследований – показать широкую распространенность углерода в изученных рудно-россыпных системах с благороднометалльной минерализацией, а следовательно, его роль как восстановителя в процессах кристаллизации самородных металлов из растворов.

В *задачу* исследований входило изучение элементного состава выделений углеродистого вещества, ассоциирующих с самородным золотом, серебром и его соединениями и платиной, а также морфологических особенностей этих выделений и пространственных взаимоотношений их с матрицей.

Материал и методы исследования

В качестве материала для исследований использовались образцы, содержащие благородный компонент и отобранные в различных рудных месторождениях и рудопроявлениях Дальнего Востока, корах выветривания и отработанных россыпях Приамурья, континентальных железомарганцевых корках Приморья. Образцы представлены в виде сколков, зерен, сростков и приготовленных аншлифов.

Исследования элементного состава, морфологических и микроструктурных особенностей выделений углеродистого вещества проводились методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа на электронных микроскопах EVO 40XVP и EVO 50XVP (фирмы Carl Zeiss, Германия), оснащенных системами энергодисперсионного рентгеновского (ЭДР) анализа INCA Energy (фирмы Oxford Instruments, Великобритания). Основная часть работ выполнялась в Национальном научном центре морской биологии ДВО РАН (в центре электронной микроскопии), другая часть – в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН. Образцы для изучения не подвергались напылению углеродом, так как они были токопроводящими. Это позволяло в процессе анализа однозначно выявлять углерод в минералах, минеральных смесях и ассоциирующих с ними породах. Исследования проводились в режимах вторичных и упруго-рассеянных электронов и в режиме ЭДР микрозондирования при различных увеличениях и ускоряющем напряжении электронного пучка 20 кВ.

Результаты исследования

В данной статье описываются практические случаи присутствия углеродистых веществ в изученных образцах из различных рудно-россыпных систем с благороднометалльной минерализацией, приводятся их составы и охарактеризованы морфологические особенности.

Углеродистое вещество в проявлениях рудной минерализации метаморфизованных пород Ханкайского массива (Приморье). При изучении проявлений благороднометалльной минерализации в метаморфизованных породах Ханкайского массива Приморья было замечено, что обнаруженные выделения благородных металлов, их соединений и сплавов, как правило, сосредоточены в участках пород с углеродистым веществом [9]. Новые исследования позволили установить состав последнего (табл. 1) и его взаимоотношения с благородными металлами (рис. 1, *a–и*). Как видно из рисунка, в одних случаях УВ локализовано в пустотных пространствах кристаллической структуры породы (рис. 1, *a, б, в*) или в кавернах (рис. 1, *з, и*), в других образует слои в структуре кристалла (рис. 1, *г, д*, частично *ж*), в третьих случаях обволакивает агрегаты пленкой (рис. 1, *е, ж*).

Элементный состав УВ относительно простой (табл. 1) при высоком содержании углерода (~63–90 ат.%). Углеродистое вещество, первоначально, по-видимому, органического происхождения (кероген), прошло стадию метаморфизма и преобразовалось в более плотные отложения, близкие к шунгиту (или графиту?), на которые впоследствии отложились из рудоносных флюидов благородные металлы

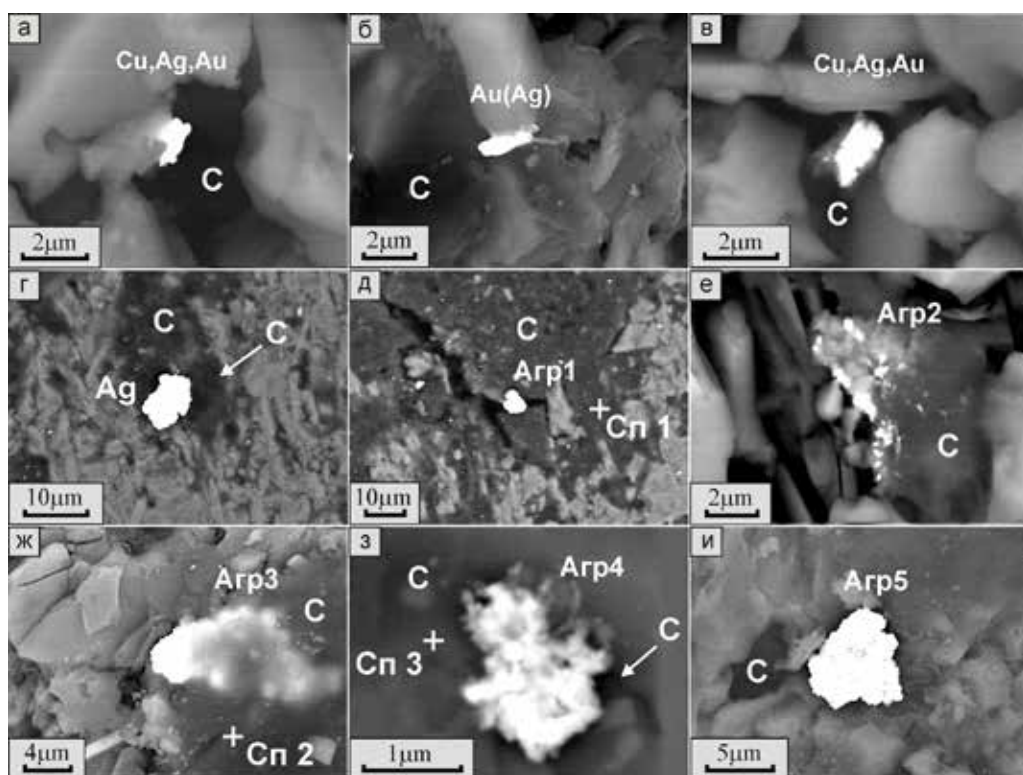


Рис. 1. Микровыделения самородных металлов, сплавов и соединений: *a* – низкопробное медистое самородное золото (проба 640 ‰); *б* – высокопробное самородное золото (960 ‰); *в* – низкопробное медистое самородное золото (493 ‰); *г* – самородное серебро; *д* – тонкодисперсная смесь (Agr1) самородного Ag и акантита Ag_2S ; *е* – группа минералов (Agr2), состоящая из частиц самородного Ag, йодидита AgI, кераргирита $AgCl$, уранинита UO_2 ; *ж* – тонкодисперсная смесь (Agr3) самородного Ag, йодидита AgI, кераргирита $AgCl$, бромирита AgBr, акантита Ag_2S , амальгамы серебра Hg_3Ag_2 , уранинита UO_2 ; *з* – тонкодисперсная смесь (Agr4) тех же фаз, что и в *ж*; *и* – тонкодисперсная смесь (Agr5) тех же фаз, что и в *ж*, кроме бромирита, в этом же агрегате присутствует углерод. Сп1, Сп2, Сп3 – точки энергодисперсионного (ЭДР) анализа. Снято в упруго-рассеянных электронах

(рис. 1). Следует отметить, что в породах Ханкайского массива встречаются прослой с графитом и даже известны месторождения графита [23].

В табл. 1 приведены наиболее типовые составы углеродистого вещества, ассоциирующего с обособлениями и агрегатами благородных металлов (рис. 1); они характеризуются, как уже отмечалось, высокими содержаниями углерода. При этом следует учесть, что часть элементов захватывается из породной матрицы, поскольку прослой УВ очень тонкие и пробиваются элетронным пучком, поэтому можно считать, что в реальности состав УВ в данном случае весьма простой.

Таблица 1

Элементный состав углеродистого вещества, к которому приурочены благороднометалльные выделения

Элемент	Спектр 1 (рис. 1, д)		Спектр 2 (рис. 1, ж)		Спектр 3 (рис. 1, з)	
	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%
C	63,37	72,98	86,43	90,41	72,80	81,19
O	24,01	20,76	10,62	8,34	16,72	14,00
Na	0,97	0,58	–	–	0,28	0,17
Al	0,94	0,48	0,34	0,16	2,97	1,48
Si	10,19	5,02	2,15	0,96	5,01	2,38
Cl	–	–	–	–	0,70	0,26
K	0,52	0,18	0,13	0,04	1,52	0,52
Ti	–	–	0,33	0,09	–	–
Сумма Σ	100,00		100,00		100,00	

Примечание. Здесь и далее в таблицах прочерк означает, что элемент не обнаружен.

Отдельного рассмотрения требует *серебро- и углеродсодержащий агрегат Agr5 из этой же минерализации* (рис. 1, и; рис. 2). Как выяснилось, он состоит из тонкодисперсной смеси фаз самородного серебра (Ag), его соединений с Cl (кераргирита AgCl), I (йодирита AgI), S (акантита Ag₂S), Hg (амальгамы серебра Hg₃Ag₂), а также уранинита UO₂ и углерода C. В точках 1, 2, 3, 4, показанных на рис. 2, содержание углерода по данным ЭДР анализа составляет, в ат.‰: 36,85; 41,23; 50,19 и 45,67 соответственно. Иначе говоря, углеродистое вещество встречается не только снаружи установленных обособлений, но и внутри ряда из них, что указывает на одновременность отложения металла с его соединениями и углерода.

Углеродистое вещество в руде Трехреченского рудопроявления Приморья. При изучении золотосеребряной минерализации Трехреченского полиметаллического рудопроявления выявлен целый спектр

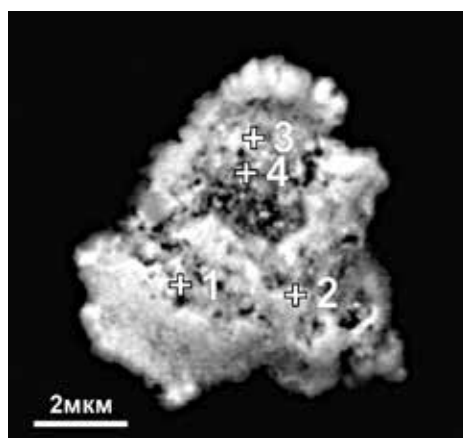


Рис. 2. Агрегат, состоящий из тонкой смеси соединений Ag с I, S, Cl, Hg и углерода. 1–4 – точки проведения ЭДР анализа. Снято в упруго-рассеянных электронах

серебросодержащих минералов систем (Ag-Sb-S)–(Ag-As-S)–(Ag-S) [10, 11], среди которых зафиксировано углеродистое вещество. Проведены дополнительные исследования участков с выделениями углерода, некоторые из них показаны на рис. 3, а–г. Обращают на себя внимание пространственные взаимоотношения выделений углеродистого вещества и рудных минералов, в частности акантита и прустита. В одном участке (рис. 3, б) акантит окружен оторочкой из УВ. Также с акантитом и пруститом наблюдаются срастания выделений УВ различных размеров и форм (рис. 3, а, б, г). Кроме того, УВ в виде прожилков заполняет трещины в жильном кварце, толщина которых составляет ~20–100 мкм. Они переходят в объемные выделения размером ~100–200 мкм. УВ заполняет крупные пустоты размером не менее 3 мм (рис. 3, в). Приведены также таблица составов УВ двух разных участков (рис. 3, г, Сп1; в, Сп2), показывающая высокие содержания С в углеродистом веществе – 80,58 и 84,24 ат.%, и один из ЭДР спектров (рис. 3,

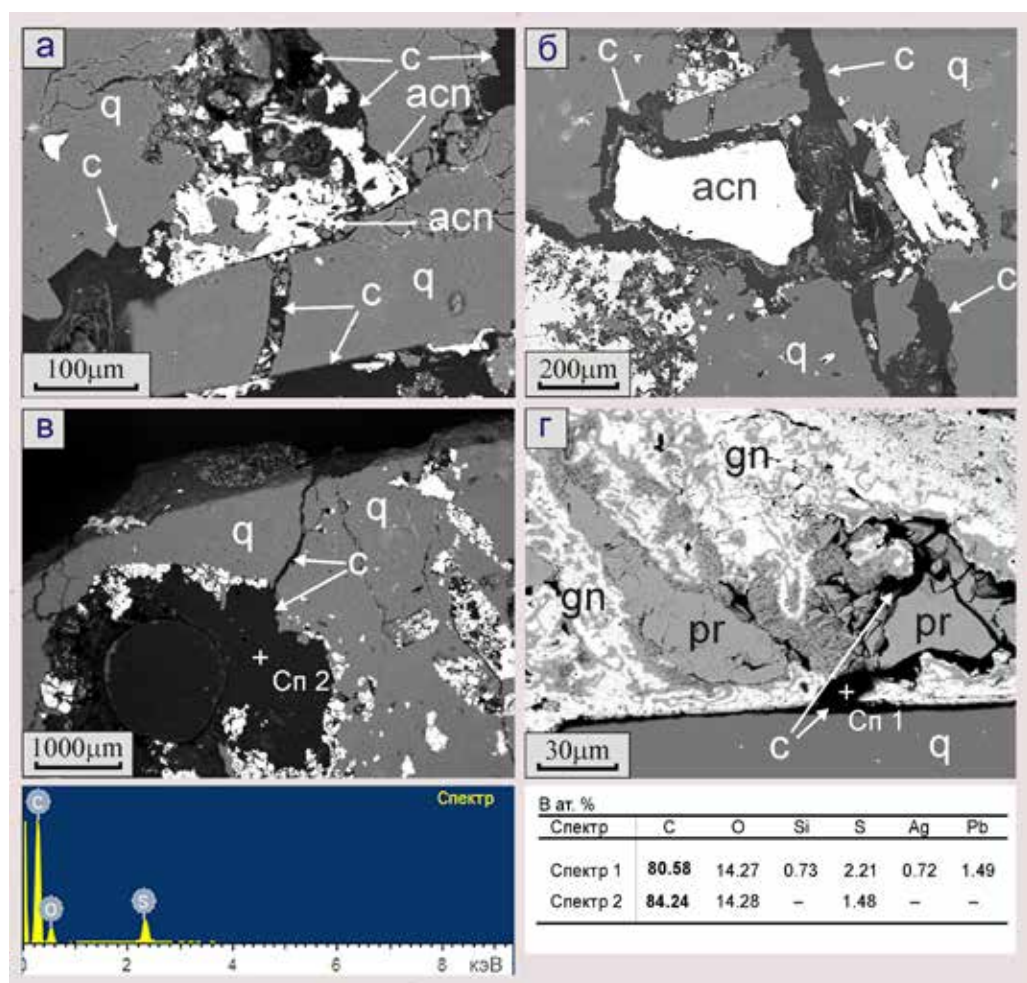


Рис. 3. Микроснимки четырех участков (а, б, в, г) аншлифа, содержащего серебряную минерализацию. На них обозначения соответствующих минералов: с – высокоуглеродистая матрица; асп – акантит; пр – прустит; gn – галенит; q – кварц. Приведен наиболее характерный ЭДР спектр высокоуглеродистых выделений и рассчитанные химические составы этих выделений в двух точках Сп1 и Сп2. Снимки получены в упруго-рассеянных электронах

в, Sp2). По-видимому, выделения УВ могут быть отнесены к шунгиту (или графиту?). Следует отметить, что в рассматриваемом районе уже известны проявления углеродистой минерализации, состоящей из смеси графита и антраколита, в кварц-даолитовом и гранат-графитовом парагенезисах боросиликатного месторождения [24].

Тесная ассоциация углеродистого вещества с рудными минералами и его простой состав с высоким содержанием углерода могут указывать на неорганическое (глубинное) происхождение этого элемента в указанном рудопроявлении.

Углеродистое вещество в рудах Покровского золотосеребряного месторождения (Приамурье). При изучении минералогии руд Покровского малоглубинного золотосеребряного месторождения, относящегося к убогосульфидной золото-кварцевой формации [12, 13], было отмечено присутствие в рудной системе углерода. При дополнительных исследованиях в аншлифах и сколках выяснилось, что

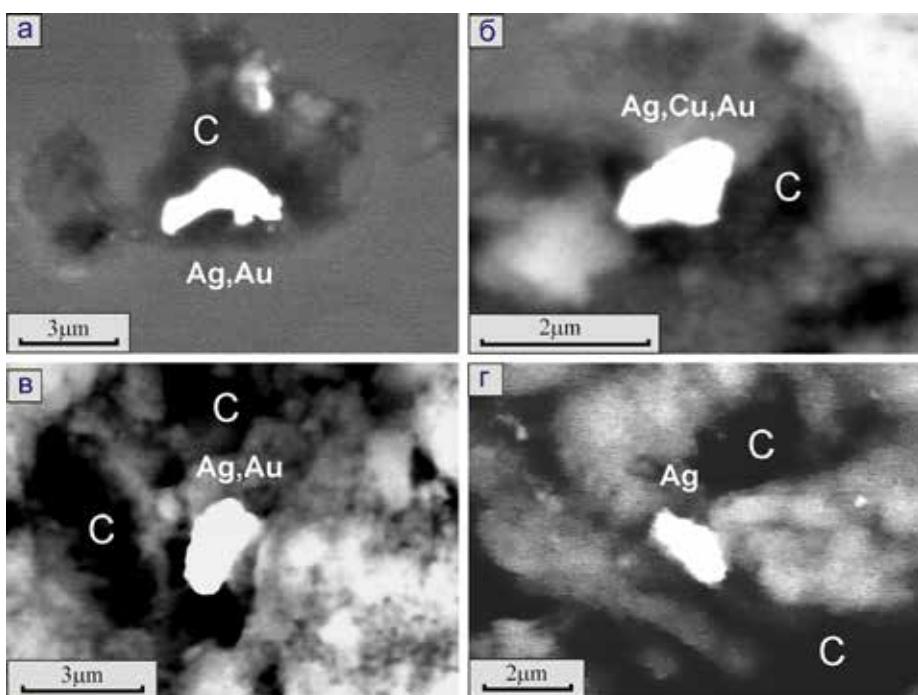


Рис. 4. Микровыделения благородных металлов и сплавов, приуроченные к высокоуглеродистым участкам алюмосиликатной матрицы: а – самородное золото; б – медистое золото; в – электрум; г – самородное серебро. С – углеродистое вещество. Снято в упруго-рассеянных электронах

обнаруженные выделения самородного золота (рис. 4, а, б, в) и серебра (рис. 4, г), как правило, приурочены к участкам высокоуглеродистой матрицы.

Усредненный состав углеродистого вещества в зоне отложившихся минералов благородных

Таблица 2
Усредненный состав углеродистого вещества из зон отложения минералов благородных металлов (рис. 4)

Элемент	Элементный состав	
	мас.%	ат.%
C	71,09	78,04
O	24,04	19,81
Si	3,00	1,41
S	1,04	0,43
Cl	0,83	0,31
Сумма Σ	100,00	

металлов приведен в табл. 2. Характерно высокое содержание углерода (до 78 ат.%) в участках, прилегающих к выделениям этих металлов.

Золотина из руд Покровского золотоносного месторождения с выделениями углеродистого вещества (рис 5, а, с обозначенными для изучения участками 1–7). На ней установлено УВ, преимущественно в виде ксеноморфных образований (рис. 5, б–е). Состав этих выделений приведен в табл. 3.

Практически все выделения УВ содержат высокие концентрации азота (до 25 ат.%), а также примесь петрогенных элементов. Судя по морфологии

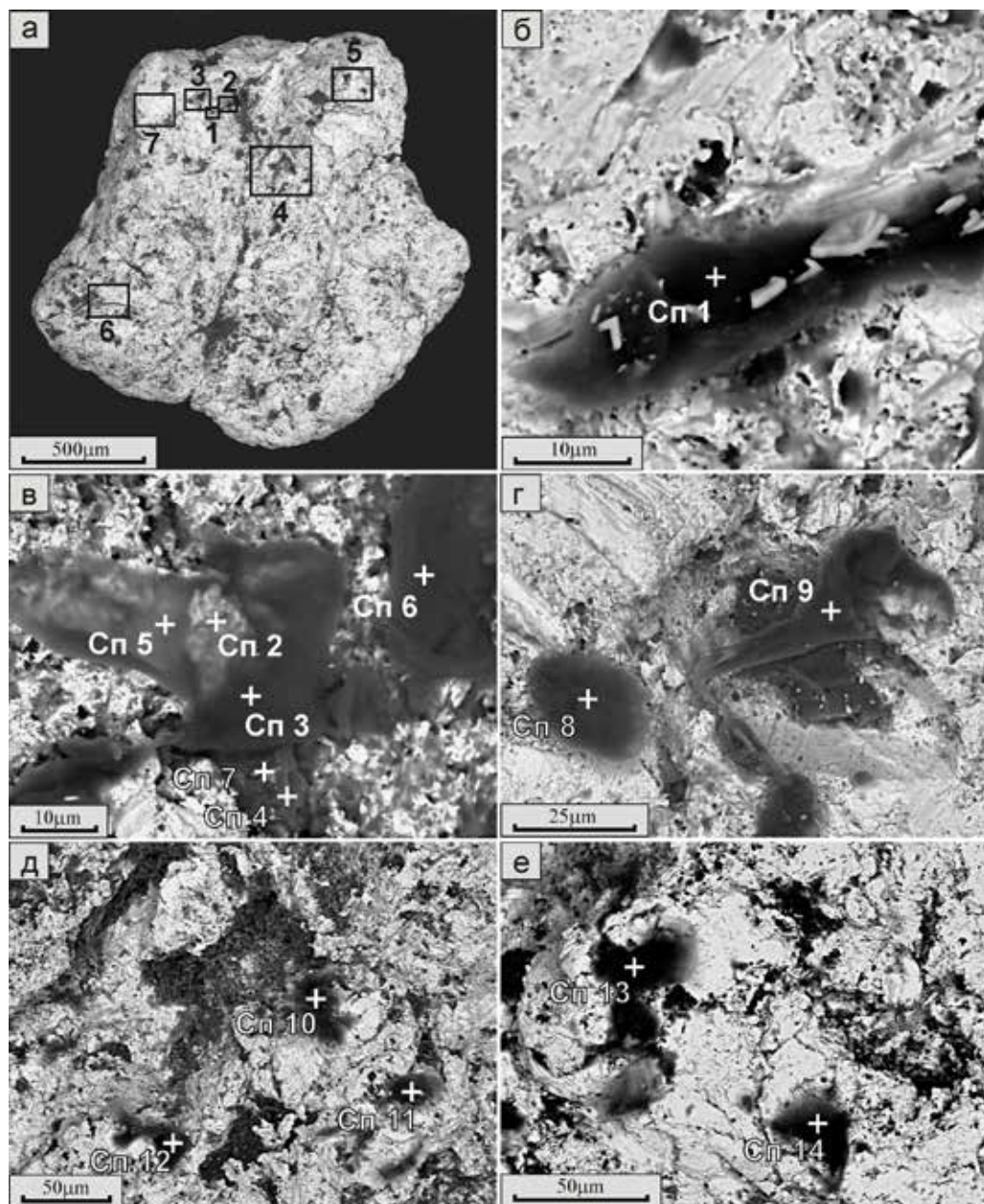


Рис. 5. Углеродистые образования на золотине: а – общий вид золотины с выделенными для изучения участками 1–7; б–е – укрупненные участки 1–5 с углеродистыми выделениями и точками ЭДР анализа Cп1–Cп14. Снято в упруго-рассеянных электронах

Таблица 3

Элементный состав выделений углеродистого вещества на золотине, ат. %

Элемент	Участок 1 (рис. 5, б)		Участок 2 (рис. 5, в)						Участок 3 (рис. 5, г)		Участок 4 (рис. 5, д)				Участок 5 (рис. 5, е)	
	Сп1	Сп2	Сп3	Сп4	Сп5	Сп6	Сп7	Сп8	Сп9	Сп10	Сп11	Сп12	Сп13	Сп14		
C	51,92	54,24	60,24	10,34	57,03	55,72	40,55	55,74	55,54	53,43	58,11	58,02	62,29	60,95		
N	24,91	23,31	15,08	-	21,97	23,45	3,41	16,73	19,67	16,95	10,95	19,72	12,64	12,06		
O	19,08	13,12	19,52	67,94	17,21	15,89	39,90	20,53	23,02	25,36	23,86	17,67	20,56	20,90		
Na	0,63	0,75	0,62	-	0,56	0,46	0,31	0,86	0,58	0,39	0,29	0,83	0,78	0,93		
Mg	-	-	-	-	-	-	0,06	0,46	0,30	0,10	-	-	-	-		
Al	0,17	0,24	0,19	-	0,19	0,70	0,53	0,27	-	0,70	0,53	0,30	0,33	0,09		
Si	0,60	0,15	3,08	21,72	0,36	1,67	13,02	0,37	0,09	1,91	1,14	0,38	1,02	0,94		
P	-	-	-	-	-	0,07	-	0,14	0,07	0,05	0,07	-	0,14	0,13		
S	0,32	0,23	0,24	-	0,18	0,19	-	0,41	0,21	0,12	0,34	0,24	0,37	0,21		
Cl	0,50	0,44	0,30	-	0,31	0,62	1,00	0,81	0,16	0,09	1,12	0,28	0,41	0,43		
K	0,09	-	0,12	-	-	0,16	0,19	0,10	-	0,24	0,13	-	0,17	0,12		
Ca	0,33	-	-	-	-	-	-	1,05	0,36	0,06	0,15	0,16	0,40	0,52		
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,40	-	-	-	-		
Cu	-	-	-	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	-	-		
As	0,11	0,02	0,03	-	0,05	0,11	0,07	-	-	0,03	0,07	-	0,08	0,07		
Ag	0,44	2,60	0,27	-	0,69	0,26	0,54	0,68	-	0,06	0,86	0,76	0,25	0,92		
Au	0,68	4,76	0,29	-	1,37	0,40	0,04	0,87	-	0,11	1,62	1,49	0,38	1,55		
Pb	0,22	0,14	0,02	-	0,08	0,30	0,38	0,71	-	-	0,76	0,06	0,18	0,18		
U	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09	-	-		

Примечание. В участке 2 в обособлении УВ анализ № 4 (Сп4) отвечает опалу, содержащему примесь углерода. В большей части выделений есть примесь свинца.

и составу большинства этих образований, они относятся к выделениям органического происхождения, содержащего группы аминокислот.

В участке 6 (рис. 5, *a*) обнаружено УВ в форме проволочковидного образования диаметром около 10 мкм и длиной более 100 мкм, выходящее изнутри золотины (рис. 6, *a, б*; участки 1–4). Его состав приведен в табл. 4. Содержание углерода в нем превалирует. Присутствуют азот и примеси Au, Ag и Pb. Можно предположить, что это когда-то было белковое соединение, которое частично закапсулировано в отложившемся золоте. Этот органический материал, по-видимому, мог стать затравкой, на которой была сформирована золотины.

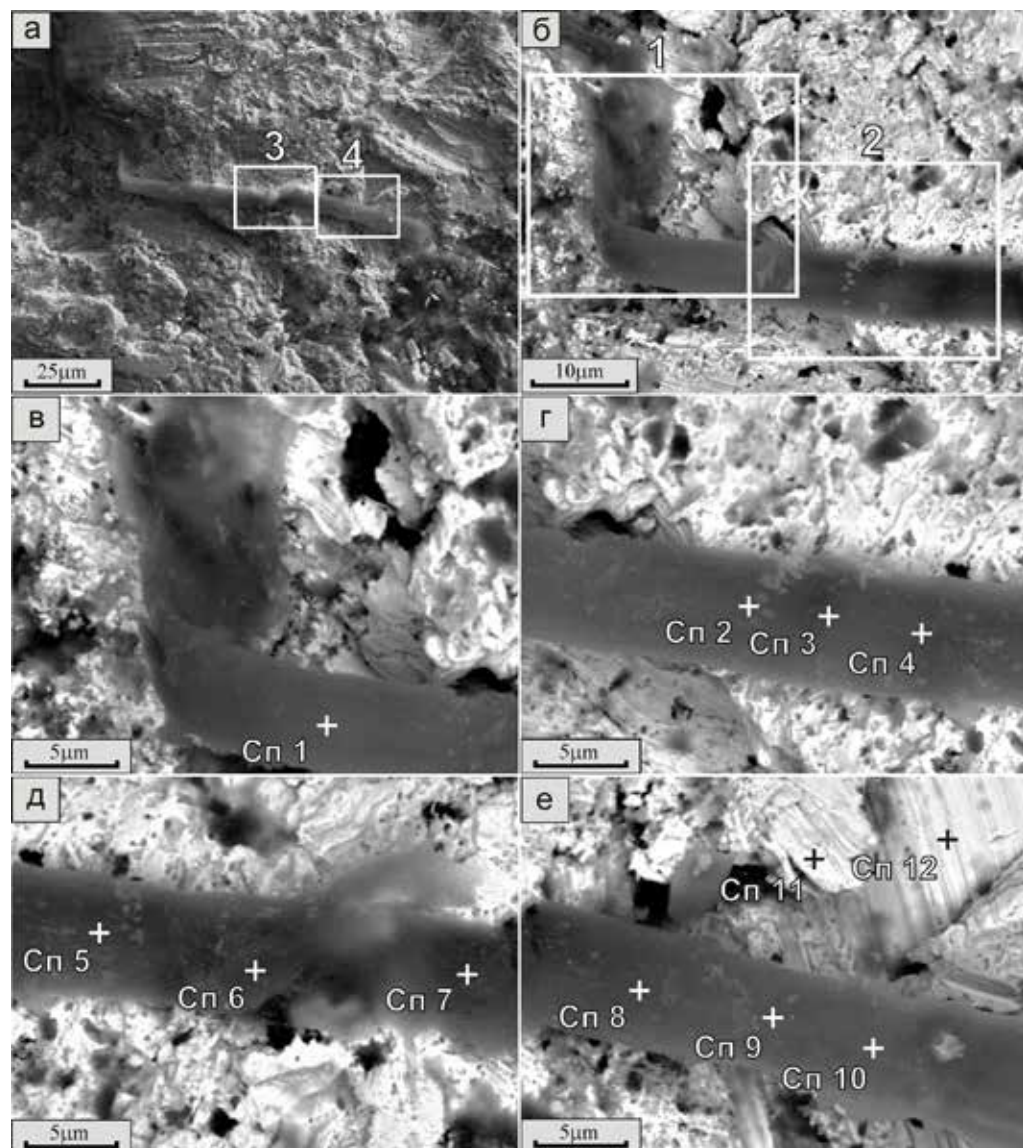


Рис. 6. Углеродистое проволочковидное образование в самородном золоте (участок 6, см. рис. 5, *a*): *a* – его общий вид на фоне золотоносной матрицы, полученный во вторичных электронах; *б* – то же, но при больших увеличениях в упруго-рассеянных электронах; *в–е* – участки 1–4 данного объекта с точками ЭДР анализа (Cп1–Cп12)

Элементный состав высокоуглеродистого проволочковидного образования, ат. %

Элемент	Участок 1 (рис. 6, в)	Участок 2 (рис. 6, з)				Участок 3 (рис. 6, д)			Участок 4 (рис. 6, е)				
	Сп1	Сп2	Сп3	Сп4	Сп5	Сп6	Сп7	Сп8	Сп9	Сп10	Сп11	Сп12	
C	59,01	65,59	63,98	66,80	43,49	59,22	52,33	56,94	38,82	48,89	48,66	48,61	
N	9,75	5,00	–	–	14,35	9,76	14,16	8,12	11,56	8,82	14,01	–	
O	24,89	17,70	25,73	23,56	28,94	20,14	22,00	24,18	39,56	32,63	–	–	
Na	2,12	1,16	–	0,85	6,17	1,04	1,24	1,40	1,13	1,53	–	–	
Mg	–	–	–	–	–	–	–	–	0,36	0,16	–	–	
Al	0,24	0,34	–	–	0,43	–	0,51	0,60	0,31	1,11	–	–	
Si	0,38	1,36	1,72	0,85	1,32	2,06	1,11	1,30	0,58	0,86	–	–	
P	0,10	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
S	0,43	–	–	–	–	–	–	–	2,57	–	–	–	
Cl	0,67	2,65	1,24	1,42	1,84	1,31	1,58	1,40	0,69	0,82	2,09	–	
K	0,37	–	0,64	–	0,23	–	0,47	0,64	0,35	0,39	–	–	
Ca	0,46	0,61	–	0,63	0,31	0,64	0,38	0,37	0,57	0,48	–	–	
Fe	0,21	–	–	0,44	0,37	0,61	0,36	–	–	0,28	–	–	
Cu	0,39	0,58	–	–	0,11	–	–	0,14	–	0,36	–	–	
As	0,38	0,56	–	0,49	0,53	0,45	0,58	0,46	0,14	0,43	–	–	
Ag	0,09	1,25	3,06	1,81	0,57	1,78	2,24	1,55	0,39	1,01	12,50	18,70	
Ba	–	–	–	–	–	–	–	–	1,73	–	–	–	
Au	0,13	1,73	3,11	2,30	0,42	2,24	2,27	2,21	0,65	1,73	22,74	32,69	
Pb	0,38	1,47	0,52	0,85	0,92	0,75	0,77	0,69	0,59	0,50	–	–	

Примечание. Точки ЭДР анализов № 11 и 12 (Сп11, Сп12) находятся вне проволочковидного образования, непосредственно на открытой части золотины, что свидетельствует о вхождении в золото углерода.

Углеродистое вещество в кристаллической структуре золота из Покровского месторождения. Весьма интересным оказался участок 7 на рассмотренном выше образце золота (рис. 5, а). Ранее в этом образце были выявлены слоистые структуры, отражающие внутреннее строение и содержащие углерод [25]. Дальнейшие исследования показали, что слоистость представляет собой чередующиеся почти параллельные различной толщины пластинки (рис. 7), различающиеся составом (табл. 5); они в основном плавно переходят друг в друга. В более темных полосках – более высокое содержание углерода (табл. 5, Сп3, Сп5, Сп7, Сп9), в светлых – больше золота и серебра (табл. 5, Сп2, Сп6, Сп8). Такое совместное нахождение в структуре зерна углерода и благородных металлов указывает на их одновременное отложение в зоне кристаллизации. В некоторых участках на поверхности слоистой структуры сохранились примазки углеродистого вещества органического происхождения, в них фиксируется азот (рис. 7, б, Сп1 и Сп4).

Углеродистое вещество и самородное золото в породах Березового цеолитового проявления (южный Сихотэ-Алинь). Выделения самородного золота были обнаружены преимущественно в цеолититах (цеолитизированных туффитах рилит-дацитового состава с прослоями минерализованного растительного детрита) [14, 15]. В образце цеолита (рис. 8, а–г) на участке, содержащем минерализованный растительный детрит, в центральной части последнего установлена частица самородного золота (рис. 8, г, Сп4), представляющая сплав Au-Cu-Ag. Дополнительные исследования детрита, УВ органической природы, на котором

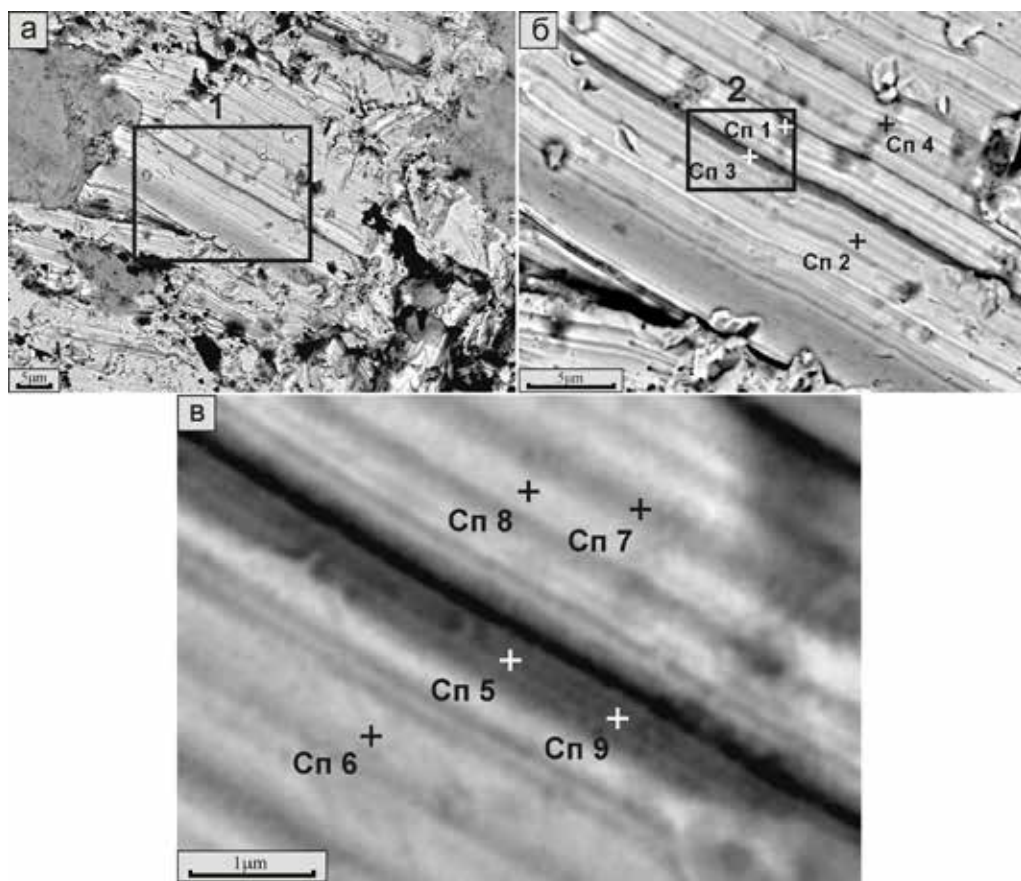


Рис. 7. Участок 7 со слоистой структурой в золотине (см. рис. 5, а): а – общий вид участка с выделенной для изучения площадкой 1; б – площадка 1 с точками ЭДР анализа (Сп1–Сп4) и с выделенной площадкой 2; в – площадка 2 при большем увеличении с точками ЭДР анализа (Сп5–Сп9). Снято в упруго-рассеянных электронах

Таблица 5

Состав самородного золота в участках 1 и 2 со слоистой структурой (рис. 7)

Участок	Анализ	Элемент, ат.%								
		С	N	O	P	Cl	Ag	Au	Pb	U
1	1	50,73	18,39	17,25	–	0,95	4,39	7,56	0,35	0,38
	2	39,73	–	–	–	–	20,92	39,35	–	–
	3	50,69	–	–	–	2,15	16,96	28,60	0,70	0,90
	4	68,17	5,06	6,18	–	1,46	7,15	11,62	0,36	–
2	5	49,20	–	–	–	2,39	19,06	28,57	0,78	–
	6	29,99	–	–	–	–	24,60	45,41	–	–
	7	50,65	–	–	1,14	2,17	15,59	29,64	0,81	–
	8	39,68	–	–	–	–	21,36	38,96	–	–
	9	56,44	–	–	–	1,81	15,05	25,35	0,96	0,39

Примечание. Анализы № 1 и № 4 в участке 1 отражают состав золота вместе с тонкими налетами углеродистого вещества (более темные на микроснимке). В участке 2 наиболее темные слои содержат повышенные концентрации углерода (анализы № 5, 7 и 9).

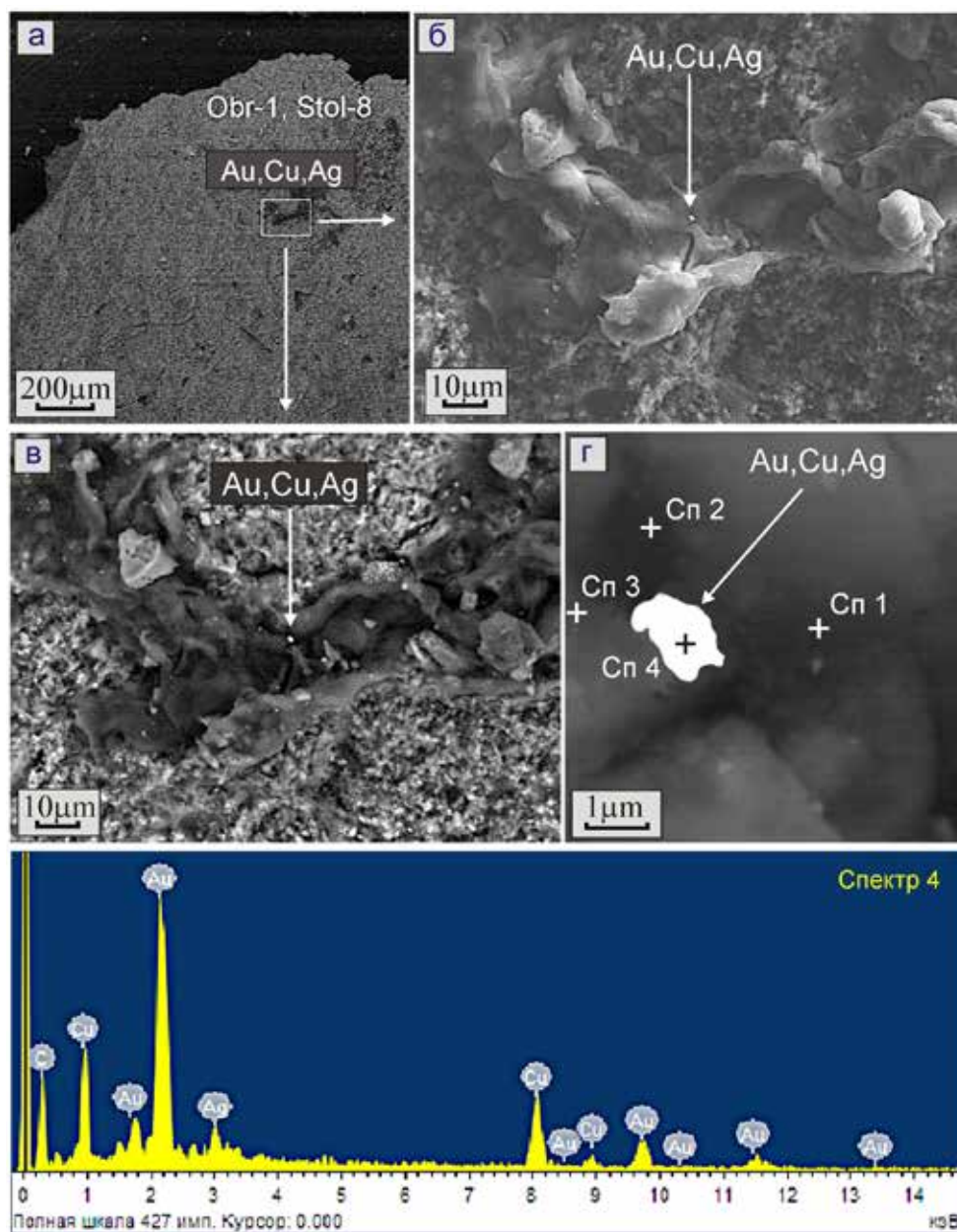


Рис. 8. Один из участков цеолитовой породы (а), содержащей минерализованный растительный детрит с включением в нем частицы самородного сплава Au-Cu-Ag (б, в); г – он же при большем увеличении. Внизу – ЭДР спектр от указанной частицы золота. Микроснимки а, в, г получены в упруго-рассеянных электронах, микроснимок б – во вторичных электронах. Cп1–Cп4 – точки ЭДР анализа

кристаллизовалось золото, показали, что он содержит помимо петрогенных элементов и азота большое количество углерода ~62–72 ат.% (табл. 6).

Таблица 6

Элементный состав органического образования (детрита), содержащего включение самородного золота (рис. 8, з)

Спектр	Элемент, ат.%										
	C	N	O	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe
1	67,52	10,54	4,27	0,35	1,56	7,69	0,55	2,58	3,76	0,44	0,74
2	72,52	0,82	7,04	0,46	1,43	9,59	0,32	2,16	4,99	0,13	0,54
3	61,66	21,38	12,70	0,74	0,29	1,44	0,30	0,76	0,55	0,10	0,08

Кроме того, в подобных породах было обнаружено самородное золото (сплав Au-Cu-Zn) в тесном сростании с углеродистым веществом (рис. 9, а, б). Здесь, так же как и в предыдущем случае, углерод, вероятно, органического происхождения (табл. 7).

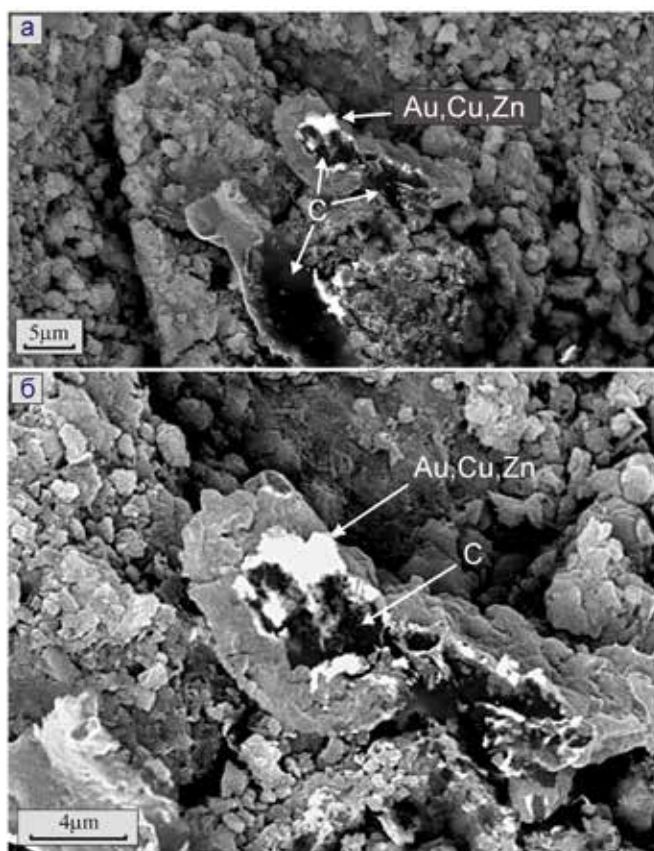


Рис. 9. Участок породы с выделениями медисто-цинкового самородного золота (Au, Cu, Zn), при разных увеличениях (а) и (б). С – углеродистое вещество. Снято в уруго-рассеянных электронах

Таблица 7

Усредненный элементный состав углеродистой породы, находящейся в тесном сростании с самородным золотом (рис. 9)

Элемент, ат.%												
C	N	O	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Au	
59,55	12,70	22,40	0,71	0,76	1,94	0,17	0,53	0,36	0,24	0,17	0,47	

Углеродистое вещество, ассоциирующее с самородным золотом из кор выветривания Нижнеселемджинского золотоносного узла (Приамурье). При изучении самородного золота из кор выветривания [16] в одном из образцов самородного золота, представляющем сложный сросток нескольких микрофаз (рис. 10, а), нами обнаружены выделения углеродистого вещества. Как показали дальнейшие аналитические ЭДР измерения их состава (табл. 8), содержащееся в них УВ имеет,

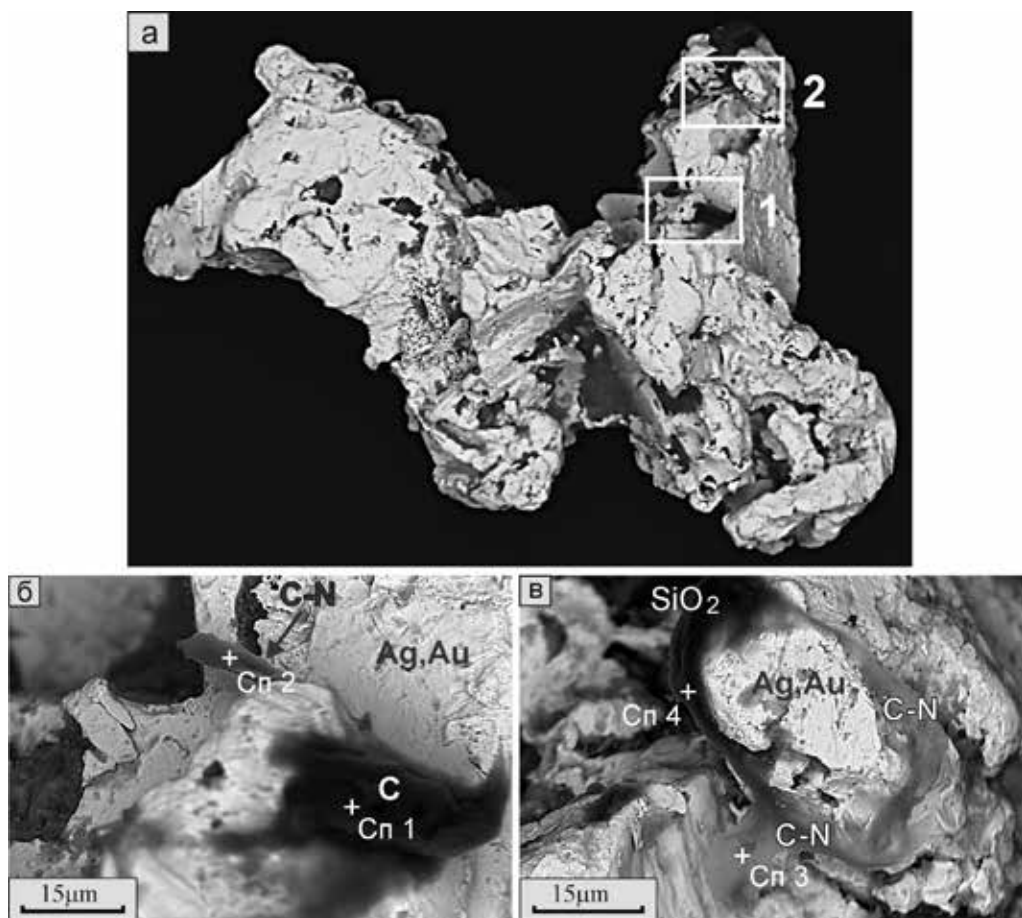


Рис. 10. Золотоносный агрегат, состоящий из целого ряда фаз: а – общий вид агрегата с обозначенными участками 1 и 2, содержащими углеродистое вещество; б, в – увеличенные микроснимки участков 1 (б) и 2 (в). Сп1–Сп4 – точки проведения ЭДР анализа. Снято в упруго-рассеянных электронах

Таблица 8

Элементный состав выделений УВ на золотоносном агрегате (рис. 10), ат.%

Спектр	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Ag	Au
Сп 1	72,50	–	23,44	–	–	–	0,35	–	0,73	0,99	1,96	–	–	–	0,03
Сп 2	67,77	16,51	11,64	0,11	0,05	0,11	0,13	0,16	0,09	0,18	0,06	0,12	0,16	1,25	1,66
Сп 3	56,21	24,75	17,16	–	–	0,08	0,21	0,08	–	–	–	0,27	0,01	0,54	0,69
Сп 4	58,04	22,64	17,82	–	–	0,07	0,18	0,12	–	–	–	0,23	0,13	0,22	0,55

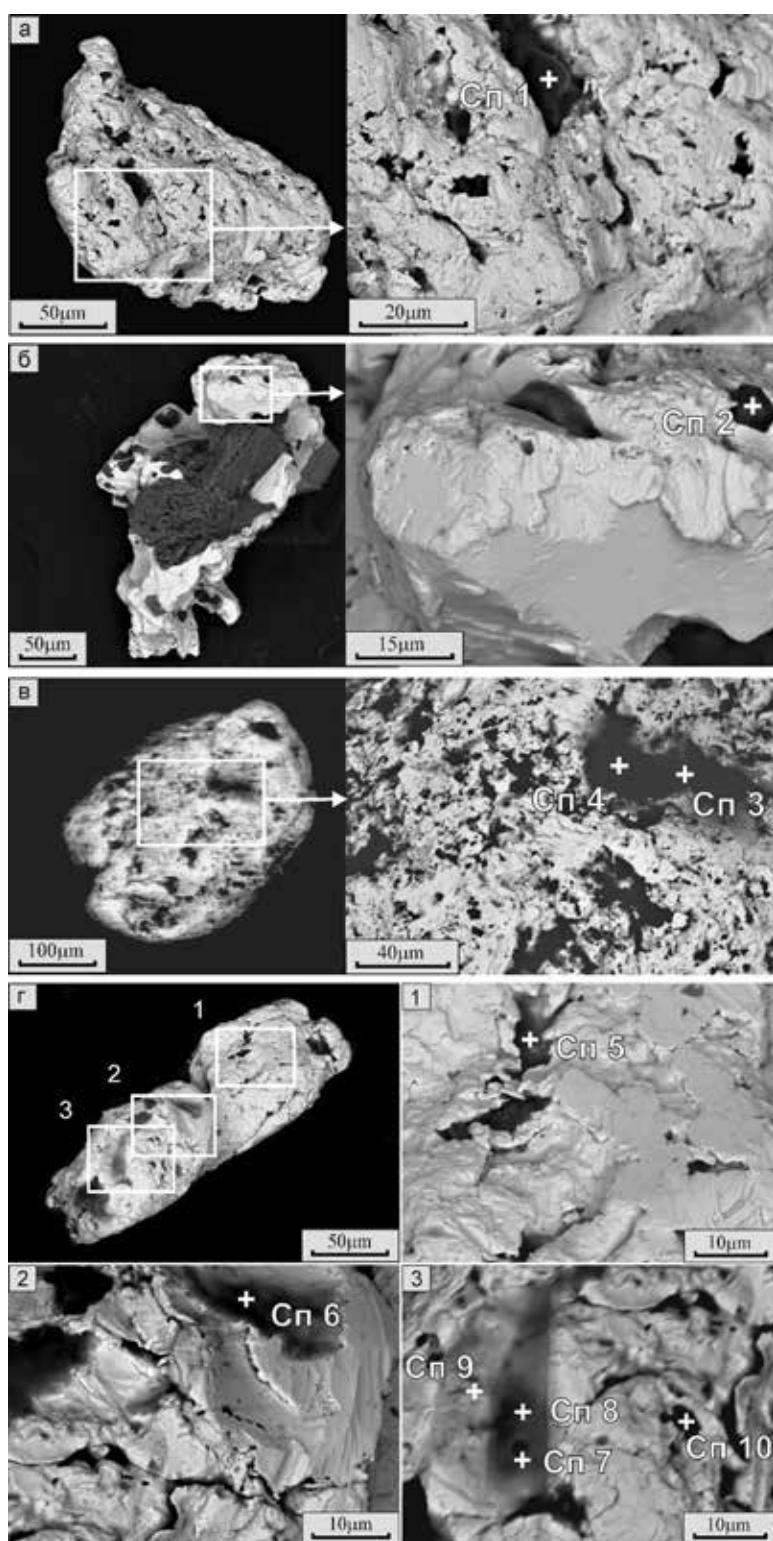


Рис. 11. Зерна самородного золота коры выветривания с включениями УВ (а-г). В зерне г выделены участки 1-3 с УВ, показанные при больших увеличениях (1-3). Сп1-Сп10 – точки проведения ЭДР анализа. Микроснимки получены в упруго-рассеянных электронах

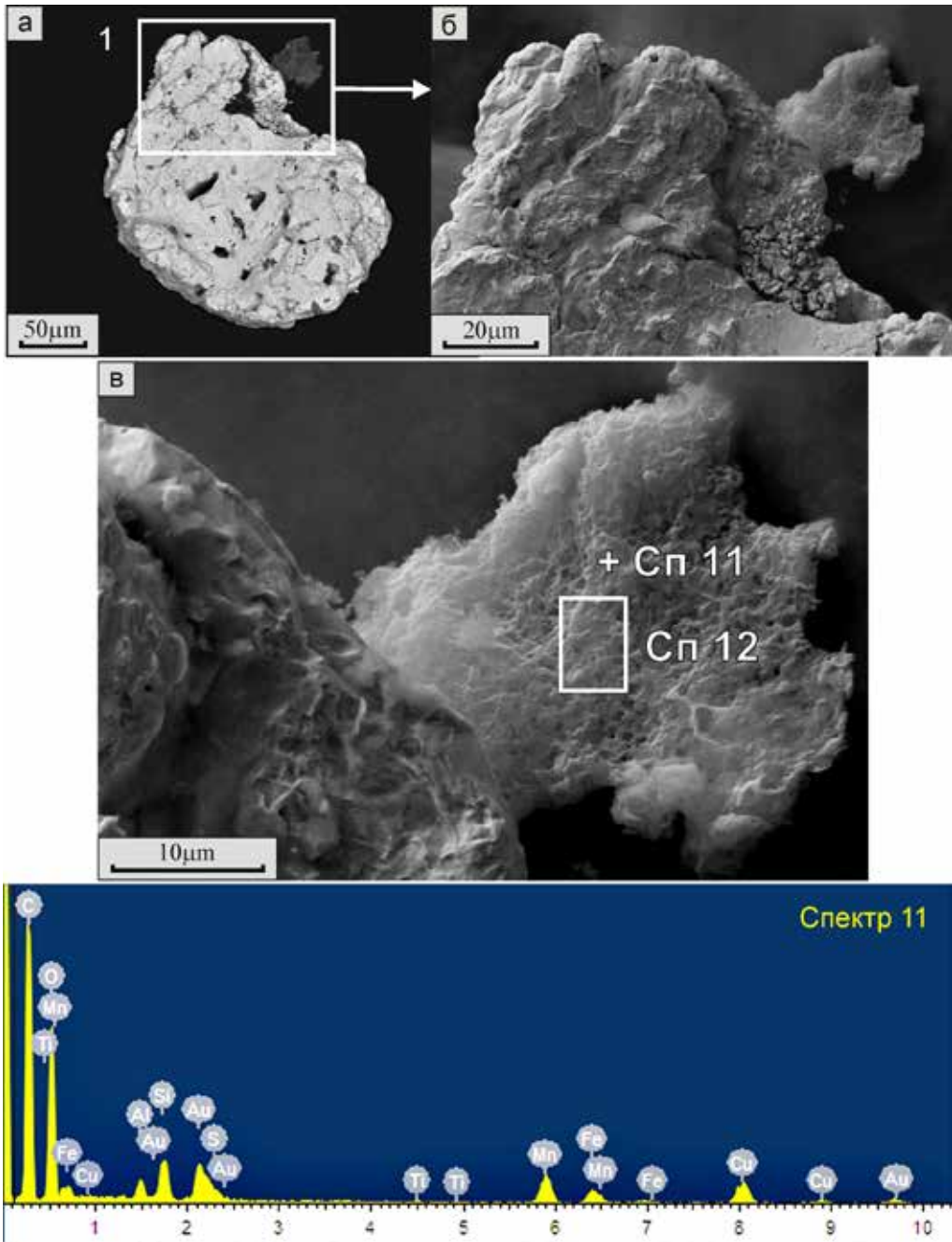


Рис. 12. Зерно самородного золота коры выветривания в сростке с УВ. Микроснимок *a* получен в упруго-рассеянных электронах; *б, в* – микроснимки участка 1, сняты при разных увеличениях во вторичных электронах. Сп11, Сп12 – точка и квадратный участок проведения ЭДР анализа. Ниже приведен ЭДР спектр в точке 11

вероятно, разную природу – в одних выделениях (рис. 10, Сп2, Сп3, Сп4) оно содержит примесь азота и серы, в других (Сп1) стерильно в отношении этих элементов. В целом в углеродистом веществе содержания углерода колеблются от 56,21 до 72,50 ат.%.

Помимо этого в целом ряде образцов золота из кор выветривания Нижнеселемджинского золотоносного узла обнаружено углеродистое вещество в виде включений в интерстициях, ксеноморфных выделений и тонких пленок на его поверхности (рис. 11, табл. 9, Сп1–Сп10).

В одном случае установлен сросток УВ с золотиной (рис. 12, табл. 9, Сп11, Сп12), причем здесь УВ имеет тонкодисперсную структуру. Это образование, по-видимому, состоит из субмикрочастиц УВ нанометровых размеров.

Таблица 9

Элементный состав углеродистого вещества, ассоциирующего с самородным золотом коры выветривания, ат.%

Элемент	Рис. 11										Рис. 12			
	а		б		в		z (1)		z (2)		z (3)		в	
	Сп1	Сп2	Сп3	Сп4	Сп5	Сп6	Сп7	Сп8	Сп9	Сп10	Сп11	Сп12		
С	75,32	61,19	44,65	56,61	44,52	75,34	76,59	78,60	78,21	72,84	60,76	61,92		
О	22,00	32,50	40,88	33,70	46,26	22,23	21,39	20,67	20,26	25,25	32,26	32,77		
Na	–	–	1,44	1,35	–	–	–	–	–	–	–	–		
Mg	–	–	1,90	0,45	–	–	–	–	–	–	–	–		
Al	–	0,24	2,53	2,43	2,70	–	0,48	0,18	0,22	0,16	–	–		
Si	–	4,74	4,73	3,21	4,17	0,08	0,56	0,09	0,01	0,10	1,89	1,25		
S	–	–	–	–	–	0,97	–	–	–	0,69	0,31	0,20		
Cl	–	–	0,82	0,51	–	–	0,25	0,22	0,20	–	–	–		
K	–	–	0,27	0,56	–	–	0,13	0,07	0,10	–	–	–		
Ca	–	–	1,76	0,30	–	–	–	–	–	–	–	–		
Ti	–	–	0,15	–	–	–	–	–	–	–	–	0,05		
Mn	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,34	1,12		
Fe	–	–	0,87	0,68	1,30	0,35	0,24	–	0,44	0,52	0,62	0,56		
Cu	2,68	0,71	–	0,20	1,05	0,75	0,36	0,17	0,56	0,44	2,30	1,72		
Ag	–	0,12	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–		
Au	–	0,50	–	–	–	0,28	–	–	–	–	0,52	0,41		

Примечание. Анализ (Сп12) выполнен по отмеченной площади.

Углеродистое вещество в золоте техногенных россыпей Нижнеселемджинского золотоносного узла (Приамурье). Наряду с определениями состава самородного золота [17, 18, 19] в ассоциации с ним было выявлено углеродистое вещество и проведены детальные исследования его элементного состава и морфологических особенностей. Во многих золотилах из техногенных россыпей углеродистое вещество представлено ксеноморфными, реже изометричными обособлениями на поверхности золотинов и в межзерновых пространствах (рис. 13, а–з). Элементный углерод в рассеянном состоянии обнаружен в сростке с золотиной породе Fe-гидрооксидного состава (рис. 13, и).

Из состава углеродистого вещества (табл. 10) видно, что содержание углерода в нем варьирует в широких пределах ~от 38 до 89 ат.%. При этом отмечается частое присутствие в УВ примесей Au, Hg и Pb, которые, вероятно, абсорбировались из дренирующих отвалы поверхностных растворов.

Обращает на себя внимание то, что во включениях УВ в участках в, ж и з (рис. 13, Сп3, Сп7 и Сп8) высокие концентрации углерода (85,64, 89,13 и 85,02 ат.% соответственно) и практически не содержатся петрогенные элементы. Все включения, судя по относительно высоким, но варьирующим

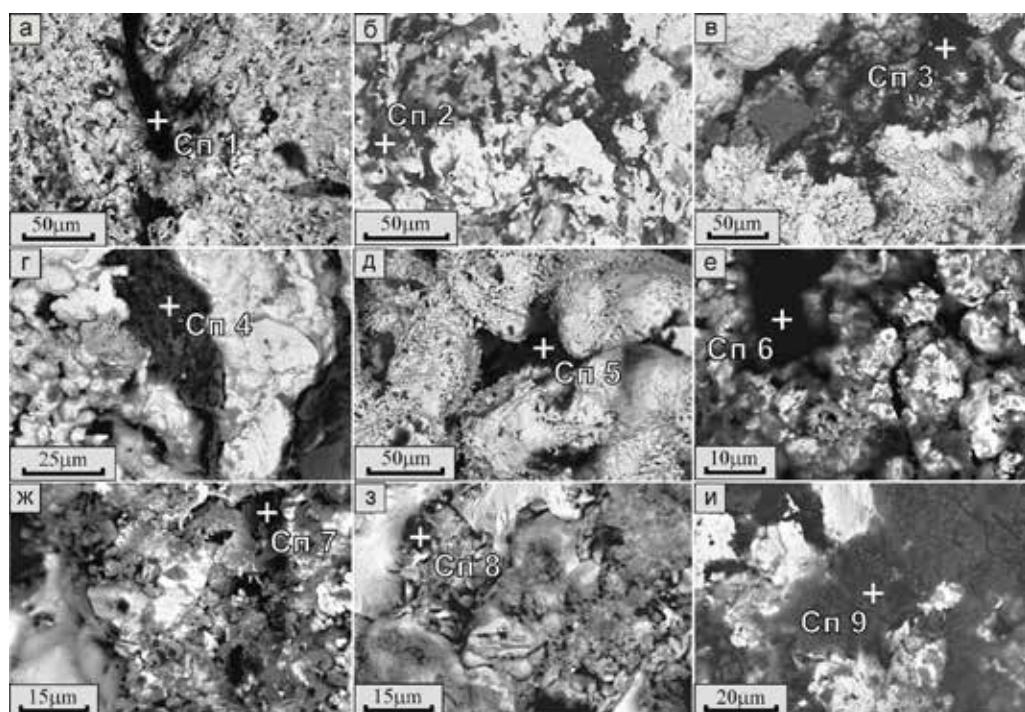


Рис. 13. Участки зерен самородного золота, состоящие из различных минеральных фаз, включая углеродистое вещество (а-и). Сп1–Сп9 – точки проведения ЭДР анализа. Снято в упруго-рассеянных электронах

Таблица 10

Элементный состав углеродистого вещества, ассоциирующего с самородным золотом техногенных россыпей Нижнеселмджинского золотоносного узла Приамурья, ат.%

Элемент	Рис. 13								
	<i>а</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>	<i>д</i>	<i>е</i>	<i>ж</i>	<i>з</i>	<i>и</i>
	Сп1	Сп2	Сп3	Сп4	Сп5	Сп6	Сп7	Сп8	Сп9
С	67,44	63,51	85,64	37,55	65,06	76,80	89,13	85,02	38,02
N	–	18,16	–	–	–	–	–	–	–
O	27,94	16,63	11,57	39,41	29,24	14,41	7,00	10,42	44,93
Na	–	–	–	–	–	0,94	–	–	–
Mg	–	–	–	0,36	–	–	–	–	–
Al	0,39	0,28	0,48	8,89	1,53	0,14	–	–	1,15
Si	0,56	0,35	0,76	10,76	2,32	0,11	–	–	2,04
P	0,12	–	–	–	–	0,84	–	–	–
S	–	–	–	–	–	–	–	–	0,44
Cl	0,88	–	–	0,16	0,65	0,48	–	–	–
K	1,05	–	0,10	–	0,52	2,05	–	–	–
Ca	–	–	–	–	0,31	0,17	–	–	–
Mn	–	–	–	0,15	–	0,15	–	–	0,13
Fe	0,60	0,56	0,34	2,21	–	0,66	–	–	12,58
Cu	–	–	–	–	–	0,43	–	–	–

Элемент	Рис. 13								
	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>	<i>д</i>	<i>е</i>	<i>ж</i>	<i>з</i>	<i>и</i>
	Сп1	Сп2	Сп3	Сп4	Сп5	Сп6	Сп7	Сп8	Сп9
Zn	–	–	–	–	–	0,26	–	–	–
As	–	–	–	–	–	0,01	0,01	–	–
Ag	–	–	0,09	–	–	–	–	–	–
Au	0,76	0,41	0,87	–	0,37	1,31	0,72	–	–
Hg	0,13	0,05	–	–	–	0,26	–	0,35	0,52
Pb	0,13	0,05	0,15	0,51	–	0,98	3,14	4,21	0,19

содержаниям кислорода, по-видимому, можно отнести к различным типам битумоидного вещества.

Способность углерода к осаждению (кристаллизации) золота подтверждается результатами изучения вольфрамовой спиральки рукотворного происхождения, обнаруженной в одной из золотоносных россыпей и пролежавшей там, вероятно, несколько десятков лет. Установленные на поверхности этого изделия золотосодержащие фазы Au-Ag-Hg-Pb состава [19], отложившиеся в период нахождения спиральки в зоне месторождения, как правило, приурочены к высокоуглеродистым участкам, которые состоят в основном из углерода и частично кислорода (рис. 14). Этот факт – наглядное подтверждение саморазвития россыпных объектов согласно принципам синергетики.

Углеродистое вещество в рудных железомарганцевых корках и полостях базальтовых пород. При изучении кобальтоносных железомарганцевых микрокорок и стяжений [20, 21, 22], сформировавшихся в результате углекислотной деструкции базальтовых пород из вулканической жерловины на п-ове Де-Фриза (Приморье), в участках никеленосных железомарганцевых образований с повышенным содержанием углерода (рис. 15, *a–в*, таблица, спектр 3) обнаружены микро- и

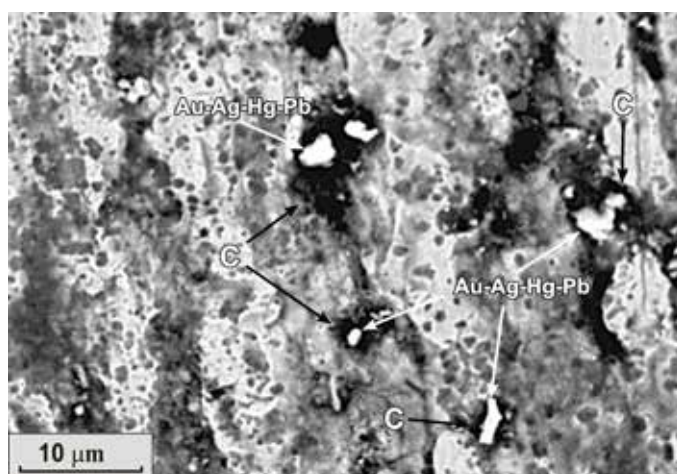


Рис. 14. Участок поверхности вольфрамовой спиральки с золото-содержащими выделениями (Au-Ag-Hg-Pb) в углеродистых (C) кавернах. Снято в упруго-рассеянных электронах

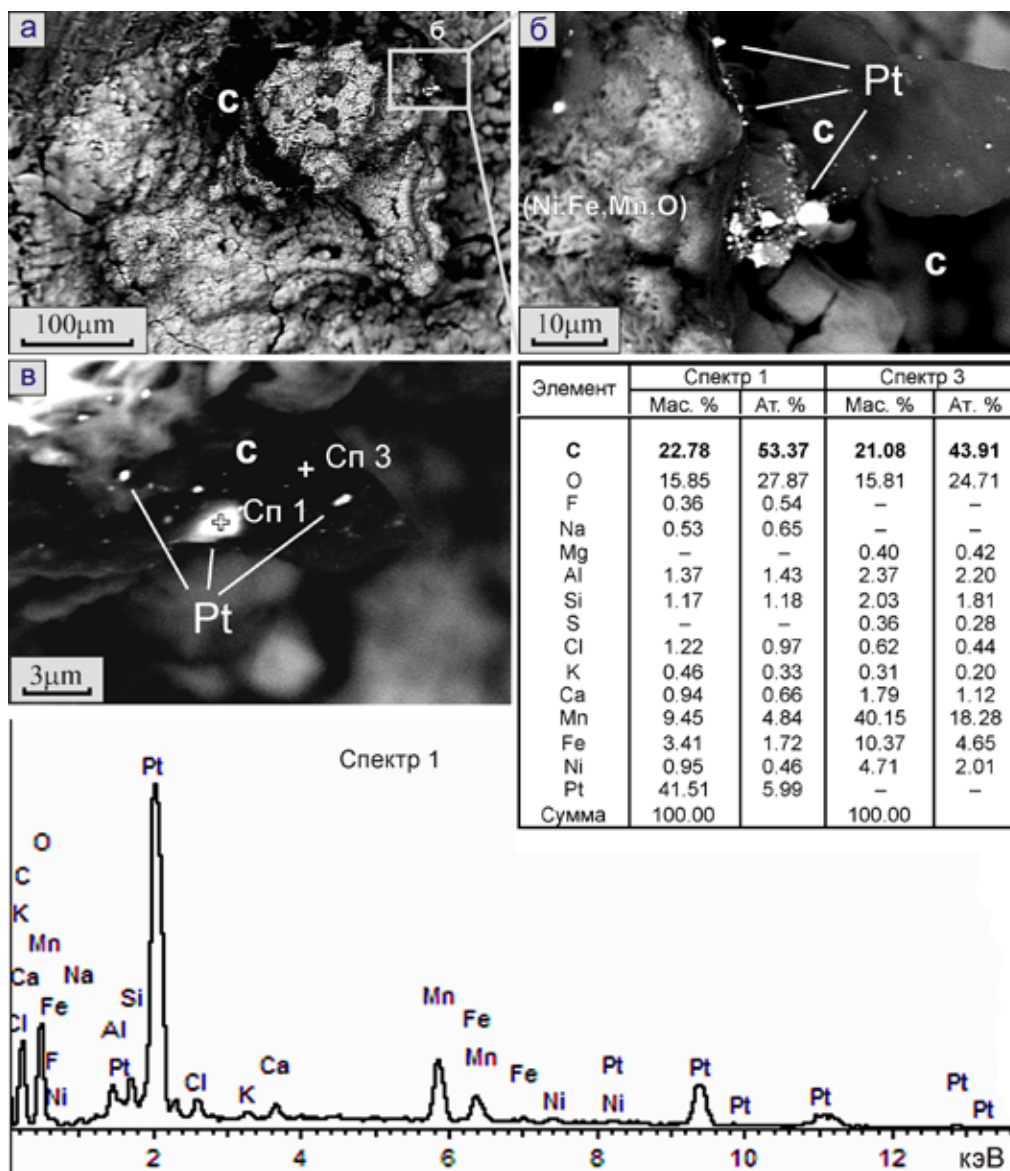


Рис. 15. Участки железомарганцевых корок, насыщенных углеродом (С) с выделениями самородной платины (Pt): *a* – участок образца, содержащего ЖМК; *б* – участок с выделениями самородной платины разной крупности (от 200 нм до 4 мкм); *в* – участок углеродистой железомарганцевой породы с выделениями самородной платины (от 200 нм до 2 мкм). Ниже показан ЭДР спектр наиболее крупной частицы платины в участке *в*. В таблице приведен химический состав в точках Сп1 и Сп3. Снимки выполнены в упруго-рассеянных электронах

наноразмерные выделения самородной железистой платины (там же, спектр 1). Проведенный ЭДР анализ участка с углеродистым веществом показал, что последнее имеет сложный железомарганцево-алюмосиликатный состав. В нем содержание углерода достигает ~53 ат.%.

Среди спутанно-волоконистых выделений рудных корок встречаются шаровидные образования УВ, относящиеся, по-видимому, к битумоидам. Их размер достигает ~15 мкм (рис. 16, табл. 11).

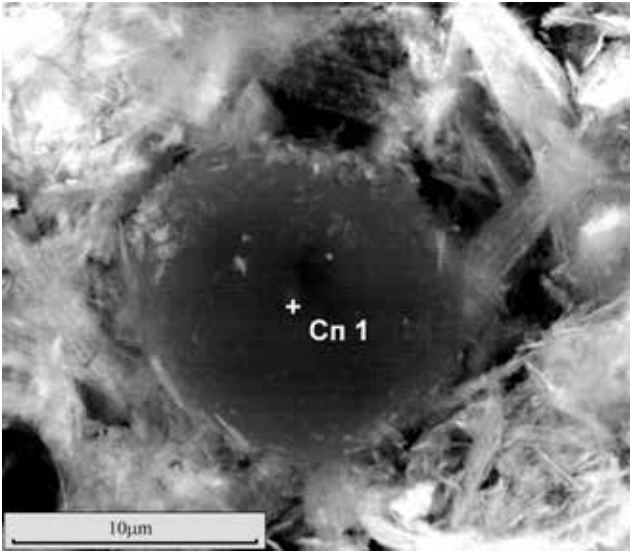


Таблица 11
Состав шаровидного образования УВ, содержащегося в рудных корках (рис. 16, Сп1)

Элемент	Элементный состав	
	мас.%	ат.%
С	54,41	61,24
О	39,62	35,42
Na	1,48	0,92
Al	0,04	0,02
Si	0,34	0,18
Cl	2,07	0,84
К	0,72	0,26
Mn	4,31	1,12
Сумма	100,00	

Рис. 16. Шаровидное образование УВ среди выделений рудных корок. Сп1 – точка ЭДР анализа. Снято в упруго-рассеянных электронах

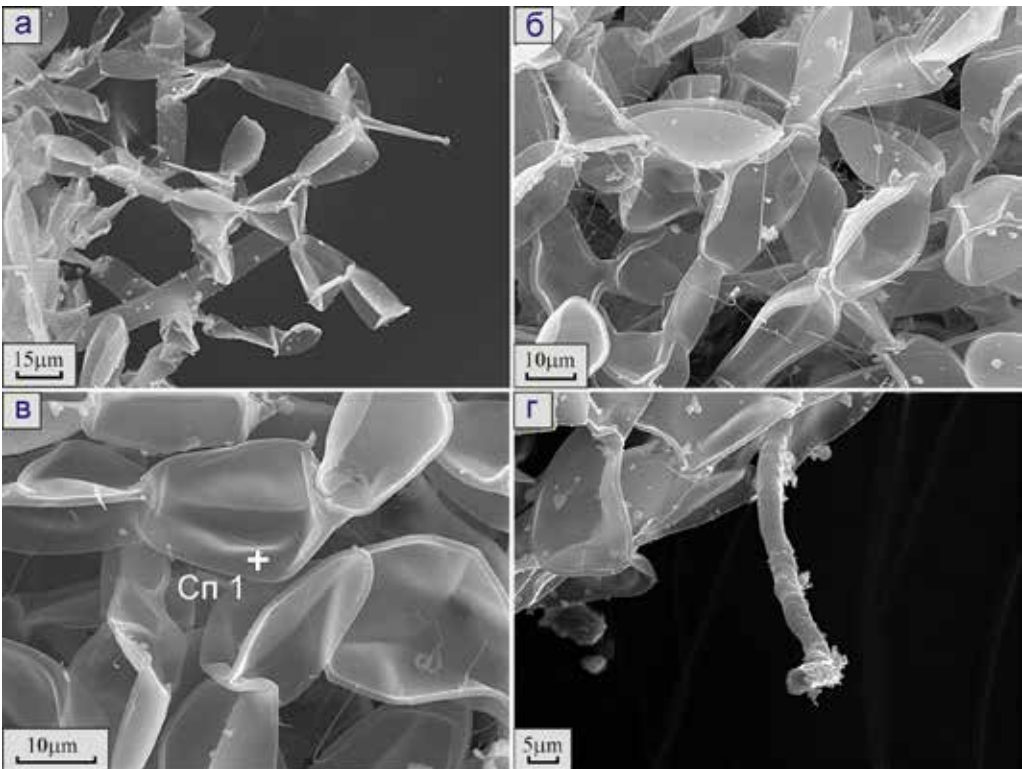


Рис. 17. Углеродные «ракушечные» образования (а–г) в пустотах базальтовой породы. На микроснимках: б – просматриваются нитевидные выделения нанометровой толщины, вероятно нанотрубки; в – показана точка (Сп1) на одной из «ракушек», в которой выполнен ЭДР анализ; г – зафиксирована углеродная трубка микронных размеров. Снято во вторичных электронах

В некоторых полостях, газовых кавернах базальтовых пород Шуфанского плато (Южное Приморье) обнаружены необычные ракушечные высокоуглеродистые образования. Сочлененные друг с другом цепи «ракушек» сформировали своеобразную ракушечно-цепочную структуру (рис. 17). Среди них встречаются ленточные образования шириной ~10–15 мкм (рис. 17, а), а также удлиненные трубчатые выделения размером в диаметре ~4–5 мкм (рис. 17, з). Кроме того, наблюдаются тончайшие нити нанометровой толщины, по всей видимости, нанотрубки (рис. 17, б). Данные объекты могут отражать углеводородный синтез неорганического происхождения. Состав этих образований – высокоуглеродистый с незначительными примесями петрогенных элементов (рис. 17, в, Сп1, табл. 12).

Таблица 12
Состав высокоуглеродистых образований в пустотах базальтовых пород Шуфанского плато (рис. 17, в, спектр 1)

Элемент	Элементный состав	
	мас.%	ат.%
C	63,65	71,79
O	30,38	25,73
Mg	0,36	0,20
Al	0,59	0,30
Si	1,45	0,69
P	0,50	0,22
S	0,36	0,15
K	0,31	0,11
Ca	2,40	0,81
Сумма	100,00	

Обсуждение результатов исследования

Представленные результаты изучения выделений углеродистого вещества в различных вещественно-минеральных системах с благороднометаллической минерализацией показывают, что они весьма часто сопровождают благородные металлы (Au, Ag, Pt) в рудных месторождениях и проявлениях, корах выветривания, техногенных россыпях, а также в железомарганцевых рудных корках. Эти выделения находятся в тесном контакте с минералами благородных металлов и, как правило, приурочены к интерстициям, кавернам, а также распространены на поверхности и даже входят в кристаллическую структуру последних. Их морфология отличается многообразием форм. Наиболее часто встречаются ксеноморфная и изометрическая формы. Также установлены прожилковая, пластинчатая, пленочная, проволоковидная, ракушечная, шаровидная и другие формы. Кроме того, отмечаются кластерные, нанодисперсные формы УВ.

Химический состав выделений УВ варьирует в широких пределах – от простого, двух-, трехэлементного, до сложного, многоэлементного (табл. 1–11 и таблицы на рис. 3, 15). При этом содержания главного элемента С изменяются от ~40 до ~90 ат.%. Наблюдения показывают, что самые простые составы УВ характерны для эндогенных месторождений, таких, в частности, как Трехреченское полиметаллическое рудопроявление с серебряной минерализацией (Приморье) (таблица на рис. 3) и Покровское золотосеребряное месторождение Приамурья (табл. 2). В целом прослеживается тенденция усложнения элементного состава УВ при переходе от рудных месторождений к корам выветривания, техногенным россыпям и близповерхностным рудным коркам. Наиболее сложный элементный состав имеют выделения УВ органического происхождения (табл. 3, 4, 6, 7), представляющие собой остатки различных древних организмов и растений, содержащихся в осадочных породах. Эти образования, являясь хорошими абсорбентами, накапливали в свое время различные химические элементы, растворенные в водах морей, озер и болот.

В целом по соотношению главных элементов изученные УВ можно отнести к группе битумоидов.

Тесная ассоциация УВ простого состава с серебряными минералами в Трехреченском полиметаллическом рудопроявлении (рис. 3), а также присутствие элементного углерода совместно с сереброносными фазами в серебряном агрегате из рудной минерализации Ханкайского массива (рис. 2) могут указывать на глубинное (неорганическое) происхождение углерода. Такого же типа углерод установлен в кристаллической структуре самородного золота из Покровского месторождения (рис. 7), где он совместно с Au и Ag образует слоисто-пластинчатую структуру. Все это может свидетельствовать о том, что углерод привносился ювенильными растворами совместно с комплексами соответствующих элементов. Кроме того, данный элемент, вероятно, может входить в атомно-кристаллическую структуру металла в форме отдельных атомов или групп атомов (кластеров), заполняя места дефектной структуры. Подтверждением этому могут служить многочисленные ЭДР анализы ненапыленного золота, которые фиксируют присутствие в металле примесей углерода, не образующего фаз, видимых под электронным микроскопом.

Что касается слоистости в строении самородного золота, установленной нами в золотине из Покровского месторождения (рис. 7), то еще Н.В. Петровская в своих работах [26] отмечала ступенчатый характер роста кристаллов самородного золота, заметив на поверхности сколов ряда золотин соответствующие микроструктуры. Но это было золото относительно чистое, беспримесное. В нашем случае наряду с основными элементами Au и Ag присутствует углерод (табл. 5), количество которого заметно колеблется от пластинки к пластинке, формируя слоисто-пластинчатую структуру золотины. Это указывает на то, что рудообразующие флюиды были насыщены углеродистой составляющей, а сам процесс минералообразования носил пульсирующий характер с изменяющимся во времени составом растворов.

В целом присутствие углерода как органической природы, так и, возможно, неорганического (глубинного) происхождения создает восстановительную обстановку в зоне отложения благородных металлов, поэтому последние с легкостью высвобождаются из раствора и концентрируются в крупные агрегаты согласно принципам энергетической выгоды (минимизации поверхностной энергии) – основного движущего механизма любого рудообразования и, переходя в атомарное состояние, последовательно формируют объемные (микронные, миллиметровые и более крупные) самородные выделения. Наряду с этим углерод сам по себе может осаждаться из растворов на минералы-подложки вмещающих пород, создавая на них пленки или более крупные образования. Углерод, имея специфическую электронно-атомную структуру [2], обладает высокими сорбционными свойствами. Как подчеркивалось в работе В. Фельдмана [27] еще в начале XX в. при изучении свойств золотосодержащих углеродистых руд месторождений Ганы, углеродсодержащие компоненты руд являются сорбентами растворенного золота. Высокая осаждающая способность углерода была подтверждена опытами, проведенными в работе [28]. Показано, что выпадение золота из соответствующего золотосодержащего раствора на подложку из кварца после напыления последнего углеродом увеличилось в количественном отношении на порядок. Иными словами, этот элемент можно считать своего рода катализатором при благороднометалльном минералоотложении, что подтверждается их совместным нахождением.

Хорошо известен антагонизм золота и олова. Если олово переносится в восстановительных условиях и осаждается на окислительных барьерах, то золото мигрирует в окислительных средах и отлагается на восстановительных барьерах [29], что подтверждает закономерность его ассоциации с углеродистыми фазами.

Как отмечалось ранее, углерод, присутствующий в системе минералоотложения, может иметь как неорганическое (глубинное), так и биологическое (органическое) происхождение. Неорганический углерод привносится из глубин земли гидротермальными растворами в виде углеродистых комплексов и/или растворенного в них CO_2 . Также он может поступать вместе с флюидом при газовой продувке пород, зафиксированной, например, в работах [20, 21]. Органический углерод следует подразделить на два вида. Первый является неотъемлемой частью остатков древних моллюсков, растений, грибковых образований и пр. в осадочных породах, он имеет многоэлементный состав и часто сохраняется на поверхности золотин в виде выделений различной морфологии (рис. 3, 4). Второй может привноситься поверхностными углекислотными растворами в неотработанные и отработанные (техногенные) россыпи [17], а также в верхние горизонты близповерхностных месторождений, включая коры выветривания, где он восстанавливался до атомарного состояния. Вещество с органическим углеродом может содержать, наряду с основным элементом (C), азот, фосфор, серу, хлор, мышьяк, а также петрогенные и рудные Au, Ag, Pb элементы.

В зоне гипергенеза (корах выветривания, первичных и техногенных россыпях) наличие углерода создает восстановительную среду, способствующую локальному отложению и концентрированию оксифобных самородных металлов. Органические (и/или неорганические) микро- и наноразмерные высокоуглеродистые образования различной морфологии (включения в интерстициях, ксеноморфные скопления, сростки с минералами и тонкие пленки на их поверхности) являлись геохимическими барьерами и способствовали их осаждению.

В рудных железомарганцевых корках углерод имеет, по-видимому, вторичную природу и образуется в результате реакций диспропорционирования [30] с массовым переходом в более окисленное состояние поливалентных железа и марганца и восстановления углерода из углекислотных растворов или карбонатных форм. Не исключается его генезис и в процессе окисления первично углеводородного флюида в высокоокислительных условиях образования Fe-Mn гидроксидных корок. Углеродистое вещество, в котором обнаруживаются выделения платины, концентрируется в локальных поровых участках значительно флюидно преобразованной (аргиллизированной) породы-матрицы (рис. 15).

В заключение следует отметить, что выполненные исследования различных минеральных систем, содержащих благородные металлы, их соединения и сплавы, показали распространённость углеродистого битуминозного вещества с варьирующими концентрациями углерода, достигающими ~90 ат.%. Состав УВ может нести информацию о генезисе ассоциирующих с ним благородных металлов, сплавов и соединений. Установлены разные типы углеродистого вещества, характеризующиеся специфической морфологией, различным элементным составом и атомарно-кристаллическим сродством к благородным металлам. Поскольку транспорт металла в составе битумоида возможен исключительно с его тяжелыми неуглеводородными фракциями, которые в своих молекулах обычно содержат электродонорные атомы O, S, N, P, присутствие подобных фракций среди битумоидов указывает на их участие в переносе благородных металлов [31].

В целом тесная парагенетическая связь углерода с благороднометалльной минерализацией отражает поливалентную природу этого элемента, способствующую возможности создавать резкие геохимические барьеры, где происходит разрушение подвижных комплексных соединений, несущих благородные металлы, и приводит к массовому концентрированию последних.

Выводы

1. Установлены следующие формы выделений углеродистого битуминозного вещества: наиболее распространенные ксеноморфная и изометрическая, а также – прожилковая, пластинчатая, пленочная, проволоковидная, ракушечная, шаровидная, нанодисперсная (кластерная) и др.

2. Выявлены пространственные взаимоотношения выделений углеродистого вещества с благороднометалльной минерализацией и породой, заключающиеся в следующем: выделения УВ в основном обнаружены в интерстициях минеральной матрицы, в межзерновых пространствах, во внутрикристаллических пустотах рудного кварца, а также в кристаллической структуре благородного металла и в рассеянном нанодисперсном состоянии в породах, находящихся в сростаниях с золотом. Нередко обособления УВ находятся на поверхности золотин.

3. Установлен элементный состав выделений УВ, который характеризуется широкими вариациями входящих в них химических элементов. Он изменяется от простого двух-, трехэлементного состава, до сложного многоэлементного, и может являться типоморфным признаком при дальнейших реконструкциях генезиса той или иной минеральной системы. Значительная часть углеродистых веществ имеет органическое происхождение.

4. Широкая распространенность углеродистого вещества в различных минеральных системах с благородными металлами указывает на его важную роль в создании геохимических барьеров, способствующих их осаждению и концентрированию.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Яновский В.М. Золоторудные месторождения в углеродистых терригенных комплексах. Модели гидротермально-метасоматического оруденения // Успехи современного естествознания. 2004. № 2. С. 87–92.
2. Меретуков М.А. Золото и природное углеродистое вещество. М.: ИД «Руда и металлы», 2007. 112 с.
3. Беневольский Б.И. Золото России. М.: Геоинформцентр, 2002. 402 с.
4. Моисеенко В.Г., Кузнецова И.В. Взаимосвязь урана, золота и углерода в рудообразовании // Междунар. журн. гуманитар. и естеств. наук. 2017. № 12. С. 40–46.
5. Spangenberg J., Frimmel H.E. Basin-internal derivation of hydrocarbons in the Witwatersrand Basin, South Africa: evidence from bulk and molecular $\delta^{13}\text{C}$ data // Chem. Geol. 2001. Vol. 173 (4). P. 339–355.
6. Frimmel H.E., Minter W.E.L. Recent developments concerning the geological history and genesis of the Witwatersrand gold deposits, South Africa // Soc. Econ. Geol. Spec. Publi. 2002. Vol. 9. P. 17–45.
7. Немеров В.К., Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. Нанодисперсное состояние металлов и их миграция в углеродистых природных средах // Докл. РАН. 2009. Т. 425 (2). С. 233–236.
8. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: Госгеолтехиздат, 1961. 539 с.

9. Сафронов П.П. Рудная минерализация в графитсодержащих породах Ханкайского массива Приморья по данным растровой электронной микроскопии // *Вестн. КНЦ РАН*. 2018. № 4. С. 78–96. <https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5228.2018.10.4.78-96>.

10. Рогулина Л.И., Воропаева Е.Н., Сафронов П.П. Минеральные парагенезисы Арцевской рудоносной структуры как показатель оценки оруденения (Дальнегорск, Приморье) // *Минералогия Северо-Востока Азии: материалы II Всерос. науч.-практ. конф.*, 15–19 авг. 2011. Улан-Удэ, 2011. С. 133–135.

11. Рогулина Л.И., Сафронов П.П., Воропаева Е.Н., Тербило В.И. Минералогические особенности рудопроявления Трехреченского – нового объекта Арцевской рудоносной структуры в Приморье // *Разведка и охрана недр*. 2013. № 6. С. 8–15.

12. Нерода О.Н., Сафронов П.П., Остапенко Н.С. Новое в минералогии руд Покровского месторождения по результатам электронно-микроскопических исследований // *Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований: материалы Всерос. конф.*, 29–31 марта 2010. М.: ИГЕМ РАН, 2010. Т. 2. С. 91–93.

13. Остапенко Н.С., Нерода О.Н., Сафронов П.П. Геологические условия, факторы формирования и особенности минералогии руд Покровского золотосеребряного месторождения (Приамурье) // *Тихоокеан. геология*. 2013. Т. 32 (5). С. 19–34.

14. Чекрыжов И.Ю., Паничев А.М., Сафронов П.П., Голохваст К.С. Нано- и микрочастицы природного сплава (Au-Cu-Ag) в цеолититах как возможное объяснение их антибактериальной активности // *Медицинская физика – 2010: III Евраз. конгр. по мед. физике и инженерии* М.: МГУ, 2010. С. 317–318.

15. Чекрыжов И.Ю., Паничев А.М., Сафронов П.П., Голохваст К.С., Бухтияров В.И. Геологические и биологические аспекты находки микрочастиц природного сплава (Au-Cu-Ag) в кайнозойских цеолитизированных туфах Ванчинской впадины (Приморский край) // *Докл. РАН*. 2011. Т. 436 (1). С. 103–105.

16. Кузнецова И.В., Сафронов П.П. Самородное золото кор выветривания Нижнеселемджинского золотоносного узла (Приамурье) // *Литосфера*. 2021. Т. 21 (2). С. 239–255. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2021-21-2-239-255>.

17. Сафронов П.П., Кузнецова И.В. Особенности состава самородного золота техногенных россыпей на примере Нижнеселемджинского золотоносного узла (Приамурье) // *Изв. Том. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2017. Т. 328 (2). С. 46–58.

18. Кузнецова И.В., Сафронов П.П., Моисеенко Н.В. Вещественно-минеральная характеристика техногенных россыпей – потенциальных источников благородного металла (на примере Нижнеселемджинского золотоносного узла Приамурья, Россия) // *Георесурсы*. 2019. Т. 21 (1). С. 2–14. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.1.2-14>.

19. Сафронов П.П., Кузнецова И.В. Аутигенное минералообразование как объективный фактор трансформации техногенных россыпей // *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири*. 2021. № 3 (47). С. 83–93. <https://doi.org/10.20403/2078-0575-2021-3-83-93>.

20. Максимов С.О., Сафронов П.П., Чекрыжов И.Ю., Кузьмина Т.В. Флюидная природа углеродизации и объемной аргиллизации на Гусевском месторождении фарфоровых камней (Южное Приморье) // *Докл. РАН*. 2012. Т. 444 (4). С. 434–439.

21. Максимов С.О., Сафронов П.П. Образование кобальтоносных железомарганцевых корок при флюидной деструкции силикатного вещества // *Докл. РАН*. 2016. Т. 466 (4). С. 467–472. <https://doi.org/10.7868/S0869565216040216>.

22. Максимов С.О., Сафронов П.П. Геохимические особенности и генезис континентальных кобальтоносных железомарганцевых образований // *Геология и геофизика*. 2018. Т. 59 (7). С. 931–950. <https://doi.org/10.15372/GiG20180703>.

23. Солоненко В.П. Геология месторождений графита Восточной Сибири и Дальнего Востока. М.: Госгеолиздат, 1951. 384 с.

24. Малинко С.В., Носенко Н.А. Генетические связи датолита Дальнегорского месторождения и проблема формирования боросиликатных руд // *Проблемы генетической и прикладной минералогии*. М.: Наука, 1990. С. 54–72.

25. Моисеенко В.Г., Моисеенко Н.В., Сафронов П.П. Наноразмерное золото в рудах Покровского месторождения // *Докл. РАН*. 2010. Т. 435 (4). С. 527–530.

26. Петровская Н.В. Самородное золото. М.: Наука, 1973. 348 с.

27. Feldtman W. // *Trans. Inst. Min. Metall*. 1914/1915. Vol. 5, N 24. P. 329–339.

28. Пальянова Г.А. Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 220 с.
29. Некрасов И.Я. Олово в магматическом процессе. М.: Наука, 1984. 236 с.
30. Дистлер В.В., Юдовская М.А. Флюидный транспорт и газотранспортные реакции в процессах концентрирования и отложения благородных металлов // Геодинамика, магматизм и минерогенез континентальных окраин Севера Пацифики. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2003. Т. 3. С. 33–35.
31. Будяк А.Е., Горячев Н.А., Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Соцкая О.Т., Брюханова Н.Н. Геохимия рассеянного органического вещества в золоторудных месторождениях черносланцевых формаций // Докл. РАН. 2015. Т. 463, № 6. С. 692–695.

REFERENCES

1. Yanovskii V.M. Zolotorudnye mestorozhdeniya v uglerodistykh terrigennykh kompleksakh. Modeli gidrotermal'no-metasomaticheskogo orudineniya. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*. 2004;(2):87-92. (In Russ.).
2. Meretukov M.A. Zoloto i prirodnoe uglerodistoe veshchestvo. M.: Izdatel'skii dom «Ruda i Metall»; 2007. 112 s. (In Russ.).
3. Benevol'skii B.I. Zoloto Rossii. M.: Geoinformtsentr; 2002. 402 s. (In Russ.).
4. Moiseenko V.G., Kuznetsova I.V. Vzaimosvyaz' urana, zolota i ugleroda v rudoobrazovanii. *Mezhdunarodnyi zhurnal gumanitarnykh i estestvennykh nauk*. 2017;(12):40-46. (In Russ.).
5. Spangenberg J., Frimmel H.E. Basin-internal derivation of hydrocarbons in the Witwatersrand Basin, South Africa: evidence from bulk and molecular $\delta^{13}\text{C}$ data. *Chemical Geology*. 2001;173(4):339-355.
6. Frimmel H.E., Minter W.E.L. Recent developments concerning the geological history and genesis of the Witwatersrand gold deposits, South Africa. *Society of Economic Geologists. Special Publication*. 2002;9:17-45.
7. Nemerov V.K., Razvozhzaeva E.A., Spiridonov A.M., Sukhov B.G., Trofimov B.A. Nanodispersnoe sostoyanie metallov i ikh migratsiya v uglerodistykh prirodnykh sredakh. *Doklady Akademii Nauk*. 2009;425(2):233-236. (In Russ.).
8. Betehtin A.G. Kurs mineralogii. M: Gosgeoltekhizdat; 1961. 539 s. (In Russ.).
9. Safronov P.P. Rudnaya mineralizatsiya v grafit soderzhashchikh porodakh Khankaiskogo massiva Primor'ya po dannym rastrovoy ehlektronnoi mikroskopii. *Vestnik Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN*. 2018;(4):78-96. (In Russ.). <https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5228.2018.10.4.78-96>.
10. Rogulina L.I., Voropaeva E.N., Safronov P.P. Mineral'nye paragenezisy Artsevskoi rudonosnoi struktury kak pokazatel' otsenki orudneniya (Dal'negorsk, Primor'e). In: *Minerageniya Severo-Vostoka Azii: Materialy II Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii*, 15-19 avgusta 2011. Ulan-Udeh; 2011. S. 133-135. (In Russ.).
11. Rogulina L.I., Safronov P.P., Voropaeva E.N., Terebilo V.I. Mineralogicheskie osobennosti rudooproyavleniya Trekhrechenskogo – novogo ob'ekta Artsevskoi rudonosnoi struktury v Primor'e. *Razvedka i okhrana nedr*. 2013;(6):8-15. (In Russ.).
12. Neroda O.N., Safronov P.P., Ostapenko N.S. Novoe v mineralogii rud Pokrovskogo mestorozhdeniya po rezul'tatam ehlektronno-mikroskopicheskikh issledovanii. In: *Samorodnoe zoloto: tipomorfizm mineral'nykh assotsiatsii, usloviya obrazovaniya mestorozhdenii, zadachi prikladnykh issledovanii: materialy Vserossiiskoi konferentsii*. 29-31 marta 2010. Moskva: IGEM RAN; 2010. T. 2. S. 91-93. (In Russ.).
13. Ostapenko N.S., Neroda O.N., Safronov P.P. Geologicheskie usloviya, faktory formirovaniya i osobennosti mineralogii rud Pokrovskogo zolotoserebryanogo mestorozhdeniya (Priamur'e). *Tikhookeanskaya Geologiya*. 2013;32(5):19-34. (In Russ.).
14. Chekryzhov I.Yu., Panichev A.M., Safronov P.P., Golokhvast K.S. Nano- i mikrochastitsy prirodnogo splava (Au-Cu-Ag) v tseolititakh kak vozmozhnoe ob'yasnenie ikh antibakterial'noi aktivnosti. In: *Meditssinskaya fizika-2010: III Evraz. kongr. po med. fizike i inzhenerii*. Moskva: MGU; 2010. S. 317-318. (In Russ.).
15. Chekryzhov I.Yu., Panichev A.M., Safronov P.P., Golokhvast K.S., Bukhtiyarov V.I. Geologicheskie i biologicheskie aspekty nakhodki mikrochastits prirodnogo splava (Au-Cu-Ag) v kainozoiskikh tseolitizirovannykh tufakh Vanchinskoi vpadiny (Primorskii krai). *Doklady Akademii Nauk*. 2011;436(1):103-105. (In Russ.).
16. Kuznetsova I.V., Safronov P.P. Samorodnoe zoloto kor vyvetrivaniya Nizhneselmdzhinskogo zolotonosnogo uzla (Priamur'e). *Litosfera*. 2021;21(2):239-255. (In Russ.). <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2021-21-2-239-255>.

17. Safronov P.P., Kuznetsova I.V. Osobennosti sostava samorodnogo zolota tekhnogennykh rossypei na primere Nizhneselemdzhinskogo zolotonosnogo uzla (Priamur'e). *Izvestiya Tomskogo Politekhnicheskogo Universiteta. Inzhiniring Georesurov*. 2017;328(2):46-58. (In Russ.).

18. Kuznetsova I.V., Safronov P.P., Moiseenko N.V. Veshchestvenno-mineral'naya kharakteristika tekhnogennykh rossypei – potentsial'nykh istochnikov blagorodnogo metalla (na primere Nizhneselemdzhinskogo zolotonosnogo uzla Priamur'ya, Rossiya). *Georesursy*. 2019;21(1):2-14. (In Russ.). <https://doi.org/10.18599/grs.2019.1.2-14>.

19. Safronov P.P., Kuznetsova I.V. Autigennoe mineraloobrazovanie kak ob'ektivnyi faktor transformatsii tekhnogennykh rossypei. *Geologiya i mineral'no-syr'evye resursy Sibiri*. 2021;(3):83-93. (In Russ.). <https://doi.org/10.20403/2078-0575-2021-3-83-93>.

20. Maksimov S.O., Safronov P.P., Chekryzhov I.Yu., Kuz'mina T.V. Flyuidnaya priroda uglerodzatsii i ob'emnoi argillizatsii na Gusevskom mestorozhdenii farforovykh kamnei (Yuzhnoe Primor'e). *Doklady Akademii Nauk*. 2012;444(4):434-439. (In Russ.).

21. Maksimov S.O., Safronov P.P. Obrazovanie kobal'tonosnykh zhelezomargantsevykh korok pri flyuidnoi destruktsii silikatnogo veshchestva. *Doklady Akademii Nauk*. 2016;466(4):467-472. (In Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0869565216040216>.

22. Maksimov S.O., Safronov P.P. Geokhimicheskie osobennosti i genezis kontinental'nykh kobal'tonosnykh zhelezomargantsevykh obrazovaniy. *Geologiya i Geofizika*. 2018;59(7):931-950. (In Russ.). <https://doi.org/10.15372/GiG20180703>.

23. Solonenko V.P. Geologiya mestorozhdeniy grafita Vostochnoi Sibiri i Dal'nego Vostoka. M.: Gosgeolizdat; 1951. 384 s. (In Russ.).

24. Malinko S.V., Nosenko N.A. Geneticheskie svyazi datolita Dalnegorskogo mestorogdeniya I problema formirovaniya borosilicatnykh rud. In: *Problemy geneticheskoi i prikladnoi mineralogii*. M.: Nauka; 1990. S. 54-72. (In Russ.).

25. Moiseenko V.G., Moiseenko N.V., Safronov P.P. Nanorazmernoe zoloto v rudakh Pokrovskogo mestorozhdeniya. *Doklady Akademii Nauk*. 2010;435(4):527-530. (In Russ.).

26. Petrovskaya N.V. Samorodnoe zoloto. M.: Nauka; 1973. 348 s. (In Russ.).

27. Feldtman W. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*. 1914/1915;5(24):329-339.

28. Pal'yanova G.A. Fiziko-khimicheskie osobennosti povedeniya zolota i srebra v protsessakh gidrotermal'nogo rudoobrazovaniya. Novosibirsk: Izd-vo Sibirskogo otdeleniya RAN; 2008. 220 s. (In Russ.).

29. Nekrasov I.Ya. Olovo v magmaticheskom prozesse. M.: Nauka; 1984. 236 s. (In Russ.).

30. Distler V.V., Yudovskaya M.A. Flyuidnyi transport i gazotransportnyue reakzii v prozessah konzentrirovaniya i otlozheniya blagorodnykh metallov. In: *Geodinamika, magmatizm i minerageniya kontinentalnykh okrain Severa Pazifikii*. Magadan: SVKNII DVO RAN; 2003. T. 3. S. 33-35. (In Russ.).

31. Budyak A.E., Goryachev N.A., Razvozhzaeva E.A., Spiridonov A.M., Sozkaya O.T., Bryuhanova N.N. Geohimiya rasseyannogo organicheskogo vechestva v zolotorudnykh mestorozhdeniyah chernoslazevykh formazii. *Doklady Akademii Nauk*. 2015;463(6):692-695. (In Russ.).