

А.В. РУСЛАН, Н.Н. БАРИНОВ

Микро-наноминералогия золота и платины в графитоносных метаморфических комплексах Приморья

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучена минерализация золота и платины в графитоносных метаморфических комплексах Приморья. Она имеет рассеянно-вкрапленный характер и локализуется в виде тонкодисперсных (0,1–60 мкм) выделений как в графитовых рудах, так и во вмещающих породах. Впервые установлены минералы платины: самородная платина и интерметаллические соединения платины с оловом и свинцом. Выявлено медистое, никелистое и палладистое золото. Полученные данные позволяют связать происхождение минералов золота и платины главным образом с эндогенными процессами при участии глубоких восстановленных флюидов.

Ключевые слова: золото, платина, графит, Матвеевско-Нахимовский террейн, Приморье.

Micro-nanomineralogy of gold and platinum in the graphite-bearing metamorphic complexes of Primorye.
A.V. RUSLAN, N.N. BARINOV (Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok).

Mineralization of gold and platinum in the graphite-bearing metamorphic complexes of Primorye was studied by scanning electron microscopy (SEM). It features scattered distribution with localizing as dispersed particles (0.1–60 μm) both in graphite ores and host rocks. Platinum minerals such as native platinum and intermetallic compounds of platinum with tin and lead were firstly established in the study. The obtained data indicate that the origin of minerals of gold and platinum is related largely to endogenic processes with the participation of deep reduced fluids.

Key words: gold, platinum, graphite, Matveevsko-Nakhimovskiy Terrane, Primorye.

Введение

Исследованиями последних десятилетий в России и за рубежом были установлены новые промышленные типы месторождений благородных металлов в углеродсодержащих (черносланцевых) толщах и их метасоматитах [3]. Примером могут служить месторождения Средняя Падма (Карелия), Тимское (Курская область), Сухой Лог (Иркутская область), Наталкинское (Магаданская область) и др. Из зарубежных аналогов наиболее известны месторождения Любин (Польша), Цзуньи (Китай), Бакырчик (Казахстан), Мурунтау (Узбекистан), Кумтор (Киргизия). Данные рудные образования характеризуются стратиформным типом оруденения, его постоянной ассоциацией с углеродистым веществом пород, полиэлементным составом руд, приуроченностью руд к зонам рассеянной сульфидной или сульфид-сульфоарсенидной минерализации, низкой степенью регионального метаморфизма вмещающих пород.

Графитоносные метаморфические комплексы Матвеевско-Нахимовского и Кабаргинского терреинов (Приморье) относятся к особому типу углеродсодержащих формаций [9].

*РУСЛАН Алексей Валерьевич – младший научный сотрудник, БАРИНОВ Николай Николаевич – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: aleksei_ruslan@mail.ru

Необходимость их изучения на наличие благородных металлов возникла в связи с появлением аналитических данных о повышенных концентрациях (единицы–десятки г/т) золота, платины, а также палладия и серебра в пробах графитосодержащих пород [6].

Работа выполнена в рамках специального проекта под научным руководством академика А.И. Ханчука. Одной из наиболее существенных и методически сложных задач проекта было выявление форм нахождения благородных металлов и особенностей их распределения. Исследования подобного рода представляют большой интерес не только для оценки данного объекта. Они являются составной частью крупной фундаментальной проблемы – развития учения о веществе рудных месторождений, закономерностях, условиях и механизмах их формирования.

Краткий геологический очерк района исследования

Территория, охватывающая Матвеевско-Нахимовский и Кабаргинский террейны (рис. 1), с современных позиций рассматривается как каледонское складчатое сооружение притихоокеанского сегмента Центрально-Азиатского орогенного пояса [1].

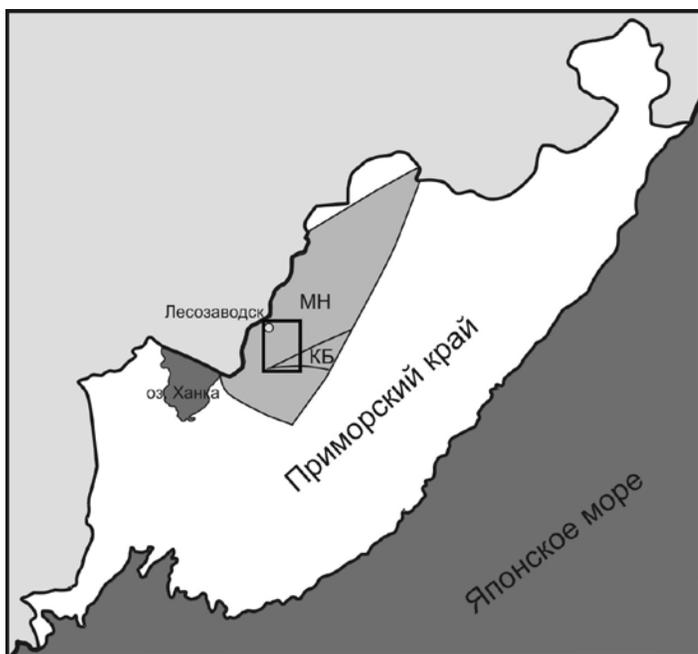


Рис. 1. Схема расположения Матвеевско-Нахимовского (МН) и Кабаргинского (КБ) террейнов. Составлена на основе тектонической схемы Приморья [1]. Прямоугольником отмечен район исследований

Возраст стратифицированных образований, слагающих террейны, по данным А.И. Ханчука с соавторами [7], оценивается во временном интервале средний рифей – ранний кембрий.

В пределах Кабаргинского террейна развиты (снизу вверх) вулканогенно-терригенные (графитистые, кварцево-серицит-графитистые, филлитовидные кварцево-серицитовые сланцы, графитовые кварциты, основные и кислые эффузивы и др.), карбонатные (доломитовые и кальцит-доломитовые мраморы) и кремнисто-вулканогенные (углисто-кварцевые, кремнисто-хлоритовые, кварцево-серицитовые сланцы, джеспилиты, кварциты, основные и кислые эффузивы и др.) отложения, метаморфизованные в условиях от эпидот-амфиболитовой до зеленосланцевой фации [1]. Перечисленные комплексы

смяты в систему складок субширотного, реже северо-западного и северо-восточного простираний.

Породы Матвеевского-Нахимовского террейна, подвергнутые высокоградиентному метаморфизму в условиях амфиболитовой и гранулитовой фаций, в нижней части разреза представлены диопсид-кальцитовыми, реже форстерит-кальцитовыми и кальцит-доломитовыми мраморами с редкими прослоями биотитовых сланцев и известково-силикатных пород, подстилающих биотитовые и высокоглиноземистые сланцы и гнейсы, содержащие отдельные маломощные прослои гранатовых, магнетитовых, графитовых кварцитов, эвлизитов, мраморов, известково-силикатных пород, графитовых гнейсов и эндербитов. Разрез венчает толща биотитовых, биотит-амфиболовых сланцев и гнейсов с прослоями амфиболитов и кальцифиров [1]. Перечисленные породы образуют купольную структуру, в пределах которой они интенсивно мигмитизированы и включают согласные инъекции биотитовых и лейкократовых гранитогнейсов.

Методы анализа и минералы благородных металлов

При изучении распределения благородных металлов в высокоуглеродистых породах исследователи в большинстве случаев сталкиваются с трудностями анализа тонкодисперсных форм их выделений. В данной работе использовалась уже апробированная методика, заключающаяся в исследовании форм нахождения благородных металлов в сколах и порошках графитсодержащих пород с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [8].

Идентификация форм выделений благородных металлов была проведена в лаборатории микро- и наноисследований Аналитического центра Дальневосточного геологического института ДВО РАН на сканирующем электронном микроскопе EVO-50 XVP, оснащенный энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350. Подготовка проб включала в себя дробление и измельчение каменного материала, отобранного в ходе полевых работ, с последующим квартованием каждой пробы. Сканирование обособленных частиц пород проводилось в режиме обратноотраженных электронов. Энергетические спектры в выбранных точках были получены при ускоряющем напряжении 30 кВ. Интерпретация данных энергодисперсионного микроанализа осуществлялась по нескольким точкам анализа, включающим как сами выделения благородных металлов, так и вмещающую их матрицу.

В результате детальной съемки проб основных разновидностей графитсодержащих пород удалось обнаружить многочисленные тонкодисперсные (0,1–60 мкм) выделения различных благороднометалльных фаз (рис. 2). Анализ их составов показал присутствие благородных металлов в самородной форме, а также в виде интерметаллических соединений с оловом и свинцом (см. таблицу).

Минералы золота и платины в графитоносных метаморфических комплексах Матвеевско-Нахимовского и Кабаргинского террейнов Приморья

Минерал	Формула
<i>Самородные металлы</i>	
Платина	Pt
<i>Неупорядоченные твердые растворы и интерметаллические соединения</i>	
Медистое золото	(Au, Ag, Cu)
Палладистое золото	(Au, Ag, Pd)
Никелистое золото	NiAu
Поликсен	(Pt, Fe, Cu)
Палладистая платина	(Pt, Pd)
Интерметаллиды платины и олова	(Pt, Sn, Ag, Cu)Sn
Интерметаллиды платины и свинца	(Pt, Pb)Pb, (Pt, Pb)Pb ₂

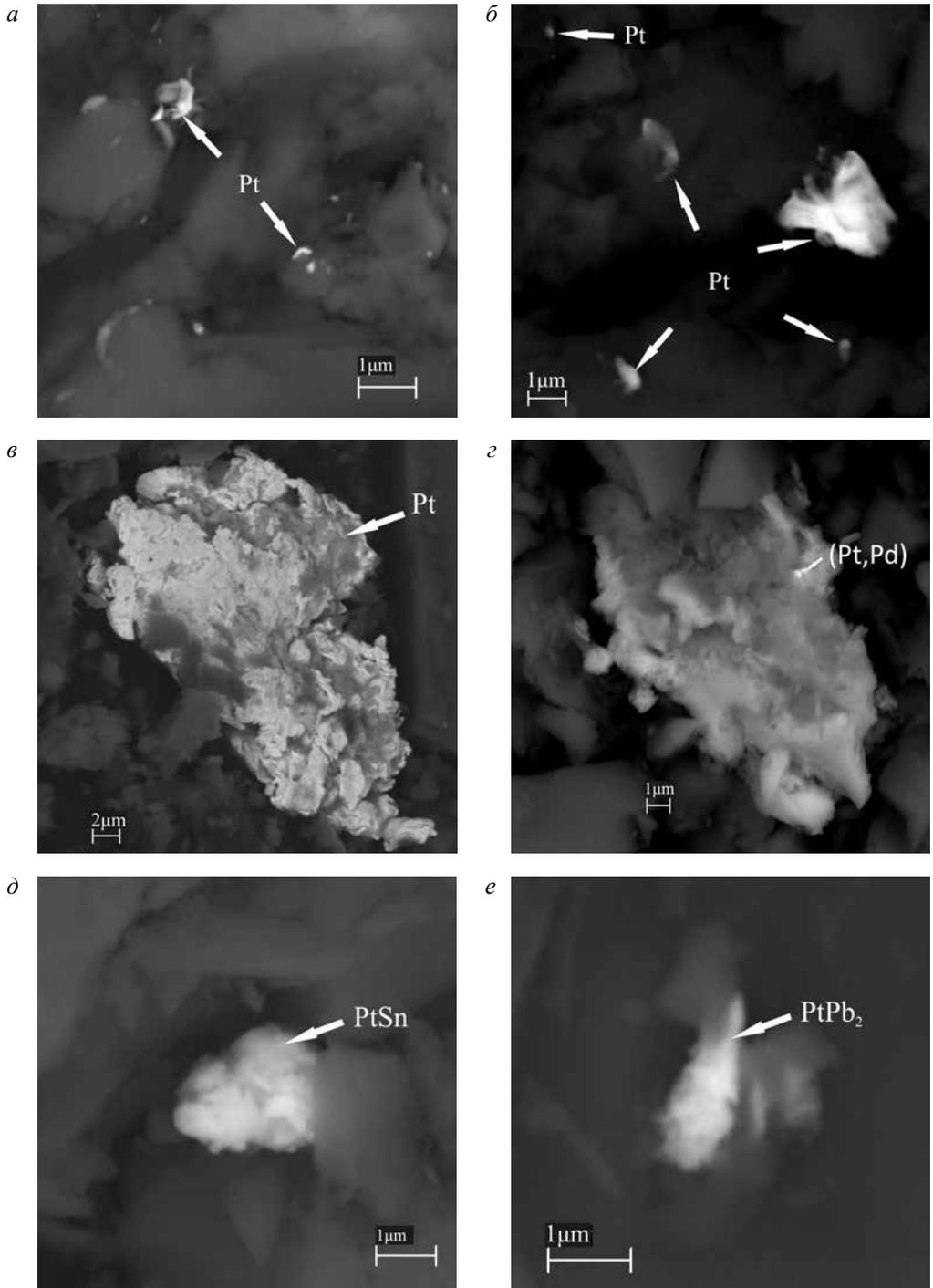


Рис. 2. Минералы платины в графитосодержащих породах: *a* – скопление тонких зерен высокопробной платины в графитистом кристаллосланце, обр. AP-24; *б* – скопление микро- и нанозерен «чистой» платины в графитизированном кальцифире, обр. AP-1(1); *в* – микровыделение «чистой» платины в графитизированном кальцифире, обр. AP-1(1); *г* – микровыделение палладистой платины в графитистом кристаллосланце, обр. AP-24; *д* – интерметаллид PtSn в метабазитовом сланце, обр. AP-36/2; *е* – интерметаллид PtPb₂ в метабазитовом сланце, обр. AP-1(1)

В графите были установлены выделения, отвечающие по составу никелистому (Ni 6,43 мас. %), медистому (Cu 20–30 мас. %) и палладистому (Pd 14,86 мас. %) золоту.

В пробах графитизированного кальцифира, графитистого и метабазитового сланцев впервые обнаружены выделения высокопробной платины (рис. 2 а–в). Это дискретные ксеноморфные частицы (размер сечений 100 нм – 60 мкм), рассеянные в графит-карбонат-силикатной матрице пород. Реже устанавливаются выделения палладистой (Pd 15,6 мас. %) платины (рис. 2з). Кроме самородной платины впервые были обнаружены микроразмерные Pt–Sn-, Pb–Cl–Pt-, Pt–Sn–Pb–Cd–Cu-содержащие фазы, представляющие интерметаллические соединения платины с оловом и свинцом (рис. 2 д–е).

Обсуждение результатов

Как известно, благородным металлам в черносланцевых формациях присуще широкое разнообразие форм нахождения. К ним относятся собственно минералы (самородные металлы, интерметаллиды, сульфиды), примеси в сульфидах и металлоорганические комплексы [4]. Находки золота и платины, представленные только самородной формой (палладистая, высокопробная платина, медистое, палладистое и никелистое золото) и в виде интерметаллидов (платина с оловом и свинцом), подтверждают высказанное ранее мнение об особом типе благороднометалльной минерализации в графитоносных метаморфических комплексах Приморья [8].

В результате исследований был установлен рассеянно-вкрапленный характер распределения благороднометалльной минерализации в графитсодержащих породах. Размер выделений благородных металлов варьировал в диапазоне от сотен нм до десятков мкм. Они приурочены как к высокометаморфизованному углеродистому веществу (графиту), так и к твердым растворам Fe–Cr, хлорсодержащим фазам, кальциту, амфиболам и кварцу. В то же время вопросы источников благородных металлов и механизма их транспортировки в зону минералообразования продолжают оставаться дискуссионными. По нашему мнению, происхождение благороднометалльной минерализации в графитоносных метаморфических комплексах Приморья связано главным образом с эндогенными процессами при участии глубинных восстановленных флюидов. Ведущей формой миграции металлов при переносе такими флюидами обычно считаются хлоридные комплексы [2]. Однако экспериментально доказана возможность экстракции и переноса платины в виде элементоорганических соединений [5]. Учитывая экспериментальные данные и особенности состава обнаруженных выделений благородных металлов, можно предположить, что их транспорт осуществлялся в виде комплексов с углеродом (карбонилов, галоген-карбонилов и т.п.).

Выводы

Благородные металлы концентрируются в графитоносных метаморфических комплексах Приморья в виде тонкодисперсных выделений размером от сотен нанометров до десятков микрометров. Они представлены самородными золотом и платиной, а также интерметаллидами платины с оловом и свинцом.

Неравномерное распределение в породах, тонкая дисперсность и особенности состава выделений благородных металлов позволяют связать формирование благороднометалльной минерализации главным образом с эндогенными процессами при участии глубинных восстановленных флюидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России: в 2 кн. / под ред. А.И. Ханчука. Владивосток: Дальнаука, 2006. Кн. 1. 572 с.

2. 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.
3. Додин Д.А., Додина Т.С., Золосев К.К., Коротеев В.А., Чернышов Н.М. Платина России: состояние и перспективы // Литосфера. 2010. № 1. С. 3–36.
4. Марченко Л.Г. Микро-наноминералогия золота и платиноидов в черных сланцах. Алматы: Интерпресс-Казахстан, 2010. 146 с.
5. Салова Т.П., Симакин А.Г. Перенос платины сухим восстановленным флюидом системы CO-CO₂ при P = 2 кбар // Взаимодействие в системах флюид–расплав–кристалл: Сб. трудов Всерос. ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва: ГЕОХИ РАН, 2016. С. 67–68.
6. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. Первые данные о золото-платиноидном оруденении в углеродистых породах Ханкайского массива и прогноз крупного месторождения благородных металлов в Приморском крае // Докл. РАН. 2004. Т. 397, № 4. С. 1–5.
7. Ханчук А.И., Вовна Г.М., Киселев В.И., Мишкин М.А., Лаврик С.Н. Первые результаты U-Pb-геохронологических исследований пород гранулитового комплекса Ханкайского массива Приморья (метод LA-ICP-MS) // Докл. РАН. 2010. Т. 434. № 2. С. 212–215.
8. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Руслан А.В., Лихойдов Г.Г., Баринов Н.Н. Природа графитизации и благороднометалльной минерализации в метаморфитах северной части Ханкайского террейна, Приморье // Геол. рудн. месторожд. 2013. Т. 55, № 4. С. 261–281.
9. Khanchuk A.I., Plyusnina L.P., Berdnikov N.V. Noble metal and graphite formation in metamorphic rocks of the Khanka terrane, Far East Russia // J. Asian Earth Sci. 2015. Vol. 99. P. 30–40.