

УДК 553.9+546.59 (571.6)

©А.В.Подгаецкий, А.А.Черепанов, 2014

**КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ ПОРОД ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА
КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО БЛАГОРОДНОМЕТАЛЬНОГО СЫРЬЯ****А.В.Подгаецкий (Институт проблем комплексного освоения недр РАН), А.А.Черепанов (Институт тектоники и геофизики им. Ю.А.Косыгина ДВО РАН)**

Современными аналитическими методами исследованы вещественный состав и благороднометальная минерализация углеродистых черносланцевых пород Дальнего Востока. Определены основные минеральные ассоциации неорганической части, а также формы вкрапленного графита и рудных минералов. Предложена эффективная методика подготовки проб углеродистых сланцев к анализу на присутствие благородных металлов. Установлена связь концентраций золота и элементов платиновой группы с содержанием графита в пробах.

Ключевые слова: черные сланцы, графит, благородные металлы, методы физико-химического анализа.

Подгаецкий Андрей Викторович. podgan@mail.ru, Черепанов Александр Андреевич, alekscherepanov@yandex.ru

COMPREHENSIVE ANALYSIS OF THE BLACK SHALE ROCKS OF THE FAR EAST AS A PERSPECTIVE OF NOBLE MATERIALS**A.V.Podgaetskii, A.A.Cherepanov**

Modern analytical methods investigated material composition and noble-metal mineralization of carbon black shale rocks of the Far East. The main mineral associations inorganic portion and the shape of graphite inclusions and ore minerals. An efficient method of sample preparation for analysis of carbonaceous shales of the presence of noble metals. The connection between the concentration of gold and platinum group elements with graphite content in the samples.

Key words: black shales, graphite, noble metals, methods of physicochemical analysis.

Проблема благороднометального потенциала черносланцевых толщ в последнее время активно обсуждается геологами [1–4, 6–10]. По мере накопления данных о генезисе и условиях формирования этого специфического типа оруденения встает вопрос о практической реализации накопленных знаний, поскольку углеродистые породы являются наиболее вероятными нетрадиционными источниками золота и платиноидов в будущем. Вместе с тем, данные по содержаниям благородных металлов в таких породах противоречивы, формы их нахождения и происхождение, технология извлечения не изучены.

Цель проведенных исследований — создание современного аналитического комплекса оптимального для оперативного изучения вещественного состава и технологических свойств различных типов черносланцевых пород.

Объекты и методы исследования. Изучены широко распространенные в пределах Буреинского и Ханкайского срединных массивов рифей-кембрийские черносланцевые толщ. На Буреинском массиве исследованиями охвачены высокоуглеродистые породы сутырской и кимканской толщ, Ханкайском — образования эксгальационного графита Тургеневского рудопроявления. В их составе выделяются углеродсодержащие сланцы, филлиты, метаалевролиты, гнейсы с содержанием $C_{орг}$ 1–22%.

Породам свойственны черная окраска, сульфидизация различной интенсивности, иногда сеть тонких кварцевых прожилков. Углеродистый материал представлен тонкодисперсным аморфным агрегатом и графитом в виде тонкой вкрапленности и тонких (0,001–0,03 мм) чешуек.

Черносланцевые толщ Дальнего Востока разнообразны как по составу, так и по происхождению. Наряду с типичными черными сланцами, выделяются высокоуглеродистые породы, для которых характерны повышенное (до 20% и более) содержание углерода и более высокая степень его метаморфизма (до графита). Среди изученных проб к таковым относятся образцы графитовых сланцев месторождения Союзное и рудопроявления Тургеневское. Месторождение Союзное расположено в Кимканском окраинном прогибе Буреинского массива. Разрез представлен чередованием более десятка пластов высокоуглеродистых пород со средним содержанием графита 16–18%. Наиболее графитонесные пачки сложены переслаивающимися графитовыми и графитсодержащими кварцево-сланцевыми, кварц-полевошпатовыми и другими сланцами. Графит в рудных телах нередко кристаллический, крупно-среднечешуйчатый. В пегматитах встречается переотложенный (эксгальационный?) графит смоляно-черного цвета, заполняющий трещины.

1. Химический состав неорганической части пород и руд

Элементы	Кимканская толща					Сутырская толща					Месторождение Союзное							Месторождение Тургеньское		
	548	632	633	636	1	562г	560	566	570	653	706	709	711	9-120	728	731	732			
%	SiO ₂	75,20	66,27	67,31	69,65	66,4	76,21	80,97	69,95	61,56	68,83	63,80	52,52	52,59	44,12	64,81	64,33	G		
	Al ₂ O ₃	11,24	18,88	17,37	15,24	11,4	11,75	20,97	14,43	20,95	14,68	14,87	14,11	12,49	10,88	19,20	21,26	7,86		
	Na ₂ O	0,26	0,23	0,21	0,18	0,22	0,23	0,22	0,11	0,17	0,34	0,73	0,38	0,21	0,26	2,37	0,62	н/у		
	K ₂ O	2,23	4,52	4,14	3,74	4,18	2,52	4,26	1,51	3,31	4,63	9,19	1,75	1,82	1,30	5,33	8,90	0,16		
	CaO	0,027	0,031	0,025	0,019	0,02	0,028	0,032	0,083	0,084	0,16	0,08	0,08	4,82	16,44	3,10	1,47	10,58		
	MgO	0,47	1,23	1,17	1,00	0,53	0,57	1,05	0,34	1,11	0,17	0,15	2,19	1,03	3,23	1,28	1,03	0,87		
	TiO ₂	0,40	0,74	0,67	0,62	0,63	0,40	0,42	0,22	0,65	0,55	0,22	0,14	0,86	0,71	0,43	0,30	0,10		
	Fe ₂ O ₃	4,31	2,66	3,91	3,95	1,31	1,66	2,22	3,25	1,03	1,13	1,87	2,97	3,53	4,60	1,69	1,04	3,25		
	Cr	599	133	106	116	330	143	99	198	155	105	10	30	30	20	25	12	14		
	Zn	0,00	29	27	24	75	36	67	90	16	40	<10	<10	<10	<10	686	978	3230		
1/1	Rb	80	140	126	113	166	120	171	81	134	202	30	10	10	10	324	568	н/у		
	Sr	30	81	76	70	206	85	92	42	42	79	30	20	20	20	617	145	60		
	Zr	116	158	140	134	141	117	146	73	158	209	0,00	20	10	10	350	69	70		

Примечание. Жирным шрифтом даны результаты анализа пробы методом РФЛС, курсивом — возбуждением спектра от дуги; н/у — элемент не установлен.

Эта разность графита отличается наибольшей чистотой и наиболее упорядоченной кристаллической структурой [3, 10].

Химический состав проб определялся двумя методами: рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФЛС) на спектрометре ARL Advant'X (аналитик Н.Г.Новикова) и возбуждением спектра от дуги постоянного тока (дуговой спектрометр ИСП-28, ИГЕМ РАН). Фазовый анализ (РФА) проведен на дифрактометре XRD-7000 «SHIMADZU» с использованием отфильтрованного CuK α -излучения. Технический анализ углеродсодержащего сырья осуществлялся на термогравиметрическом анализаторе TGA-701 LECO. Растровая электронная микроскопия выполнена на микроскопах LEO 1420VP с микроанализатором OXFORD INCA ENERGY 350 и JSM-6610LV (аналитик Е.В.Копорулина). Содержание благородных металлов измерено методом ICP-MS (прибор XII ICP-MS Thermo Scientific) с СВЧ пробоподготовкой (микроволновая система MARS 5, демоцентр компании «Интераналит»). Сорбционные свойства пород определялись на приборе AUTOSORB-1. Для петрографического описания шлифов использовались промышленный оптический микроскоп OLYMPUS и конфокальный лазерный сканирующий микроскоп VK 9700 KEYENCE (аналитик А.Н.Краснов). Концентрирование благородных металлов не проводилось. Основное изучение геологических материалов осуществлялось в Аналитическом центре изучения природных веществ при комплексном освоении недр ИПКОН РАН.

Определение состава и технологических свойств черносланцевых пород. Оработка методик обогащения минерального сырья требует оперативного контроля за изменениями химического состава получаемых продуктов. С этой целью проведен сравнительный анализ результатов определения элементного состава методами РФЛС и возбуждением спектра от дуги постоянного тока (табл. 1, проба 548). Полученные данные показали, что, несмотря на простоту выполнения измерений и пробоподготовки, точности дугового спектрометра не достаточно для детальной оценки состава алюмосиликатной матрицы черносланцевых углеродистых пород.

С учетом данных химического состава рентгенометрически определены основные минеральные ассоциации неорганической части каждой разновидности черносланцевых пород (табл. 2). Основные породообразующие минералы неорганической части кимканской и сутырской толщ — мусковит и кварц с примесью минералов глин в некоторых пробах сутырской толщи (рис. 1, а). В образце месторождения Самарское вместо мусковита отме-

2. Минеральный состав неорганической части графитосодержащих сланцев и руд

Номера проб	Характеристика пород	Фазовый состав неорганической части по данным РФА
Кимканская толща		
548	Филлитовидный сланец	Кварц, мусковит
632	Графитистый сланец	
633		
636		
1	Графитистый сланец	Кварц, КПШ
Графитовый концентрат 1		Кварц, мусковит
Графитовый концентрат 2		
Сутырская толща		
562-т	Углисто-кварц-серицитовый сланец	Кварц, мусковит
560	Кварц-серицит-графитовый сланец	Кварц, мусковит, каолинит
566		Кварц, мусковит
570		
653	Графитистый сланец	Кварц, мусковит, каолинит
Месторождение Союзное		
706	Гнейсовидный графитовый сланец	Кварц, микроклин
709	Графитовый сланец из контакта с пегматитом	
711	Слоистый графитовый сланец	Кварц, мусковит, клинопозит
9-120	Графитовый сланец	
728		Кварц, мусковит, микроклин, кальцит, диопсид
Рудопроявление Тургеневское		
731	Графитосодержащая руда	Кварц, мусковит, микроклин, хлорит
732		Кварц, мусковит, микроклин
Месторождение Тургеневское		
Крупночешуйчатый графит		Пренит

чена кварц-полевошпатовая ассоциация. В графитовых сланцах месторождения Союзное преобладают кварц и КППШ с примесью мусковита, клиноцоизита, диопсида.

Формы вкраплений графита и рудных минералов в сланцах изучались при петрографическом исследовании аншлифов (рис. 2).

Для изученных проб как углеродсодержащего сырья выполнен технический анализ с определением влажности, зольности и выхода летучих веществ (табл. 3). Зольный остаток, полученный после нагрева до 950°C и выдержки проб при проведении анализа, использовался для определения термостойкости исследуемых пород. Отмечено, что термообработка при 950°C приводит к частичному или полному распаду кристаллической решетки

мусковита, диагностируемому по исчезновению или смещению рефлексов дифракционного спектра минерала (см. рис. 1, б). Известно [5], что в интервале 800–1000°C снижается прочность мусковита в связи с его дегидратацией и перестройкой решетки. При более высоких температурах (1000–1200°C) исходный мусковит полностью распадается с образованием игольчатого муллита и аморфной фазы. Глубина трансформации кристаллической решетки мусковита при нагревании обусловлена ее дефектностью и определяется, по-видимому, степенью метаморфизма пород. Кроме мусковита, при термообработке разлагается хлорит, присутствующий в виде примеси в некоторых пробах проявления Тургеневское. Существенные изменения претерпевает клиноцоизит. Его рефлексы становятся менее интенсивными и более диффузными. Структура кварца при нагреве до 950°C не изменяется.

Учитывая, что флотация углеродсодержащих пород и выход графитового концентрата во многом определяются площадью поверхности и свойствами его породных частиц, проанализирована сорбционная активность черных сланцев и графитовых проб (табл. 4). Наибольшей сорбционной активностью отличаются кимканские сланцы, что связано со структурой порового пространства породы и высоким содержанием в ней тонкодисперсных, в том числе графитовых, частиц.

Изучение благороднометалльного оруденения черных сланцев. Включения рудных минералов и формы выделения благородных металлов в углеродистых и графитовых сланцах изучены методами растровой электронной микроскопии. Исследовались пробы исходных графитовых пород, отобранные по разрезу изучаемых толщ, без концентрации содержащихся в них благороднометалльных соединений и самородных включений.

Анализ энергодисперсионных спектров сланца кимканской толщи (рис. 3) показывает, что последний представляет собой алюмосиликатную матрицу, состоящую из кварца и К-слюды с включениями оксидов Fe в виде гематита или магнетита. В матрице встречаются включения сульфидов серебра (акантит) и его самородных частиц. По данным микрозондового анализа более разнообразен состав включений в алюмосиликатной матрице сланцев сутырской толщи и месторождения Союзное. В них, помимо оксидов Fe, установлены титаномагнетит, рутил, оксид или гидроксид Ag-U, ксенотим, зерна минеральных фаз, содержащих фосфор и редкие земли. Фотографии и соответствующие энергодисперсионные спектры некоторых включений приведены на рис. 4.

Преобладание соединений серебра в самородной и сульфидной формах среди благороднометалль-

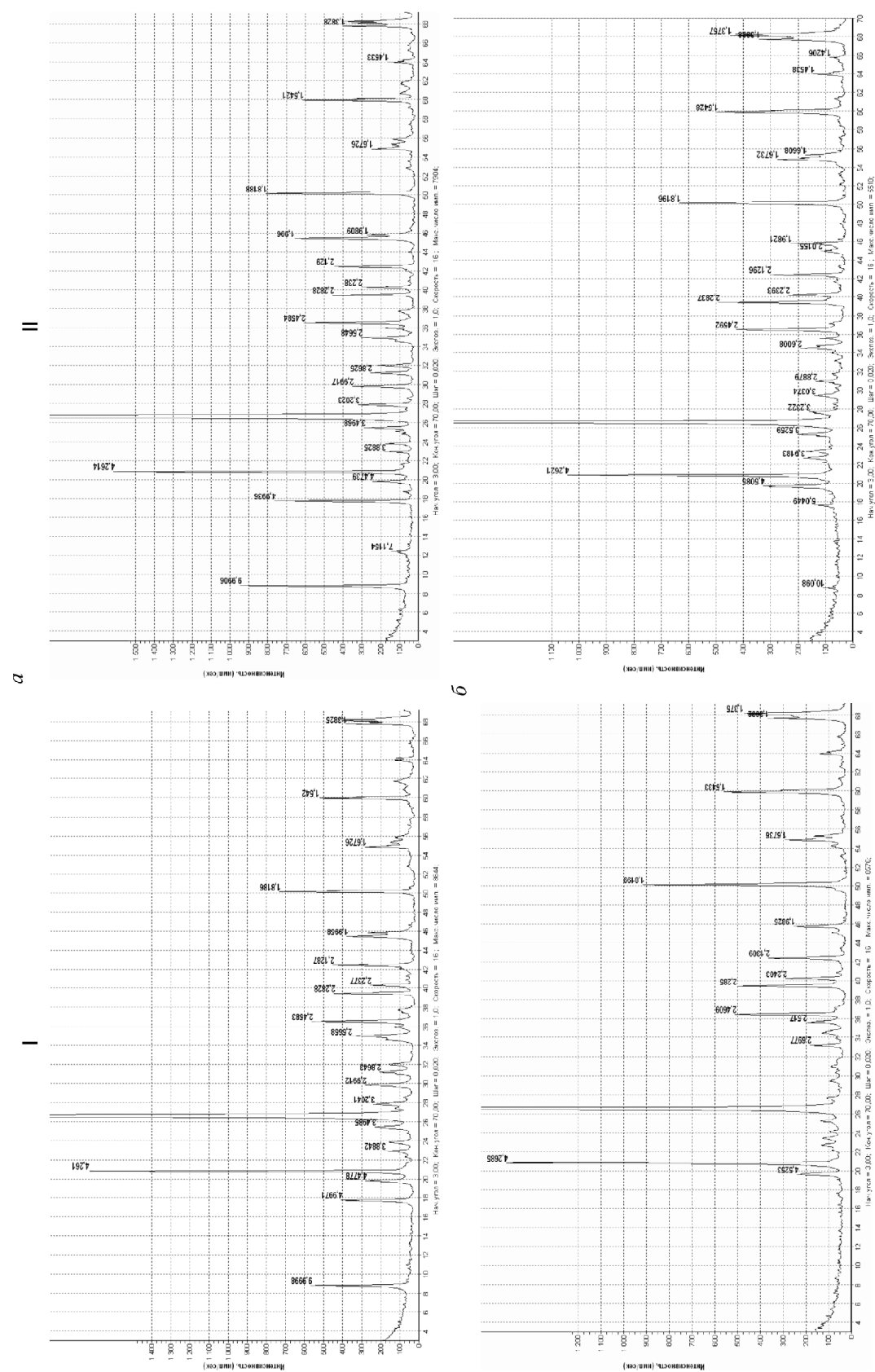
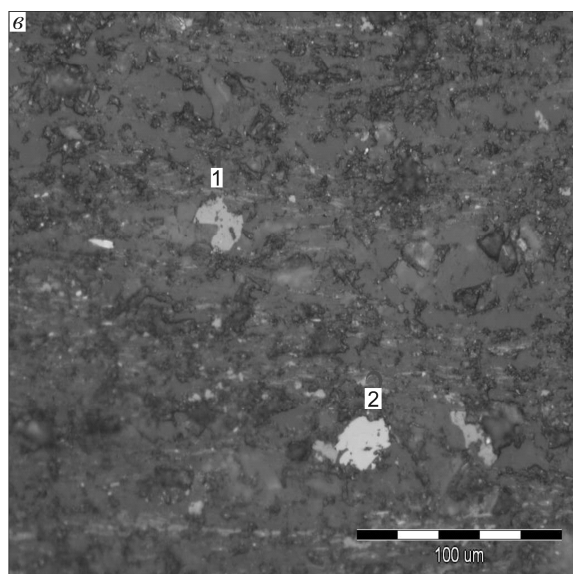
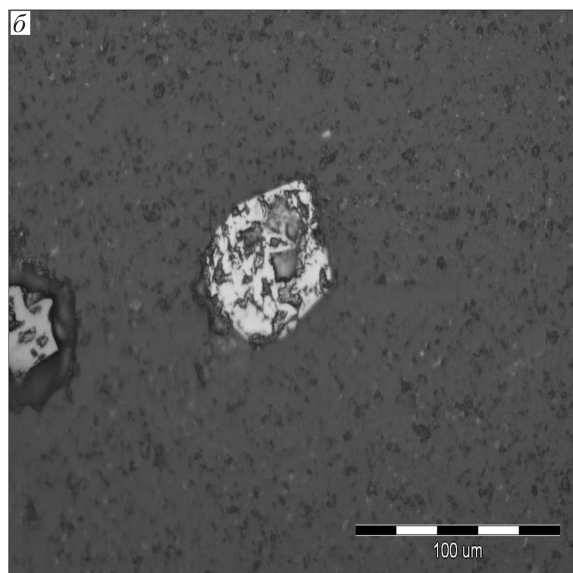
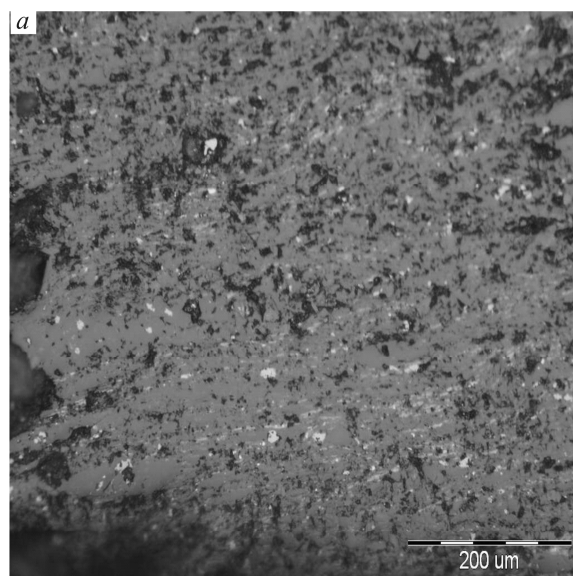


Рис. 1. Рентгенограммы исходной (а) и термически обработанной (б) проб киманской (I) и сутырской (II) толщ



3. Технический анализ черных сланцев, графитосодержащих руд и графита

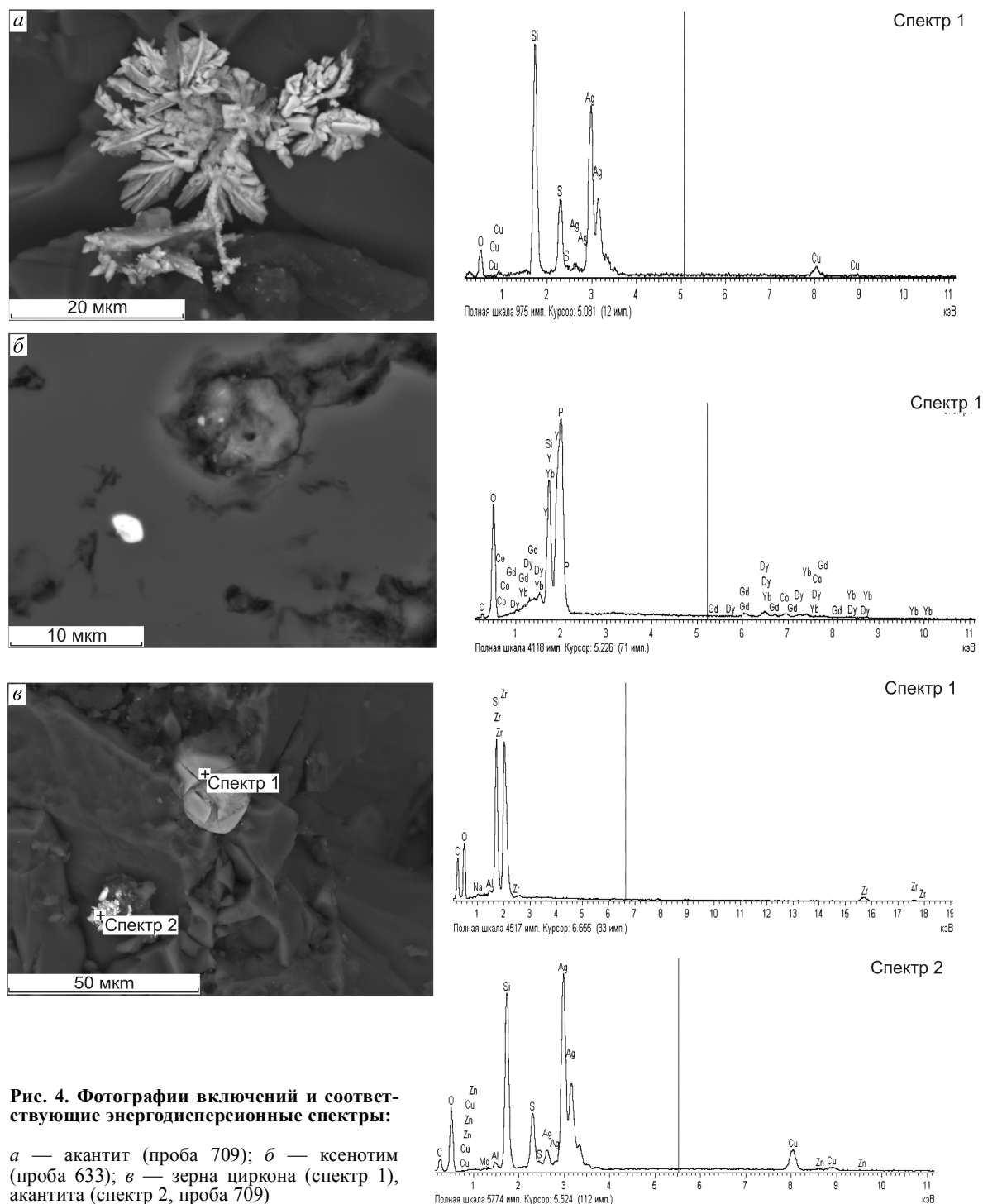
Номера проб	Влажность, %	Выход летучих, %	Зольность, %
<i>Кимканская толща</i>			
548	0,59	4,23	95,19
632	0,44	4,53	95,16
633	0,52	4,69	95,41
636	0,47	4,88	95,04
<i>Сутырская толща</i>			
1	0,69	4,22	86,55
562-т	0,31	4,28	94,05
560	0,35	4,44	94,62
566	0,32	3,32	93,60
570	0,41	4,05	91,4
653	0,55	4,59	95,19
<i>Рудопоявление Тургеневское</i>			
731	0,15	5,32	94,68
732	0,15	7,42	92,58
G	1,16	6,59	92,89

ных выделений объясняется тем, что исследования проводились на пробах исходных черносланцевых пород, в которых относительная частота встречаемости включений Ag – Au – Pt, по данным предшествующих исследований, составляет 100:10:1. Минеральные и металлоорганические соединения Au и Pt обнаруживаются, как правило, в гравитационных и флотационных концентратах или остатках после химического растворения сланцев [7–10].

Определение содержаний Au и элементов платиновой группы. Проблема определения содержания благородных металлов в черных сланцах является одной из самых важных при анализе этого типа горных пород. В литературе отмечается крайняя нестабильность получаемых результатов анализов — от очень высоких содержаний до практически нулевых в зависимости от применяемых методов. Так, результаты определений содержаний Au и платиноидов в высокоуглеродистых породах кимканской и сутырской толщ разными методами дали следующий разброс значений, г/т: Au от 0,01 до 47, Pt от 0,01 до 105, Pd от 0,01 до 48. Основные причины расхождения результатов связаны с потерями летучих металлоорганических комплексов, неполным вскрытием графита при пробоподготов-

Рис. 2. Включения графита и рудных минералов в черных сланцах:

a — участок сланца, насыщенный включениями графита и оксидов железа; *б* — пирит в кварце; *в* — магнетит (1), гетит (?) (2) в породе



жаний благородных металлов (табл. 5). Сравнивались результаты наших определений с данными модифицированных методов кислотного разложения, дающих наибольшие значения содержаний благородных металлов. На одних и тех же самых или аналогичных пробах (табл. 5). Видно, что наши

результаты сопоставимы по содержанию Au и Pd и в некоторых случаях лучше по Pt. При этом следует учесть, что применение HClO_4 и CrO_3 взрыво- и огнеопасно, а также требует значительно большего времени для анализа. Метод микроволнового нагрева полностью обеспечивает безопасность

5. Сравнение результатов определения разными методами содержания благородных металлов в породах кимканской и сугырской толщ

ICP с СВЧ пробоподготовкой				ICP-MS с кислотным вскрытием				Обжиг и разложение с HClO ₄				Обжиг с SiO ₃ в качестве окислителя				
Порода	Au	Pt	Rd	Порода	Au	Pt	Rd	Порода	Au	Pt	Rd	Примечание	Порода	Au	Pt	Rd
Кимканская толща																
ФС	0,035	0,956	0,087	УС	0,095	0,005	0,019	ГС	0,042	0,019	0,033	Стандартный метод с обжигом 650°	ГС	0,24	16,41	н.о.
ГС	0,168	0,319	0,084	ГС	0,121	0,034	0,087	ГС	0,640	0,063	0,301	То же, с разложением HClO ₄ , 30 суток	ГС	0,008	5,42	н.о.
								ГС	0,376	0,038	0,009	То же, 2 часа + H ₃ BO	ГС	0,05	3,36	н.о.
													ГС	0,19	2,78	н.о.
Сугурская толща																
ГС	0,108	0,259	0,235	ГС	0,367	0,020	0,035	ГС	0,279	0,028	0,066	Стандартный метод с обжигом 650°	ГС	0,008	0,82	н.о.
ГС	0,000	0,228	0,088	ФС	0,025	0,005	0,013	ГС	0,769	0,022	0,026	То же, без обжига	ГС	Следы	8,17	н.о.
								ГС	1,321	0,064	0,117	То же, с разложением HClO ₄ , 30 суток	ГС	0,127	5,48	н.о.
								ГС	0,625	0,054	0,068	То же, 2 часа	ГС	0,025	2,09	н.о.
								ГС	0,901	0,014	0,008	То же, + H ₃ BO ₃				

Примечание: ГС — графитистый сланец, ФС — флюитовый сланец, УС — углистый сланец.

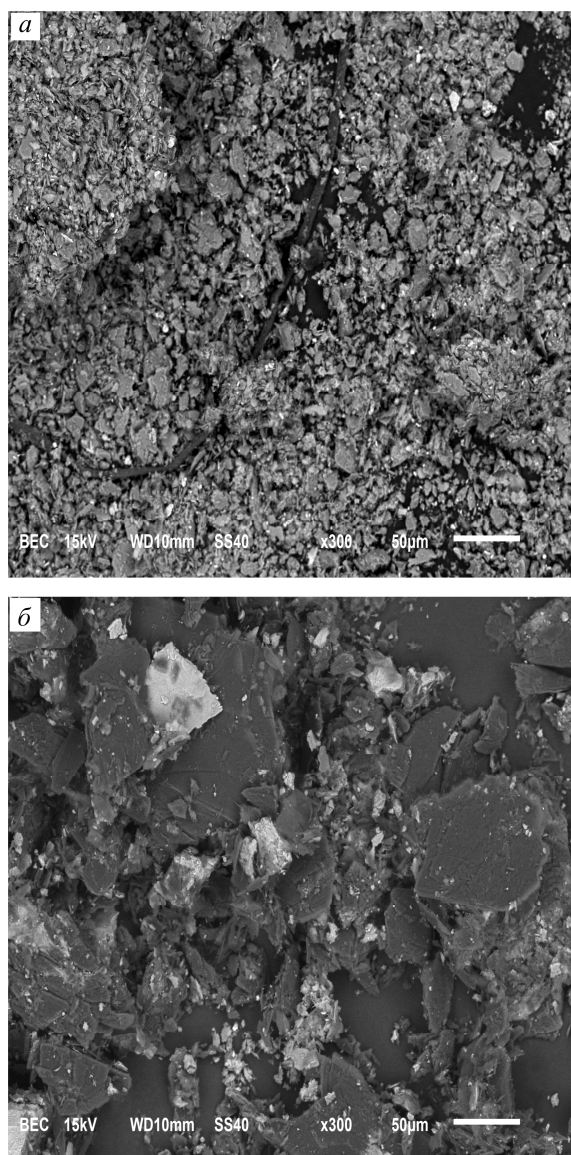


Рис. 5. Фотографии дисперсных (а) и крупночешуйчатых (б) выделений графита

работ и может рассматриваться как эффективный способ повышения экспрессности, производительности и экономичности анализов по определению содержания благородных металлов в черносланцевых породах и продуктах их обогащения.

Исследование графитов. Одновременно с изучением черносланцевых пород кимканской толщи изучались пробы тонкодисперсного графита, более или менее равномерно распределенного в объеме породы и выделенного в виде флотационных концентратов. Для анализа крупночешуйчатой разновидности минерала, характерной для графитовых месторождений, отобраны пробы графитсодержащих руд и эксгаляционного графита рудопроявле-

ния Тургеневское [7, 8]. Из прожилка в пробе 732 под биноклем выделен мономинеральный образец крупночешуйчатого графита (обр. G). Фотографии дисперсных и крупночешуйчатых выделений графита, полученные методом растровой электронной микроскопии, приведены на рис. 5.

Тонкодисперсный графит кимканской и сутырской толщ рентгенометрически диагностируется только при анализе флотационных концентратов, где он находится в тесном срастании с минералами вмещающих пород — кварцем и мусковитом. Рентгенограмма крупночешуйчатого графита проявления Тургеневское указывает на высокую степень упорядоченности структуры минерала и наличие небольшой примеси пренита. Элементный состав графитсодержащих руд и мономинеральной фракции графита этого проявления см. табл. 1. Следует отметить повышенное содержание Zn и Rb в рудах и графите этого проявления. Благороднометалльные включения в тонковкрапленных разностях кимканского графита практически не отличаются от таковых вмещающих пород: ксенотим, оксиды железа, акантит. Включения в крупночешуйчатом графите представлены в основном пиритом и халькопиритом.

Анализ содержания благородных металлов в графитовых концентратах и мономинеральных выделениях показывает, что увеличение содержания графита в пробе сопровождается повышением концентрации Au в среднем в 5 раз, Pt — в 1,5 раза, Pd — в 3–5 раз по сравнению с рядовыми пробами. В одном образце концентрата зафиксировано содержание Pt около 80 г/т. Увеличение концентрации от 1 мг/т до 1 г/т в единичных пробах свидетельствует о крайне неравномерном распределении платиноидов и золота, что характерно для металлоносных сланцев. В целом полученные результаты могут служить подтверждением предположения о существовании природных форм выделения благородных металлов, характерных для графитовых сланцев — металл-углерод-кислородных композиций. Ряд авторов отмечают присутствие значительного количества платины в составе графита в виде таких комплексов, обладающих высокой устойчивостью к кислотному разложению [1, 4, 6, 9]. Приводятся сведения о том, что платина в биофильных формах извлекается в графитовый концентрат, причем рудный потенциал минерализации данного типа может достигать десятков грамм на 1 т, что также находит подтверждение в полученных нами результатах.

Итак, комплексом современных аналитических методов проведен анализ различных типов высокоуглеродистых сланцев Дальнего Востока с опре-

делением некоторых технологических свойств и содержаний благородных металлов. Принципиальная новизна этого типа руд заключается в нахождении значительного количества благородных металлов в виде органоминеральных композитов, локализованных в кристаллических (графит) и аморфных соединениях углерода на наноуровне. Проанализированы особенности минерального и химического составов некоторых типов черносланцевых пород. Определены формы, морфология и состав благороднометаллических включений. Используемый комплекс позволяет исследовать как минеральную, так и органическую часть пород. Особое внимание было уделено разработке методики определения содержаний Au и платиноидов в черных сланцах и графитовых концентратах. Как показали полученные результаты, в этом направлении можно считать перспективным применение микроволновой подготовки черносланцевых проб к анализу на присутствие благородных металлов. Необходимо расширить исследования углеродсодержащих пород и руд для разработки надежных и экспрессных методов анализа, а также технологий извлечения благородных металлов из упорных золото-платиновых руд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александрова Т.Н., Черепанов А.А., Бердников Н.В.* Результаты минералогического и технологического изучения благороднометаллической минерализации углеродистых пород сутырской и кимканской толщ Буреинского массива // Мат-лы IV Всероссийской научной конференции с участием иностранных ученых «Проблемы комплексного освоения георесурсов». Хабаровск, 2011. Т. 1. С. 229–235.
2. *Кубракова И.В., Торопченкова Е.С.* Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях // ЖАХ. 2013. Т. 68. № 6. С. 524–534.
3. *Минералого-геохимическая характеристика графита углеродистых сланцев Дальнего Востока России: новые данные* / А.И.Ханчук, Н.В.Бердников, Т.Г.Шуилова и др. // ДАН. 2013. Т. 451. № 6. С. 666–669.
4. *Природа графитизации и благороднометаллической минерализации в метаморфитах северной части Ханкайского террейна, Приморье* / А.И.Ханчук, Л.П.Плюснина, А.В.Руслан и др. // Геология рудных месторождений. 2013. Т. 55. № 4. С. 261–281.
5. *Термический анализ минералов и горных пород* / В.П.Иванова, Б.К.Касатов, Т.Н.Красавина, Е.Л.Розина. – Л.: Наука, 1974.
6. *Формы выделения благородных металлов в углеродистых сланцах на Дальнем Востоке России* / Н.В.Бердников, Т.Н.Александрова, Н.С.Коновалова и др. // Тез. докл. конференции «Тектоника, магматизм и геодинамика Востока Азии». Хабаровск, 2011. С. 159–162.
7. *Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И.* Графитизированные комплексы северной части Ханкайского террейна — новый тип комплексных благороднометаллических месторождений // Вестн. ОНЗ РАН. 2010. Т. 2.
8. *Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И.* Углеродизация и геохимическая специализация графитоносных пород северной части Ханкайского террейна, Приморье // Геохимия. 2010. № 2. С. 115–125.
9. *Черепанов А.А., Александрова Т.Н., Бердников Н.В.* Первые данные по благородной минерализации высокоуглеродистых сланцев Дальнего Востока и технологии их переработки // Прогнозная оценка технологических свойств полезных ископаемых методами прикладной минералогии. Петрозаводск, 2013. С. 79–85.
10. *Черепанов А.А., Бердников Н.В.* Минералого-геохимические особенности графита и благороднометаллической минерализации месторождения Союзного (Дальний Восток) // Тихоокеанская геология. 2013. Т. 32. № 4. С. 80–87.