

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНО- И РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО ОРУДЕНЕНИЯ В КАЙНОЗОЙСКИХ УГЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЮГА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

А.П. Сорокин^{1,2}, В.И. Рождествина², В.М. Кузьминых¹, С.М. Жмодик³,
Г.Н. Аношин^{3,4}, В.Н. Митькин⁵

¹ Амурский научный центр ДВО РАН, 675000, Благовещенск, пер. Релочный, 1, Россия

² Институт геологии и природопользования ДВО РАН, 675000, Благовещенск, пер. Релочный, 1, Россия

³ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

⁴ Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

⁵ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3, Россия

В рамках настоящей статьи представлены системные исследования возрастных парагенезисов и латеральной сопряженности областей торфо- и золотонакопления. Изучены закономерности формирования благородно- и редкометалльного оруденения в кайнозойских угленосных отложениях юга Дальнего Востока. Рассмотрены вопросы миграционных свойств благородных металлов, их поведения в различных средах. На основе литературных и экспериментальных исследований проведен анализ и выбор наиболее оптимальных методов определения содержаний благородных металлов, редких и редкоземельных элементов. Экспериментально подтверждена летучесть благородных металлов. Проведенные эксперименты впервые показывают масштабы переноса БМ при горении угля в виде ультратонких частиц и существенно расширяют представления об их миграционных свойствах, а также позволяют наметить пути решения проблем их извлечения при аналитических и технологических операциях. Выделены перспективные площади в угленосных бассейнах с благородно- и редкометалльным оруденением.

Благородные, редкие и редкоземельные элементы, кайнозойские угленосные отложения, миграционные свойства.

THE REGULARITIES OF FORMATION OF NOBLE- AND RARE-METAL MINERALIZATION IN CENOZOIC CARBONIFEROUS DEPOSITS IN THE SOUTHERN FAR EAST

A.P. Sorokin, V.I. Rozhdestvina, V.M. Kuz'minykh, S.M. Zhmodik, G.N. Anoshin, and V.N. Mit'kin

We performed system studies of age parageneses and lateral conjugation of peat and gold accumulation areas, as well as the regularities of formation of noble- and rare-metal mineralization in Cenozoic coaliferous deposits in the south of the Russian Far East. The migration properties of noble metals (NMs) and their behavior in different media are considered. Based on literature data and results of experimental studies, we performed analysis and selection of the most optimal methods for the quantitative determination of NMs and trace and rare-earth elements. The experiments have confirmed the NM fugacity and have shown for the first time the scales of transportation of NMs as ultrafine particles during coal combustion. The obtained results significantly expand the notions of the migration properties of NMs and serve as the key to the solution of the problem of NM extraction in analytical and technological processes. Also, areas promising for noble- and rare-metal mineralization have been revealed in coal basins.

Noble metals, trace and rare-earth elements, Cenozoic coaliferous deposits, migration properties

ВВЕДЕНИЕ

Присутствие благородных металлов (БМ) в углях было установлено в США в конце XIX в., но еще долгое время это открытие не привлекало большого внимания. В течение целого ряда последующих десятилетий прошлого столетия в публикациях по Северной и Южной Америке, Англии, Германии и других стран появлялись разноречивые данные о концентрациях благородных металлов в угленосных породах, которые в дальнейшем, как правило, не получали достоверного подтверждения, резко снижая этим привлекательность находок.

Этап масштабного и системного изучения рудоносности угленосных отложений, несмотря на столетнюю историю открытия, приходится на окончание прошлого и начало текущего столетий. За это время благороднометалльное оруденение установлено в целом ряде угленосных бассейнов Сибири, Забайкалья, Дальнего Востока, Украины, Башкирии, Болгарии, Великобритании, Казахстана, Узбекистана, Таджикистана, Китая и других стран. В процессе развития исследований большее внимание стало уделяться расширению спектра полезных компонентов в углях. В первую очередь это относится к изучению редкометалльной минерализации, перспективам извлечения ценных и полезных компонентов, разработке технологии комплексной переработки и вопросам экологии угленосных месторождений [Ратынский и др., 1982а,б; Иванов и др., 1984; Юдович и др., 1985; Юдович, Кетрис, 1986; Кизильштейн и др., 1988; Валиев и др., 1993; Рихванов и др., 1994; Угольная база..., 1997; Леонов и др., 1998; Шпирт и др., 1999; Арбузов и др., 2000; Мейтов, 2001; Zhang et al., 2004; Крапивенцева, 2005а,б; Seredin, Finkelman, 2008; Ketris, Yudovich, 2009; Сорокин и др., 2009; Рождествина, Сорокин, 2010; Митькин и др., 2010; Сорокин и др., 2012; и др.].

В настоящее время известно более 100 месторождений угля с аномальными концентрациями БМ — Au, Ag и элементов платиновой группы (ЭПГ) — Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt. Исследуются их генетические типы, формы нахождения в углях, миграция и формы переноса в природных процессах и условия локализации. При этом особое внимание уделяется физико-химическим процессам их взаимодействия с органическим веществом [Чухров, 1955; Фишер и др., 1974; Finkelman, Aruscavage, 1981; Chyi, 1982; Варшал и др., 1984, 1990, 1994, 2000; Абрамов и др., 1993; Oman et al., 1997; Середин, 1997, 2002, 2004; Буряк, Бакулин, 1998; Dai et al., 2003; Юдовская и др., 2003; Seredin, Finkelman, 2008; Сорокин и др., 2009; Рождествина, Сорокин, 2010; Митькин и др., 2010; Сорокин и др., 2012; и др.].

Несмотря на существенные достижения в изучении благороднометалльного оруденения в углях, остаются нерешенными вопросы надежности аналитических определений этих металлов в углеродсодержащих средах, их форм переноса, полноты перехода в растворенное состояние и условий выпадения из растворов, влияния органического вещества на их миграционные свойства и ряд других важных аспектов. На решение этих вопросов и направлены исследования вышеуказанных научных организаций ДВО и СО РАН.

РАЗМЕЩЕНИЕ УГЛЕ- И ЗОЛОТОНОСНЫХ СТРУКТУР, ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ ТОРФО- И РОССЫПЕОБРАЗОВАНИЯ

Восточная окраина Евразии — территория с наиболее широким геолого-минералогическим разнообразием, особенно в зоне сопряжения Центрально-Азиатского и Тихоокеанского складчатых поясов. Металлогенетические провинции этого региона (Становая, Буреинская, Восточно-Сихотэалинская и др.) включают целый ряд золоторудных, редких, редкометалльных и золотороссыпных месторождений мелового и кайнозойского возраста, приуроченных к орогенным структурам с высокой степенью подвижности, многоактным магматизмом и глубоким уровнем эрозионного среза. Основные угленосные бассейны этой территории — Верхнезейский, Гербикино-Огоджинский, Амуро-Зейский, Буреинский, Среднеамурский, Бикино-Уссурийский и другие — обрамляют рудные провинции или располагаются в их пределах.

В рамках настоящих исследований опорным участком этого региона выбран Зейско-Буреинский бассейн, который в совокупности с прилегающим обрамлением, по степени угленасыщенности и золотоносности не имеет себе равных на восточной окраине Евразии. Это — крупнейшая отрицательная структура Дальнего Востока, которую с запада и юга обрамляют Малохинганское, с севера и востока Янкано-Тукурингро-Джагдинское и Туранское горно-складчатые сооружения (рис. 1). Бассейн характеризуется продолжительным (со средней юры по плиоцен) прерывисто-унаследованным типом развития, длительным существованием гидросети и наиболее широким (средняя юра—миоцен) на востоке России временным интервалом угленакопления (рис. 2). «Трангрессивный» тип формирования этой структуры обеспечивал образование в мезозое и кайнозое эшелонированную систему разновысотных торфяных залежей, развивавшихся от центра бассейна к периферии, с наиболее молодым — кайнозойским уровнем в пределах Тынды-Зейского, Южно-Тукурингского, Притуранского, Приамурского и других межгорных и предгорных прогибов [Сорокин, Худяков, 1978]. Они образуют Пиканско-Сергеевскую, Селемджинско-Ерковецкую и Завитинско-Архаринскую угленосные площади с рядом крупных месторождений, общие ресурсы которых определяются более чем 12 млрд т (рис. 3). Указанные площади сопряжены с горно-складчатыми сооружениями, на периферии которых, наряду с углями, локализованы палеогеновые, неогеновые и четвертичные россыпи золота [Сорокин и др., 2009].

Возрастные парагенезисы и латеральная сопряженность областей торфо- и золотонакопления, свидетельствуют о масштабности взаимосвязанных кайнозойских процессов, происходивших на границе Зейско-Буреинского бассейна с областями сноса. В пределах последних распространены Становая,

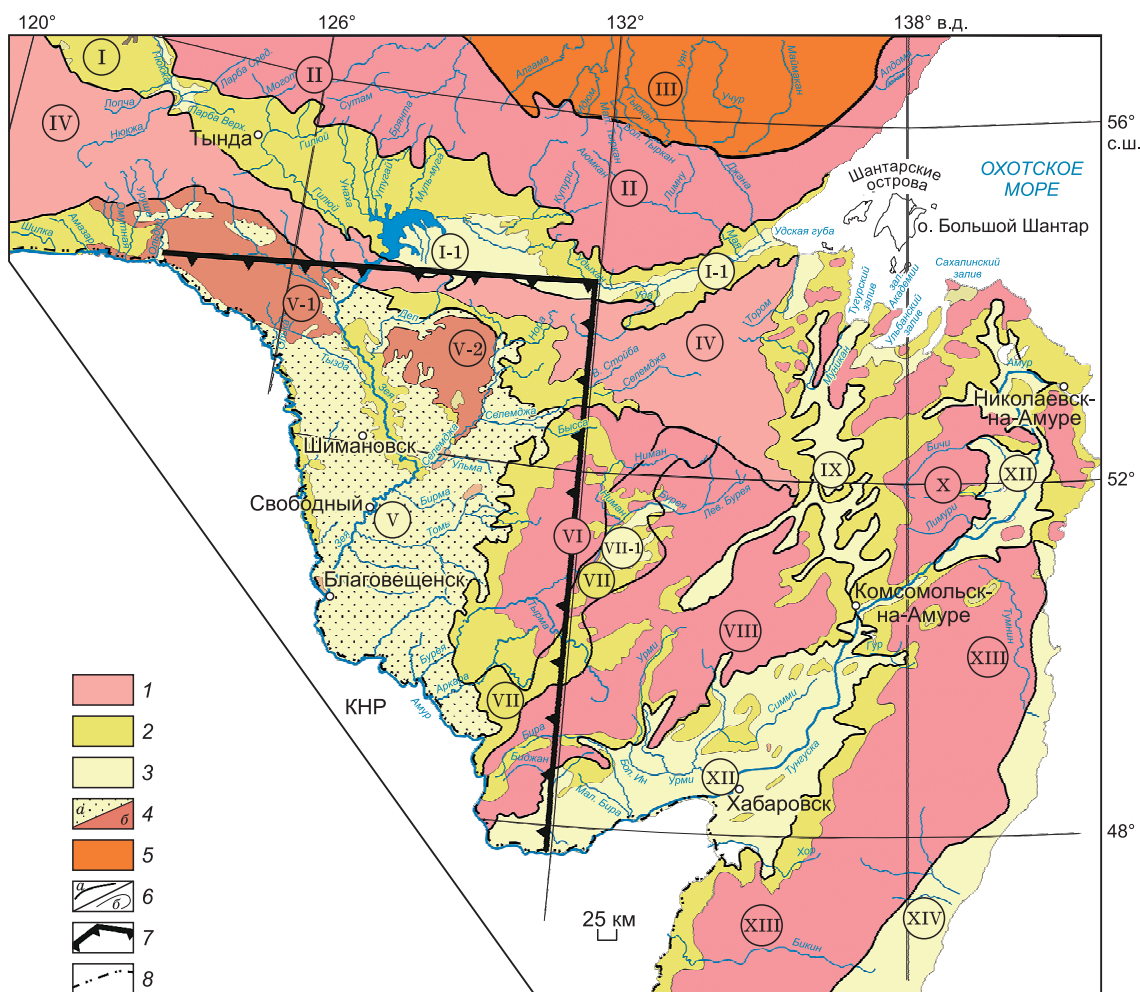


Рис. 1. Схема морфоструктурного районирования юга Российского Дальнего Востока. Составили: А.П. Сорокин, В.Д. Глотов, С.В. Нужнов, 1996.

Горно-складчатые сооружения: 1 — сводовые и глыбовые поднятия: Становое (II), Янкано-Тукурингро-Джагдинское (IV), Туранское (VI), Буреинское (VIII), Амуро-Тугурское (X), Сихотэ-Алиньское (XIII); 2 — межгорные понижения: Тында-Зейское (I), Хинганско-Ниманское (VII) и предгорные денудационные поверхности; 3 — межгорные бассейны: Зейско-Удский (I-1), Верхнебуреинский (VII-1), Конино-Хурмулинский (IX), Нижнеамурский (XI), Среднеамурский (XII), Прибрежный (XIV); 4 — равнинно-платформенные области: а — Зейско-Буреинский бассейн (V); б — восточные горные массивы: Гонжинский (V-1), Октябрьский (V-2); 5 — антиклизы (III — Алданская); 6 — границы: морфоструктур I (а), II порядка (б); 7 — район исследований; 8 — граница Российской Федерации.

Джагдинская и Буреинская золотоносные провинции с проявлениями и месторождениями золото-кварцевой, золото-сульфидной, золото-редкометалльной, золото-серебряной, медно-порфировой формаций [Эйриш, 2002]. Процессы гипергенеза, проявленные в позднем мезозое, палеогене и миоцене, привели к образованию в пределах межгорных и предгорных прогибов многоярусных россыпных месторождений золота с минералами ЭПГ и редких металлов (РМ), нередко содержащих пласти и линзы углей (россыпи Нагиминская, Грязнушка и др. (Верхнее Приамурье)). Указанные пограничные структуры в кайнозое создавали наиболее благоприятные условия не только для накопления БМ, но и для формирования торфяных залежей.

Имеющиеся данные свидетельствуют о высоких концентрациях благородных и других редких металлов (РМ), в том числе и редкоземельных элементов (РЗЭ), в угленосных бассейнах Российского Дальнего Востока и Китая [Бакулин, Черепанов, 2003; Кузьминых, Сорокин, 2004; Середин, 2007; Черепанов, 2008; Сорокин и др., 2009; Рождествина, Сорокин, 2010; Вялов и др., 2010; Сорокин и др., 2012].

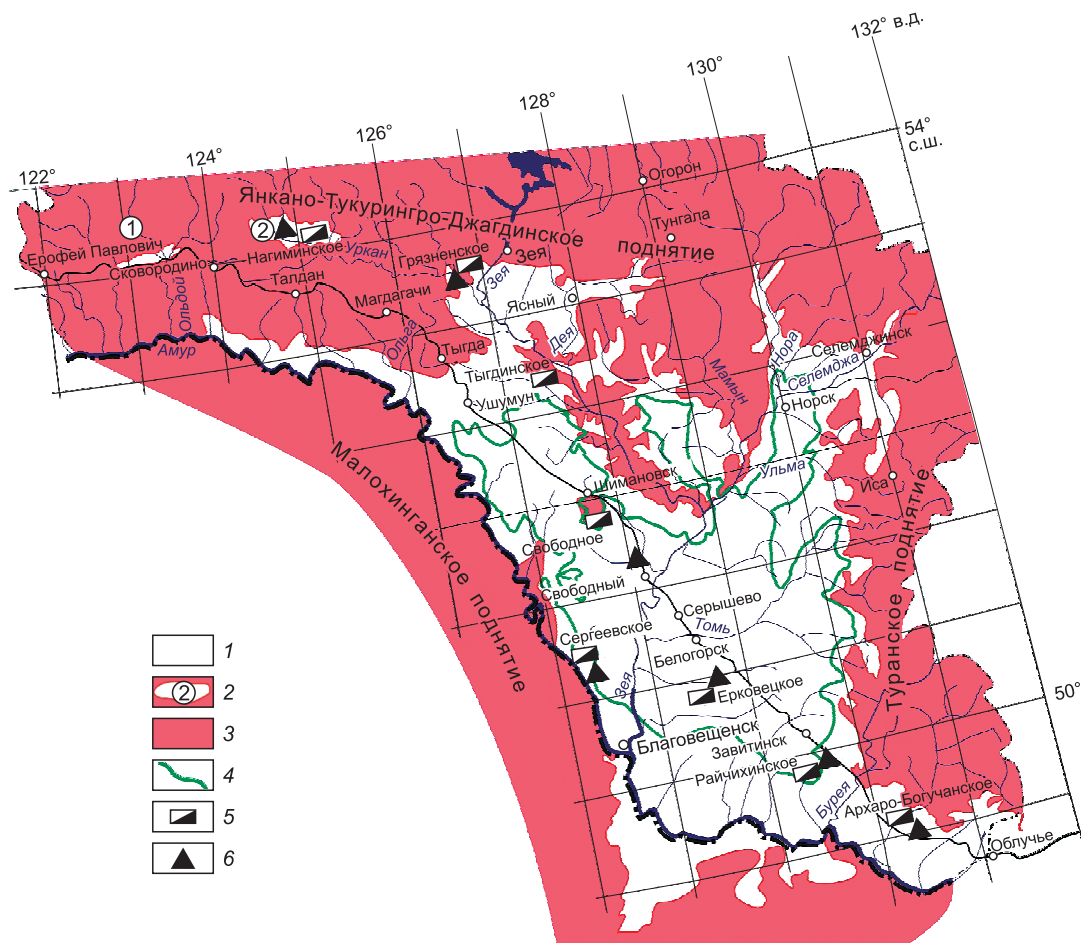


Рис. 2. Схема распределения палеоген-миоценовых угленосных отложений Зейско-Бурейнского бассейна. Составил А.П. Сорокин, 2009.

1 — Зейско-Бурейнский бассейн; 2 — приразломные бассейны (Уруша-Ольдойский (1), Урканский (2)); 3 — породы домезозойского фундамента; 4 — граница угленосных отложений; 5 — буроугольные месторождения и проявления; 6 — участки опробования бурых углей на золото. Государственная граница РФ и КНР проходит по р. Амур.

МИГРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: УСЛОВИЯ ПЕРЕНОСА, МЕХАНИЗМЫ НАКОПЛЕНИЯ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ

Миграционные свойства золота в природных средах. Проведенные ранее исследования [Сорокин, 1990] показали, что оптимальными для накопления БМ в Зейско-Бурейском бассейне и его обрамлениях являются Тында-Зейский, Южно-Туруингрский, Притуранский, Гонжинский и Амуро-Мамынский золотоносные пояса, в пределах которых за более чем столетнюю историю золотодобычи извлечено более 800 т металла. Значительная доля в них принадлежит мелкому золоту преимущественно уплощенной, пластинчатой и чешуйчатой форм, что определяет его высокую миграционную способность в водотоках. В то же время ряд исследований указывают и на существенную часть его растворенных форм [Плюснин, Миронов, 1990]. На процесс растворения влияют два фактора: концентрация в поверхностных и подземных водах веществ, обеспечивающих активное растворение золота из коренных пород, его перенос в форме комплексных ионов и переотложение в областях разгрузки. Исследованиями В.Ю. Абрамова с соавторами [1993] золоторудно-россыпных провинций Дальнего Востока, показано, что часть золота при переносе из ионно-молекулярной формы восстанавливается до элементного состояния Au(0), образуя коллоидные и взвешенные частицы. В пределах гидрогеохимического потока рассеяния происходит преобразование форм миграции золота по схеме: ионно-молекулярная форма → коллоидная форма → взвесь. Оценивая величину гидрогенной составляющей аллювиальных россыпей, В.Ю. Абрамов с коллегами определяют ее — от первых до десятка процентов.

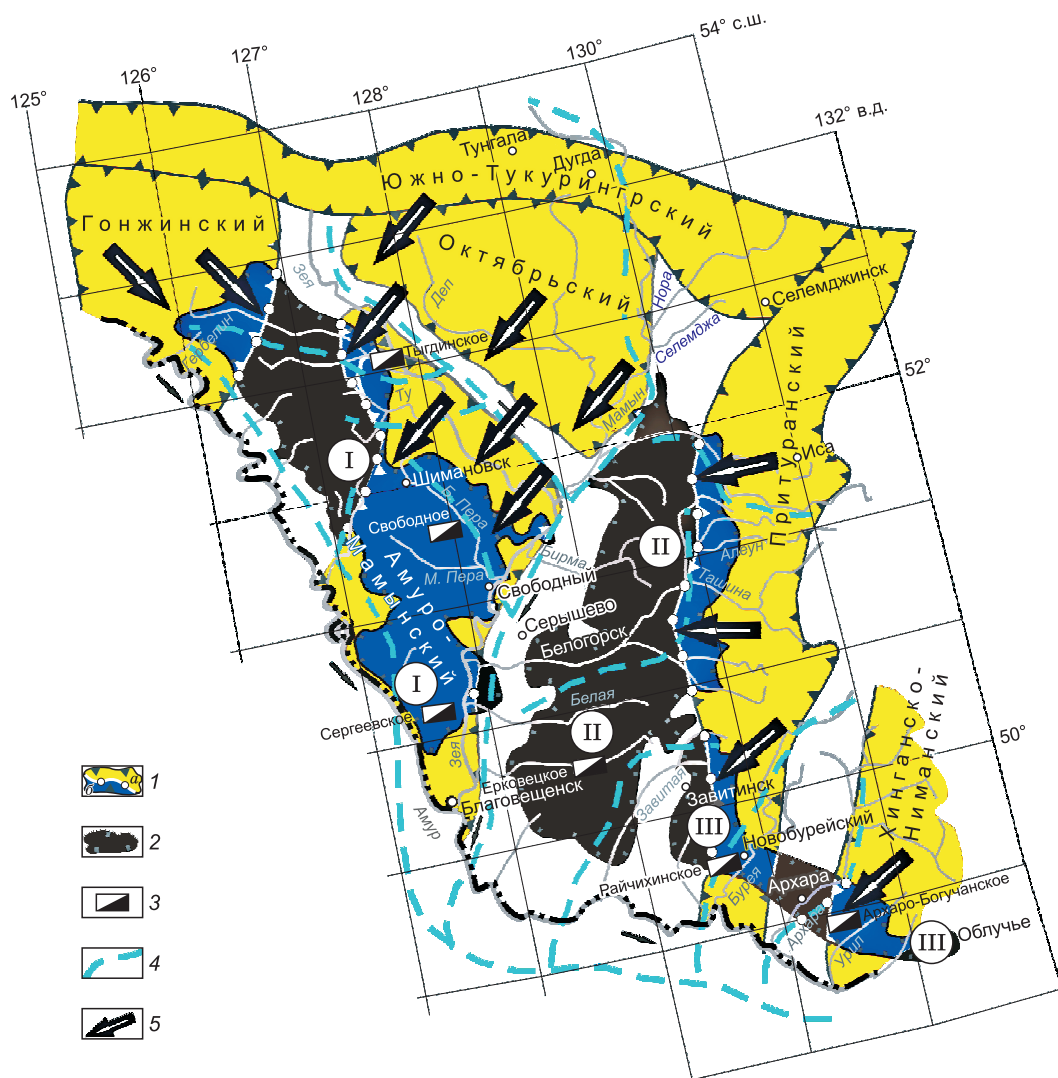


Рис. 3. Схема золотонности и угленосности Зейско-Буреинского бассейна и обрамлений. Составил А.П. Сорокин, 2008.

1 — границы золотонных поясов, выходящих на поверхность (а), то же, под угленосными отложениями (б); 2 — площади распространения угленосных отложений кайнозойского возраста: I — Пиканско-Сергеевская, II — Селемджинско-Ерковецкая, III — Завитинско-Архаринская; 3 — месторождения бурого угля; 4 — магистральная гидросеть кайнозойского возраста; 5 — преобладающие направления миграции благородных металлов и золотонных поясов; граница РФ и КНР проходит по р. Амур. Незаштрихованные площади схемы представлены четвертичными аллювиальными или породами докайнозойского возраста.

Изменение состояния золота в местах выхода на поверхность подземных вод во многом зависит от наличия органических веществ (ОВ) гумусовой природы. Среди них по степени растворимости выделяются гуминовые кислоты и фульвокислоты [Варшал и др., 1983, 1990]. Наиболее растворимы фульвокислоты, которые в поверхностных водах составляют до 80 % от общего объема ОВ [Семенов, 1971]. В реакциях ионов металлов с гуминовыми кислотами и фульвокислотами могут протекать два противоположно направленных процесса: резкое увеличение миграционной способности элементов в присутствии фульвокислот и сорбционное концентрирование элементов при наличии гуминовых кислот.

Рассматривая участие природных ОВ в процессах растворения, переноса и осаждения золота, нельзя не отметить важную роль взаимодействия микроорганизмов с растворенными формами золота. Определенные микроорганизмы являются эффективными катализаторами выделения золота из растворов. Это бактерии, некоторые водоросли и грибы, сорбирующие металлы, в том числе и золото [Куимова, 2004; Куимова, Сорокин, 2010; и др.].

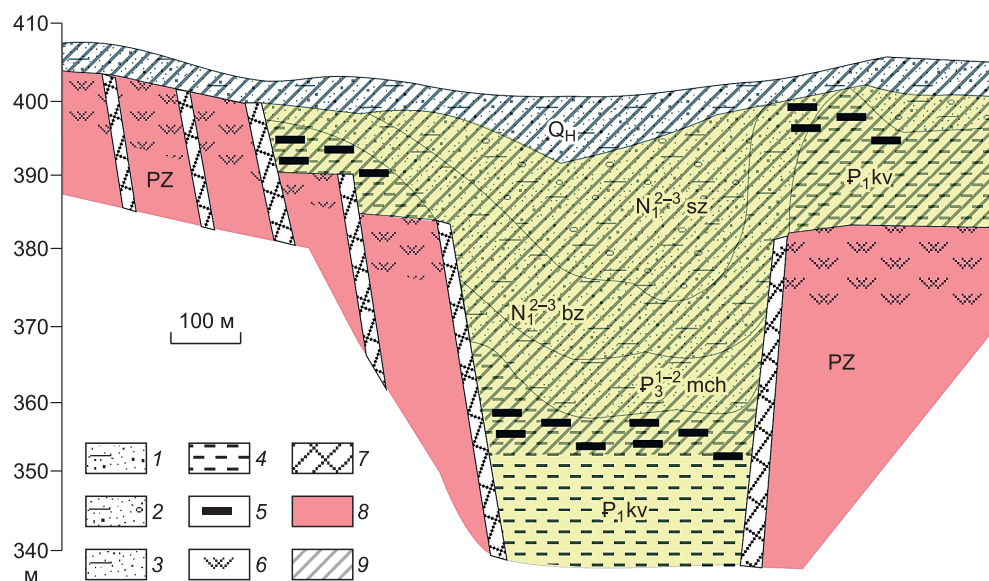


Рис. 4. Геологический разрез Нагиминской россыпи золота. Составили: А.П. Сорокин и В.И. Белоусов, 1997.

1 — песчано-гравийно-глинистые; 2 — каолинсодержащие песчано-гравийно-галечные; 3 — песчано-гравийные с примесью глины; 4 — преимущественно глинистые отложения; 5 — углистые глины с пластами и линзами (до 1.5 м) бурого угля; 6 — коры выветривания; 7 — минерализованные зоны дробления; 8 — палеозойские терригенные и изверженные породы; 9 — россыпь золота. Индексы: Q_n — четвертичные отложения, $N_1^{2-3}sz$ — сазанковская, $N_1^{2-3}bz$ — бузулинская, $P_3^{1-2}mch$ — мухинская, P_1kv — кивдинская свиты.

Миграционная способность золота в природных условиях исследовалась авторами на примере Нагиминской россыпи (Верхнее Приамурье) [Сорокин и др., 2007]. Россыпь локализована в грабене глубиной более 100 м и шириной 500—700 м со вскрытой мощностью золотоносных отложений до 50 м. В строении ее принимают участие кайнозойские песчано-гравийно-галечные отложения с линзами бурых углей. Содержание золота в россыпи от сотен мг до 16.5 г/м³, при средних значениях в пределах 112—773 мг/м³. Золото в основном мелкое, средний размер зерен не превышает 0.13—0.21 мм. Более 70 % золота представлено пылевидными ультратонкими индивидами.

В разрезе россыпи на восточной ее окраине опробованы палеоцен-миоценовые и четвертичные отложения крупнообъемными (по 20—25 кг) бороздовыми пробами. Минералогическим анализом в пробах установлено содержание шлихового золота (–0.5...+0.25 мм) в пределах 51—946 мг/м³ и весьма мелкого, тонкого и пылевидного (–0.25...+0.12 и –0.12 мм) — 118—323 мг/м³. После обработки проб (сокращения до 13 кг, рассеивания на ситах 10, 5, 3 мм, отмыва глинистой фракции, отстаивания фракции –0.044 мм до визуального разделения на три слоя: осветленную часть, мутную взвесь и осадок) и последующего выпаривания осветленной части и мутной взвеси проведен их пробирный анализ.

В результате анализа золото установлено во всех трех фракциях, включая осветленную часть и мутную взвесь, что свидетельствует о высокой подвижности золота и весьма значительной гипергенной составляющей в россыпи. Это при определенных физико-химических условиях приводит к укрупнению частиц золота и их рафинированию за счет окисления примесей и осаждения новообразованного металла. Высокое содержание золота в осадке (0.32—3.16 г/т) соответствует природным условиям накопления золота в донных отложениях.

Как было отмечено ранее, среди кайнозойских песчано-гравийно-галечных отложений Нагиминской россыпи (рис. 4) нередко отмечаются линзы бурых углей, электронно-микроскопические и рентгено-спектральные исследования (аналитик-исследователь В.И. Рождествина) неорганической части которых показало, что они содержат значительное количество рудных минералов. Установлены минералы самородных элементов (Au, Ag, Fe, Te), сульфидов (FeS₂, PbS, AgS), PЗЭ, циркон, барит и др. В качестве постоянной примеси во всех минералах отмечаются Cu, Zn, Al и Si, эпизодически — Cl, Ca, K, Ti, Ni, Cr, Sn.

Среди минералов самородных металлов превалирует серебро, количество зерен которого на порядок превышает количество зерен золота. Золото и серебро образуют самостоятельные минеральные зерна. Твердых растворов переменного состава Au — Ag в углях не установлено. Самородные минералы представлены высокопробными разновидностями с примесями Cu и Zn. Содержание Cu и Zn несколько

повышено в золоте. Золото, кроме того, содержит примеси Sn, Fe, Ti, в спектре также присутствует Si и Al, что характерно для всех изученных минералов. В частицах, имеющих рыхлое губчатое строение, внутренние поры заполнены вмещающим веществом. Энергодисперсионный спектр от таких частиц характеризуется высоким содержанием Si, Al, Fe и повышенным содержанием Sn, Ti, Cu, Zn. Золото образует агрегированные частицы, имеющие рыхлую губчатую структуру, с появлением упорядочения в виде пластинчатых форм. Самородное серебро кроме Cu и Zn содержит незначительные примеси Ni и Cl. Частицы более плотные с амёбовидными выростами по периферии. Самородное железо имеет глобулярную структуру. В форме частиц самородного теллура просматривается неявно выраженная кристаллическая огранка.

Серебро также присутствует в виде сульфидов. Структура их губчатая или агрегатно-глобулярная. Сходную структуру имеют и сульфиды свинца. Пирит в изученных углях представлен фрамбоидами — глобулами размером 10—20 мкм агрегатно-микроструктурного строения. Составляющие фрамбоиды микроструктуры размерами менее 1 мкм имеют кубический и куб-октаэдрический габитус. Фрамбоиды могут образовываться на различных стадиях диагенеза путем рекристаллизации бесформенных сульфидов железа под действием H_2S . Кроме агрегированных фрамбоидальных структур, в составе органического вещества установлены и отдельные микроструктуры пирита кубического и призматического габитуса. Для сравнительно очищенных от органического вещества частиц взаимное содержание железа и серы Fe:S колеблется около 2. Зерна барита являются агрегатами тонкопластинчатых частиц, наложенных друг на друга с более плотной укладкой по центру и значительным разрыхлением по краям. В углях обнаружены длиннопризматические кристаллы циркона со сглаженными ребрами, размеры которых достигают 100×4 мкм.

РЗЭ представлены двумя минеральными разновидностями: содержащие фосфор — округлыми зернами с глобулярной структурой, в состав которых входят La, Ce, Nb, P, Si, Al с примесями Cu, Zn, Fe, Ag, K и не содержащие фосфор — более плотными без выраженной структуры зернами с элементарным составом La, Ce, Nb и с примесями Cu, Zn, Fe, Ag, Ca, Si, Al.

Анализ морфологии и микроструктуры минералов в углях Нагиминской россыпи показывает, что все они, включая самородное золото и серебро, не являются кластогенными. Они характеризуются губчатым или корпускулярным строением с различной морфологией и размером слагающих частиц: ограненные, тонкопластинчатые, глобулярные и другие более сложные формы. Индивиды минералов образованы в результате агрегирования частиц различного масштабного уровня и последующего уплотнения. В результате этого периферийные области имеют меньшую плотность и рыхлую амёбовидную структуру. Образование частиц описанных минералов связано с процессами аккумуляции растворенных форм элементов и наноразмерных частиц ОВ и последующими процессами его трансформации, приводящими к выделению рассеянных элементов и ультратонких фаз в структурно-рыхлые зоны.

Исследованиями бурых углей Ерквецкого месторождения (Среднее Приамурье), значительно удаленного от золоторудных и золотороссыпных месторождений, установлено, что золото в них представлено минеральными частицами самородного высокопробного золота и твердыми растворами Au-Ag, Au-Ag-Cu, Au-Cu(Ni, Zn) [Рождествина, Сорокин, 2010]. Самородное золото и серебро встречаются на всех уровнях разреза угольного пласта. В верхних горизонтах преобладают Au-Ag минералы и самородное серебро, в нижних — чаще отмечаются частицы высокопробного золота. Размеры частиц золота и серебра и их твердых растворов колеблются от $n \cdot 10$ нм до 1—2 мкм, крайне редко встречаются отдельные индивиды с размерами 10—15 мкм (рис. 5). Частицы золота пластинчатые, комковатые, покрыты органической оболочкой. Более мелкие частицы характеризуются флокуляционной структурой различной степени уплотнения, с заполнением внутренних поровых пространств органическим веществом.

В углях также обнаружены минералы: самородных элементов Pt, Pd, Ag, Pb, Cu, Zn, Bi, Fe, Cr, Ni, W, Al, Se; твердых растворов: Ag-Sn, Cu-Zn, Pb-Cu, Fe-Ti, Fe-Cr, Cr-Ti, Ti-Ca (Fe, K, Si); сульфиды: FeS_2 , $FeCuS_2$, ZnS, PbS, BaS, Ag_2S ; сульфоселениды и селениды: $Ag_2(S, Se)$, $Pb(Se, S)$, PbSe; сульфаты: $BaSO_4$, $SrSO_4$, $(Ba, Sr)SO_4$; карбонаты: $CaCO_3$, $BaCO_3$; оксиды: Fe_3O_4 , $FeTiO_3$, TiO_2 , $FeCr_2O_3$; силикаты: SiO_2 , $ZrSiO_4$; алюмосиликатные минералы с широким вариационным рядом элементов (Fe, Ti, K, Ca, Na, Mg); хлориды: NaCl, KCl; фосфаты и оксиды РЗЭ (Ce, La, Nd). Так же, как и золото, большинство минеральных фаз представлено микронными и наноразмерными индивидами губчатого строения (см. рис. 5).

Полученные данные свидетельствуют о достаточно большой миграционной активности золота в природных средах, которая может реализовываться на различных масштабных уровнях организации вещества и соответственно различными физико-химическими способами и механизмами.

Миграционные свойства золота в экспериментальных и технологических условиях. Вопросы оценки миграционных свойств БМ и, как следствие, его существенных потерь в аналитических и технологических операциях неоднократно рассматривались в публикациях российских и зарубежных исследователей [Слободской, 1978; Варшал и др., 1994, 1996; Середин, Поваренных, 1995; Zhang et al., 2002; Середин, 2004, 2007; Dai et al., 2003, 2004, 2005; Котляр и др., 2005; Arbuzov et al., 2006; Митькин

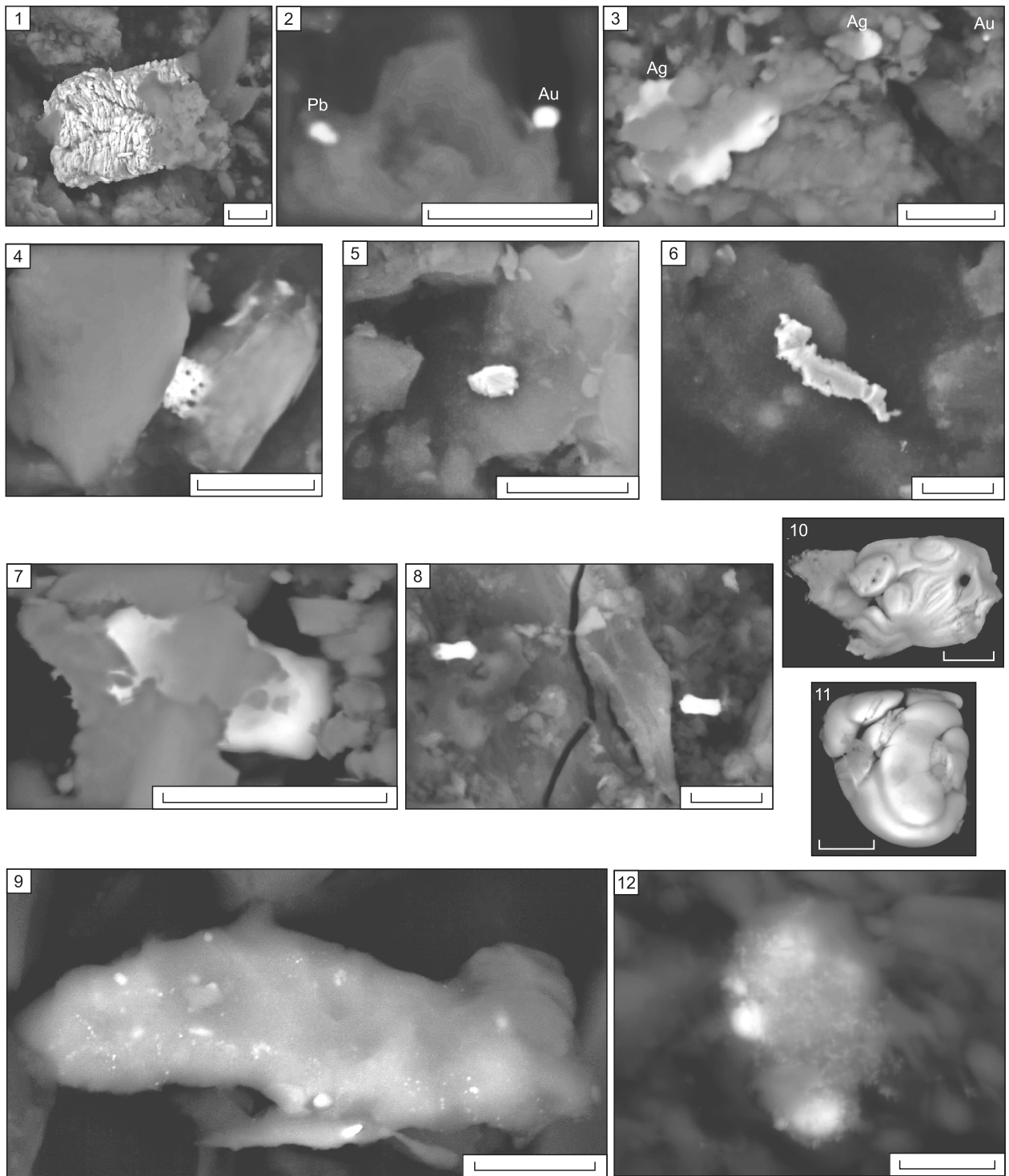


Рис. 5. Микрочастицы минералов благородных, редких и редкоземельных элементов из углей Ерковецкого месторождения:

1 — самородное золото; 2 — самородное золото и свинец; 3 — самородное серебро и золото; 4 — самородное серебро; 5 — самородная платина; 6 — самородный палладий; 7, 8 — фосфаты РЗЭ (Ce, La, Nb — моноцит); 9 — наночастицы висмута в алюминии; 10 — самородный свинец; 11 — сфалерит; 12 — ультрадисперсная смесь вольфрам-кобальтовых частиц (масштабная линейка 5 мкм).

и др., 2006, 2009, 2010; Арбузов, Ершов, 2007; Ketris, Yudovich, 2009; и др.]. В девяностые годы прошлого столетия Н.И. Варшал с коллегами показали [1994], что «при анализе углеродсодержащих пород потери БМ за счет сорбции и образования летучих соединений могут достигать одного-двух порядков». По мнению В.В. Середина [2007], занижение содержания БМ в углях связано с высокой летучестью их комплексных органических соединений, образующихся в процессе подготовки проб. Сходные проблемы существуют и при рассмотрении эффективности определения БМ в углеродистых сланцах. Д.В. Авдеев с соавторами [2010] считают, что методы, включающие кислотное и термическое разложение пород, показывают очень низкие содержания БМ в связи с их потерями при проведении этих операций, в то время как при инструментальном нейтронно-активационном анализе (ИНАА), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, в том числе с источником тлеющего разряда, а также эмиссионный спектральный анализ продуктов послеплазменной плавки обнаруживают существенно более высокие их концентрации (табл. 1).

При определении БМ в бурых углях имеет место высокая неоднородность распределения золота и особенно минералов платиновой группы (МПГ), различие в определениях может достигать трех порядков [Миронов и др., 2008; Митькин и др., 2010]. Главной причиной занижения анализов на ЭПГ и золото в черных сланцах и бурых углях с применением традиционных методов химической подготовки проб считается их присутствие в виде металлоорганических соединений, которые при повышенных температурах разлагаются с образованием летучих соединений элементов платиновой группы и золота. Для предотвращения потерь золота и ЭПГ в ИНХ СО РАН разработаны новые методы химической подготовки проб, основанные на окислительном фторидном разложении [Mitkin et al., 1999, 2003; Иванов, 2004; Митькин и др., 2006, 2009, 2010; Ханчук и др., 2008], доказавших свою эффективность и арбитражный уровень анализов БМ в любых видах геологических материалов, содержащих в том числе и углеродистое вещество. При использовании механоактивации больших навесок тех же самых проб (массой до 5 кг) происходит глубокое усреднение и гомогенизация, что приводит к получению довольно хорошо сходящихся результатов анализа на БМ (с размахом варьирования не более 40 % от средней величины) [Митькин, 2010].

С целью непосредственной визуализации миграционных свойств золота при термических воздействиях авторами проведено системное изучение продуктов горения бурого угля (золы, шлака, дыма) [Рождествина и др., 2011а, б]. Для проведения экспериментальных исследований в АмурНЦ ДВО РАН В.М. Кузьминых сконструирована опытно-лабораторная установка по улавливанию золота из дымов [Кузьминых и др., 2010]. В основе ее создания лежит способ, подтвержденный патентами РФ [Кузьминых и др., 2005, 2006, 2010а]. Фракционный и вещественный состав золы, остающейся в топочной камере и уносимой с дымом, зависит от характера распределения минеральной составляющей в угле, компонентов внешней и внутренней зольности и от технологии его сжигания. В экспериментальных исследованиях проба угля весом 1 кг подавалась в виде кусков (до 25 мм) на топочную решетку, через которую нагнетался воздух для его сжигания. Из полученной золы выделялись тонкодисперсная фракция, недожоги и шлаки, минеральный состав которых изучался отдельно.

Таблица 1. Воспроизводимость методов определения БМ в графитсодержащих породах сутарской толщи (Буреинский массив, Среднее Приамурье) (г/т)

Элемент	Полуколичественный рентгеноспектральный (ФГУП Дальгеофизика)	ICP-MS (ИТиГ ДВО РАН)		ICP + MS со сплавлением с NiS + соосаждение с Те (НИГИ, Индия)	Пробирный (ФГУП Дальгеофизика)	Эмиссионная масс-спектрометрия (ИОЧМ РАН)	ААС после плазменной плавки (ООО Аффинор)	Нейтронная активация с облучением от лабораторного источника (ИХ ДВО РАН)	Нейтронная активация с облучением в реакторе (ФГУП ГХК)
		Кислотное разложение + соосаждение с Те	Кислотное разложение в микроволновом поле + соосаждение						
Au	до 0.1	до 0.34	0.2—1.3	до 1.43	до 0.01	11—76	30—47	Сумма Au + PGE 39—100	0.022
Pt	до 0.04	до 0.01	0.02—0.6	до 0.07	< 0.03	1.2—27	99—105		12—55
Pd	до 0.01	до 0.03	до 0.3	до 0.09	до 0.02	8—80	45—48	—	—
Os	—	—	—	до 0.02	—	4.2—22	—	—	—
Re	—	—	—	до 0.21	—	1.6—10.4	—	—	0.21
Ir	—	—	до 0.1	—	—	2.2—16	—	—	—
Ru	—	—	до 0.02	до 0.01	—	1—25	—	—	11

В указанной установке реализован способ улавливания золота и других полезных компонентов, уносимых с дымом за счет смешивания его с водяным паром и последующей конденсации [Кузьминых и др., 2010б]. При охлаждении пародымовой смеси пар конденсируется на минеральных и жидких частицах, поглощает и растворяет газы и активно вступает в окислительно-восстановительные реакции. В соответствии с последовательной схемой очистки дымов, отобраны пробы пародымовой смеси на различных стадиях конденсации. Пародымовую смесь отбирали в полиэтиленовые емкости и быстро охлаждали. Образующий конденсат после соответствующей подготовки исследовали методами растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального анализа, газовой и жидкостной хроматографии.

Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют, что при горении угля около 75 % ультратонких частиц золота (< 5 мкм) уносятся с дымом, и лишь незначительная часть остается в золе топочной камеры. Частицы золота, обнаруженные в дымах, не переотложены, что подтверждается их морфоструктурными характеристиками и химическим составом, идентичным частицам из углей [Рождествина и др., 2011а]. Размеры, рыхлое губчатое строение частиц золота и связь с органическим веществом способствует их уносу с летучей золой. Частицы золота установлены на всех стадиях осаждения пародымовой смеси. Максимальное их количество переходит в конденсат вместе с аэрозолями тяжелых углеводородов, не растворимых в воде. Качественный и количественный состав углеводородов на различных стадиях осаждения пародымовой смеси определен методами газовой хроматографии [Рождествина и др., 2011а,б].

Проведенные эксперименты впервые показывают масштабы переноса БМ при горении угля в виде ультратонких частиц и существенно расширяют представления об их миграционных свойствах, а также позволяют наметить пути решения проблем их извлечения при аналитических и технологических операциях.

МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УГЛЕЙ И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Угли содержат широкий круг ценных и полезных компонентов. Для оценки их содержаний в настоящей работе использован комплекс аналитических методов (масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), атомно-абсорбционный с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ААС), атомно-абсорбционный (ААС), рентгенофлуоресцентный (РФА и РФА-СИ), инструментальный нейтронно-активационный (ИНАА) и пробирный), охватывающий максимальный набор элементов с учетом особенностей подготовки, химического и термического разложения проб. Исследования проведены на приборной базе аналитических центров ИГМ СО РАН (г. Новосибирск), ИГиП ДВО РАН и АмурНЦ ДВО РАН (г. Благовещенск).

На основе анализа возможностей современных методов и проведенных экспериментов в ИГМ СО РАН разработана комплексная методика с применением инструментальных методов РФА-СИ и ИНАА и предварительной механохимической активации проб, позволяющая определять БМ в углеродсодержащих породах и рудах с пределами обнаружения, представленными в табл. 2.

В период регионального изучения (2003—2004 гг.) угли и вмещающие породы на месторождениях Приамурья и Приморья опробовались точечными и штучными пробами весом 2—3 кг. После выделения наиболее перспективных объектов, опробование выполнялось исключительно бороздовым способом при весе проб 20—25 кг. Подготовка пород осуществлялась в пробирно-аналитической лаборатории АмурНЦ ДВО РАН. Она включала дробление на щековой дробилке до фракции — 10.0 мм с последующим сокращением пробы до 2.0 кг. Сокращенная проба истиралась на стержневой мельнице.

Результаты аналитических исследований свидетельствуют, что угленосные отложения месторождений Приамурья (Архаро-Богучанского, Райчихинского, Ерквецкого, Дармаканского) характеризуются устойчиво высокими значениями концентрационных коэффициентов (КК) благородно-, редкометалльной и редкоземельной ассоциаций элементов: Au, Pt, Pd, Sc, Cs, Rb, REE, Y, Hf, Ta, Nb, Sn, Th, Ti, Ga, Zr (КК определяются как отношение содержания элементов в пробе к его среднему содержанию в углях). Полученные данные, с одной стороны, позволяют рассматривать угли как источники ценных компонентов и разрабатывать научные основы возможности их попутного извлечения на различных стадиях технологической цепочки, а с другой, — свидетельствуют о существовании крупномасштабных коренных источников редких элементов в областях сноса бассейнов.

Таблица 2. Достиженные пределы обнаружения БМ методами РФА-СИ и ИНАА (мг/т)

Элемент	РФА-СИ	ИНАА
Ag	10	10
Au	—	15
Ru	10	—
Rh	10	—
Pd	10	—
Os	—	70
Ir	—	0.5
Pt	—	100
Re	—	100

Содержания БМ в углях и вмещающих породах. В ИГМ СО РАН проанализировано около 60 проб угля и вмещающих пород из буроугольных месторождений Приамурья. В них установлено крайне неравномерное распределение золота: в углях (от 9 до 157 мг/т, среднее — 45 мг/т), в глинах (от 5 до 162 мг/т, среднее — 57 мг/т), в песках (от 15 до 656 мг/т, среднее — 113 мг/т) и туфах (от 10 до 171 мг/т, среднее — 46 мг/т). Средние содержания и КК золота в углях, глинах и песках свидетельствует о том, что оно поступало в бассейн угленакопления в различных формах: растворенной — в угли, в виде коллоидов и наночастиц — в глины и микро- и макрочастиц — в пески.

Для выяснения форм нахождения выделены гравитационные концентраты и целиком собрана легкая фракция из проб угленосных отложений Приамурья весом около 500 г. В табл. 3 приведены результаты ИНАА исходной пробы, легкой и тяжелой фракций. В пробе Е-8/1 (песок) установлены высокие концентрации золота и в тяжелой, и в легкой фракциях, которое накапливается, возможно, в примесях органического вещества. По данным сканирующей электронной микроскопии, в тяжелой фракции пр. Е-8/1 обнаружены две золотины с максимальными размерами 100—150 мкм и составом, в одной 83.1—88.7 мас. % Au, во второй 87.5—90.5 мас. % Au. Кроме того, в шлихах фиксируются монацит, циркон, ильменит, барит, алюмосиликат свинца.

Определенный интерес представляют результаты анализа пр. Е-9/3, в тяжелой фракции которой определено 7.7 г/т золота. Эта фракция состоит главным образом из глобулярного фрамбоидального пирита (возможно, гидротроилита), по всем признакам аутигенного. В пересчете на вес всей пробы получаются низкие концентрации, соответствующие данным анализа. Несомненно, одним из концентраторов золота в углях являются сульфиды. В самих сульфидах, по данным сканирующей электронной микроскопии, частиц золота не обнаружено, поэтому можно предполагать наноразмерную форму их нахождения.

Учитывая неоднозначность результатов анализа содержаний золота в углеродсодержащих средах, получаемых различными методами, разница в значениях которых может достигать нескольких порядков, в АмурНЦ ДВО РАН, обладающем большим практическим и историческим опытом [Wason et al., 1989], уже в течение 10 лет выполняются исследования по совершенствованию пробирного метода, адаптировав его в виде способа для золотосодержащих углей и вмещающим их пород. Разработка и апробация запатентованного способа [Кузьминых и др., 2005] проводилась на бурых углях месторождений Дальнего Востока. Для анализа отбирали преимущественно бороздовые пробы весом 12—15 кг, из которых методом вычерпывания получали представительные навески измельченного угля (фр. < 0.16) весом 50 г. Навеску делили на 20 единичных навесок по 2.5 г (необходимость данной операции определяется особенностями окисления проб с высоким содержанием углерода). Единичные навески шихтовали с химически чистым глётотом, содой, бурой и другими реагентами, ускоряющими окисление угля, и подвергали шерберной плавке (пиromеталлургическим методом) в шамотно-графитовом тигле с получением вербля массой 25 г. После приквартовки серебра проводили купелирование на стандартных капелях. Корольки, полученные от 20 единичных навесок, объединяли и разваривали в HNO₃ с последую-

Таблица 3. Концентрации золота в углях Приамурья (по данным ИНАА)

Номер пробы	Фракция	Чистый вес, мг	Au, мг/т	Au, мг/т (предыдущий анализ)
Д-2/10	Исходная, 200 г	102.6	11 ± 4	Не обн.
Е-9/5	Исходная, 120 г	113.5	10 ± 2	62 ± 10
Е-9/3	Исходная, 150 г	101.5	7 ± 3	22 ± 6
Е-8/1	Исходная, 250 г	130.0	175 ± 6	656 ± 51
Е-9/3	Предтяжелая	158.6	6 ± 2	—
Е-9/3	Тяжелая*	63.8	7694 ± 160	—
Е-9/5	»	28.2	38 ± 4	—
Е-8/1	»	149.2	4680 ± 110	—
Д-2/10	»	54.6	213 ± 8	—
Е-9/3	Легкая	98.2	8 ± 2	—
Е-9/5	»	109.4	10 ± 2	—
Е-8/1	»	150.3	205 ± 6	—
Д-2/10	»	106.3	8 ± 2	—

* Тяжелая фракция взята целиком.

щей обработкой (промывка, просушивание, прокаливание) и суммарным взвешиванием корточек. На основе полученных значений рассчитывались содержания золота в угле. Для экспрессной оценки содержания золота в углях использовалась навеска весом 20 г с применением описанных выше технологических операций (табл. 4). При низких концентрациях золота на конечном этапе применялся атомно-абсорбционный анализ. Внутренний контроль осуществлялся по чековым пробам с использованием химически чистого крахмала вместо угля.

Запатентованный способ позволяет получить стабильные и надежные значения содержания золота в бурых углях [Кузьминых и др., 2005]. Апробация способа проведена в 2009 г. в лаборатории АмурНЦ ДВО РАН в присутствии представителя ОАО «Иргиредмет» (г. Иркутск), а затем на их базе. Опытные исследования показали повторяемость и сходимость результатов анализа.

Сопоставления выборочных результатов анализов, выполненных различными методами в ИГМ СО РАН и пробирным методом в АмурНЦ ДВО РАН, приведены в табл. 5.

В пробирно-аналитической лаборатории АмурНЦ ДВО РАН в течение последнего десятилетия выполнено более 3500 определений золота в углях и вмещающих породах основных месторождений и проявлений Приамурья и частично Приморья. Анализ полученных данных свидетельствует, что в 50—85 % исследованных проб содержание золота находится в интервале 0—5 г/т, при среднем значении: в ерковецких углях — 1.85 г/т, в райчихинских — 1.87 г/т, в павловских — 1.37 г/т (табл. 6—7). Граммовые содержания золота по указанной методике установлены также в углях Свободненского, Архаро-Богучанского, Дармаканского, Ушумунского и других месторождений [Сорокин и др., 2009]. На долю результатов с наиболее высокими концентрациями металла (20—40 и более г/т) приходится от 10 до 27 % общего объема проанализированных проб (см. табл. 6—7).

Содержания РМ и РЗЭ в углях и вмещающих породах. РМ и РЗЭ установлены авторами в целом ряде угленосных бассейнов Приамурья. Результаты анализов, выполненных ИНАА и РФА-СИ методами (табл. 8), свидетельствуют о высоких концентрациях в первую очередь Sc, Cs и Hf, которые до-

Таблица 4. Содержание золота в углях по данным пробирного анализа в навесках различной массы

Месторождение и номер пробы	Au, г/г	
	Исходная навеска 20 г	Исходная навеска 50 г
Ерковецкое		
Е-6/3	н/о; 4.87; 4.18	2.76
Е-7/5	6.4	4.72
Е-10/1	н/о; 3.06	6.28
Е-11/3	н/о; 0.36; 2.61	0.44
Павловское		
П-2/1	3.73	3.16
П-2/3	3.30; 2.16; 10.10	5.04
Райчихинское		
Р-1/7	1.6	1.4
Р-1/12	1.5	5.08
Дармаканское		
Д-1/1	11.28; 2.29	8.0
Д-3/2	Сл.	3.6

Примечание. н/о — содержание металла не установлено.

Таблица 5. Результаты определения БМ, выполненные методами ИНАА (навеска 200 мг), РФА-СИ (навеска 100 мг), и пробирным анализом в пробах Ерковецкого (Е), Райчихинского (Р), Дармаканского (Д) и Архаро-Богучанского (АБ) месторождений

Номер пробы	Состав пробы	Содержание, г/т		
		Pt	Au	
			ИГМ СО РАН	АмурНЦ ДВО РАН
Е-6/6	Уголь	н/о	0.11	2.25; 13.96; 0.34
Е-8/1	Пески	8.6	0.66	сл.; 0.8
Е-9/1	Глина	н/о	0.10	1.35; 0.2
Е-9/3	Уголь	2.0	н/о	7.59
Е-9/5	»	6.8	н/о	1.4; 5.7
Е-11/3	»	0.8	0.14	18.05; 0.36
Д-1/3	»	н/о	0.16	н/о
Д-1/10	Глина	н/о	0.15	0.51
Д-2/1	»	н/о	0.16	0.73
Д-2/10	»	4.5	н/о	0.89
Р-1/3	Туф	н/о	0.17	н/о
Р-1/13	Уголь	н/о	0.10	1.07
АБ-1-2	»	0.5	н/о	1.44; 3.71

Таблица 6. Абсолютное и относительное распределение содержания золота в пробах угля по данным пробирного анализа

Буроугольные месторождения	Количество проб, шт.	Соотношения количества проб и % их нахождения					
		Интервалы содержания, г/т					
		< 1	1—5	5—10	10—20	20—40	> 40
Ерковецкое, Амурская область	133	(11) 8.3	(64) 48.1	(34) 25.6	(3) 2.2	(12) 9.1	(9) 6.7
Райчихинское, Амурская область	40	(6) 15.0	(14) 35.0	(9) 22.5	(4) 10.0	(6) 15.0	(1) 2.5
Павловское, Приморский край	26	(1) 3.8	(10) 38.5	(3) 11.5	(5) 19.3	(7) 26.9	—

Примечание. В скобках — количество проб.

Таблица 7. Расшифровка содержаний золота в углях по интервалам

Буроугольные месторождения и средние содержания Au по интервалам	Содержание Au, г/т				
	1	2	3	4	5
	< 1	1—5	5—10	10—20	20—40
Ерковецкое	0.32 н/о—0.9 (n = 10)	2.48 1.17—4.87 (n = 24)	6.44 5.60—7.59 (n = 5)	15.90 13.96—18.05 (n = 3)	29.59 21.13—35.73 (n = 4)
1—2 (34 пробы)	1.85		—	—	—
1—3 (39 проб)	2.44			—	—
1—4 (42 пробы)	3.40				—
1—5 (46 проб)	5.68				
Райчихинское	0.64 сл.—0.9 (n = 6)	2.45 1.07—4.74 (n = 13)	6.58 4.73—9.73 (n = 6)	10.50 9.56—11.60 (n = 4)	н/о
1—2 (19 проб)	1.87		—	—	»
1—3 (25 проб)	3.0			—	»
1—4 (29 проб)	4.43				»
Павловское	0.91 (n = 1)	3.22 1.25—4.54 (n = 10)	5.26 5.02—5.53 (n = 3)	11.95 10.10—13.35 (n = 4)	»
1—2 (11 проб)	3.0		—	—	»
1—3 (14 проб)	3.49			—	»
1—4 (18 проб)	5.37				»

Примечание. n — количество проанализированных проб. Полужирным выделены средние значения.

минируют в глинах Дармаканского месторождения (2.54—4.31 г/т). Глины залегают в основном в кровле угольных пластов, слагая прослой мощностью от 0.2 до 2 м, иногда включая тонкие (до 5—10 см) прослой туфов. Реже отмечается повышенное значение Sc в глинах между пластами угля и в его подошве. Содержание Sc в углях ниже, чем в глинах с концентрациями от 0.34 до 4.97 г/т. Также в кровле угольных пластов отмечаются содержания Cs (0.99—7.2 г/т) и Hf (0.76—5.08 г/т). Указанные тенденции в распределении элементов сохраняются для Ерковецкого и Райчихинского месторождений.

В указанных выше месторождениях редкометалльная и редкоземельная минерализации ассоциируют с БМ. Средние концентрации золота в породах, вмещающих эти элементы (см. табл. 8), характеризуются значениями 1—2 г/т. В них также встречаются Mn (до 0.0015 %), V (до 1355 г/т), Cu (до 68 г/т), Zn (до 95 г/т) и др.

Наличие подобного набора элементов известно в углях и продуктах их сжигания Павловского, Шкотовского и Бикинского месторождений Приморья, прогнозная оценка которых позволяет считать их уникальными объектами комплексного освоения [Вялов и др., 2010]. Выводы В.И. Вялова с коллегами весьма современны и подтверждаются обнаружением новых типов Nb(Ta)-Zr(Hf) и редкометалльных

Таблица 8. **Содержание редких элементов в углях (средней зольности), глинах, песках и туфах месторождений Верхнего и Среднего Приамурья**

Месторождение, проба	Редкие элементы, г/т		
	Sc	Cs	Hf
Архаро-Богучанское Уголь (2 пр.)	0.4—0.52	0.05—0.11	1.17—1.33
Дармаканское Уголь (7 пр.) Глина (11 пр.) Песок (2 пр.) Туф (3 пр.)	0.34—4.97 2.54—4.31 0.69—2.92 1.08—1.15	0.99—7.2 6.0—24.0 1.8—2.7 1.14—2.27	0.76—5.08 4.92—8.25 5.58 8.5—10.0
Ерковецкое Уголь (11 пр.) Глина (6 пр.) Песок (5 пр.) Туф (1 пр.)	0—2.67 0.94—2.56 0.54—3.91 2.74	0—11.6 2.38—11.6 1.94—3.8 15.1	0.92—8.7 0.92—11.5 1.88—8.25 3.67
Райчихинское Уголь (4 пр.) Глина (2 пр.) Туф (1 пр.)	0.34—0.81 0.3—3.92 0.81—2.13	0.06—1.35 0.06—1.35 1.66—6.4	0.38—0.75 4.45—4.5 5.75—7.42
Сергеевское Уголь (1 пр.)	1.69	0.4	0.96

Примечание. В скобках — количество проб.

полиметалльных месторождений в позднепермских угленосных отложениях восточной части провинции Юньнань (юго-запад Китая) [Dai et al., 2004]. Эти месторождения представлены пластами угля (1—10 м), песков, вулканических туфов, туфовых глин и пр., и во многом, по нашему мнению, сопоставимы с месторождениями углей Приамурья (Дармаканское, Райчихинское, Ушумунское и др.).

ВЫДЕЛЕНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПЛОЩАДЕЙ В УГЛЕНОСНЫХ БАССЕЙНАХ С БЛАГОРОДНО- И РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫМ ОРУДЕНЕНИЕМ

Принципы прогнозно-поискового комплекса, широко применяемые в металлогенических построениях для рудных месторождений, применительно к благородным и редким металлам в угленосных структурах детально не отработаны и требуют комплексных геологических, геохимических и других видов исследований, которые активно проводятся в АмурНЦ и ИГиП ДВО РАН. Накопление благородных, редкометалльных, редкоземельных элементов в углях имеет многофакторный и многостадийный характер. Их поступление связано с различными механизмами и транспортом: растворенные подвижные формы элементов, выносные поверхностными водами из зон гипергенеза рудных месторождений и минерализованных подземных вод, поглощенных и сорбированных как растениями-углеобразователями, так и органическим веществом каустобиолитов (геохимические барьеры).

Исследования, направленные в первую очередь на установление зон локализации БМ в угленосных бассейнах, в течение последних десятилетий выполняются авторами в основном на территории Зейско-Буреинского бассейна и его обрамления. В процессе этих работ были использованы структурный, морфологический, палеогеографический методы и др. Они позволили установить, что наиболее благоприятные условия для накопления торфяников в палеоцене существовали на периферии Зейско-Буреинской озерно-аллювиальной равнины — на пологих склонах Амура-Мамынского и Завитинско-Майкурского поднятий с низкими темпами погружения и широким развитым низкопорядковой гидро-сети. В раннем миоцене резкое расширение фронта седиментации в бассейне привело к миграции торфяной залежи в направлении к областям сноса. Особенно активно этот процесс протекал на восточной окраине Зейско-Буреинской равнины. В результате этих событий на периферии бассейна сформировался многоярусный комплекс пластов угля, в котором палеоценовые угли занимают нижнюю часть разреза кайнозоя, обрамляя долину Палеозеи, а миоценовые — на более высоком гипсометрическом уровне, непосредственно сопряженным с областями сноса [Сорокин, Глотов, 1997].

Накопление БМ в углях происходило за счет кластогенных частиц и растворов с коллоидами и ионами, переносимых водотоками, дренировавшими области сноса. При этом следует подчеркнуть, что процесс накопления БМ в углях не заканчивался в палеогене и неогене. Последующее их обогащение протекало при изменении уклона русла водотоков и усиления эрозийной деятельности, в период паводков и др. Например, содержание золота в р. Амур у г. Благовещенск в паводок по сравнению с межнем увеличивается с 0.05 до 0.14 мкг/дм³ [Радомский и др., 2007].

Учитывая связь поверхностных вод с подземной гидросферой региона, поступление БМ в угли в ионной форме происходит и из подземных вод. Существует еще один возможный источник обогащения углей, связанный с переносом металлов воздушными массами и осаждением их на растительность, рассмотренный недавно авторами на примере одного из бурогольных месторождений Среднего Приамурья [Рождествина, Сорокин, 2010].

Таким образом, благороднометалльное оруденение представлено разнообразными генетическими типами многостадийного формирования. Первичная локализация БМ происходила в предгорных и межгорных прогибах, в пределах структур, сопряженных с угленосными площадями. Золотосодержащие угли здесь характеризуются высокой зольностью, невыдержанными по простиранию пластами угля изменчивой мощности с резкими колебаниями содержания металла от 0 до 7 г/т (месторождения и проявления Сианчик, Грязнушка). Благороднометалльное оруденение в углях иных типов весьма разнообразно и трудно прогнозируемое. Для его выявления необходимо определить участки дренирования месторождений современными водотоками, реконструировать древнюю гидросеть, одновозрастную торфонакопленню, установить связь поверхностных и подземных вод, обводняющих угли, выделить возможные зоны глубинных разломов, подновляемых в течение кайнозоя, учесть влияние вулканической деятельности. К месторождениям такого типа можно отнести Райчихинское, Дармаканское, Ерковецкое, не имеющие прямой связи с областями сноса. Содержание золота в углях составляют преимущественно 2—3 г/т.

Учитывая тесную парагенетическую связь благородно- и редкометалльного оруденения, локализацию их в тех же структурах, можно полагать, что перспективные площади их накопления будут совпадать.

Исследования выполнены при поддержке Отделения наук о Земле, Президиума ДВО РАН и РФФИ (проекты 11-05-98510, 12-1-П27-03, 12-1-0-ОН3-02).

ЛИТЕРАТУРА

Абрамов В.Ю., Потапов А.А., Кирюхин В.А., Шемякин В.Н. О гидрогенной составляющей аллювиальных россыпей золота // Геохимия, 1993, № 3, с. 427—431.

Авдеев Д.В., Бердников Н.В., Черепанов А.А., Золотухина Г.Ф. Об эффективности методов определения благородных металлов в углеродистых сланцах // Сб. тез. докл. XIX Международной Чернявской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов в двух частях. Новосибирск, ИНХ СО РАН, 2010, ч. 1, с. 145—146.

Арбузов С.И., Ершов В.В. Геохимия редких элементов в углях Сибири. Томск, Изд. дом «Д-Принт», 2007, 468 с.

Арбузов С.И., Ершов В.В., Поцелуев А.А., Рихванов Л.П. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна. Кемерово, Изд-во КПК, 2000, 248 с.

Бакулин Ю.И., Черепанов А.А. Золото и платина в золошлаковых отходах ТЭЦ г. Хабаровска // Руды и металлы, 2003, № 1, с. 60—67.

Буряк В.А., Бакулин Ю.И. Металлогения золота. Владивосток, Дальнаука, 1998, 396 с.

Валиев Ю.Я., Гофен Г.И., Пачаджанов Д.Н. Элементы-примеси в юрских антрацитах Назар-Айлоксского месторождения (Центральный Таджикистан) // Геохимия, 1993, № 2, с. 243—251.

Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я., Дорофеева В.А., Баучидзе Н.С., Касимова О.Г., Махардзе Г.А. Изучение химических форм элементов в поверхностных водах // Журн. аналит. химии, 1983, т. 38, вып. 9, с. 1590—1599.

Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Баранова Н.Н. Комплексообразование золота (III) с фульвоксилатами и геохимическая роль этого процесса // Геохимия, 1984, № 3, с. 413—420.

Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Баранова Н.Н. Взаимодействие золота с гумусовыми веществами природных вод, почв и пород (геохимический и аналитический аспект) // Геохимия, 1990, № 3, с. 316—328.

Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я., Баранова Н.Н., Козеренко С.В., Галузинская А.Х., Сафронова Н.С., Банных Л.Н. О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород // Геохимия, 1994, № 6, с. 814—824.

Варшал Г.М., Кошечеева И.Я., Велюханова Т.К., Чхетия Д.Н., Тютюнник О.А. Сорбция тяжелых металлов и изотопных носителей долгоживущих радионуклидов на гуминовой кислоте. Сообщение 1. Сорбция цезия (I), стронция (II), церия (III), рутения (IV) на гуминовой кислоте // *Геохимия*, 1996, № 11, с. 1107—1112.

Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Чхетия Д.Н., Холин Ю.В., Тютюнник О.А., Кошечеева И.Я., Корочанцев А.В. Сорбция на гуминовых кислотах как основа механизма первичного накопления золота и элементов группы платины в черных сланцах // *Литология и полезные ископаемые*, 2000, № 6, с. 605—612.

Вялов В.И., Кузеванова Е.В., Нелюбов П.А., Змиевский Ю.П., Ключарев Д.С. Редкометалльно-угольные месторождения Приморья // *Разведка и охрана недр*, 2010, № 12, с. 53—56.

Иванов А.И. Закономерности формирования золоторудных месторождений Бодайбинского рудного района и новые аспекты их поисков // *Разведка и охрана недр*, 2004, № 8—9, с. 17—23.

Кизильштейн Л.Я., Перетягко А.Г., Гофен Г.И. Палеогеографические закономерности распределения элементов-примесей в угольных пластах // *Литология и полезные ископаемые*, 1988, № 3, с. 129—134.

Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. *Металлургия благородных металлов*. М., МИСиС, Издательский дом «Руда и Металлы», 2005, кн. 1, 431 с.; кн. 2, 391 с.

Крапивенцева В.В. Металлоносность углей Приамурья // *Тихоокеанская геология*, 2005а, т. 24, № 1, с. 73—84.

Крапивенцева В.В. Особенности металлоносности бурых углей Среднеамурского и Буреинского каменноугольных осадочных бассейнов // *Благородные и редкие металлы Сибири и Дальнего Востока: рудообразующие системы месторождений комплексных и нетрадиционных типов руд*. Иркутск, Ин-т геогр. СО РАН, 2005б, т. 1, с. 252—254.

Кузьминых В.М., Сорокин А.П. Миграция и накопление золота при гипергенных процессах // *Вестн. ДВО РАН*, 2004, № 2, с. 113—119.

Кузьминых В.М., Чурсина Л.А. Пат. 2245931 Российская Федерация, МПК7 С 22 В 11/02, G 01 N 33/00. Способ определения золота в золотосодержащем сырье // *Бюл.*, 2005, № 4.

Кузьминых В.М., Чурсина Л.А., Сорокин А.П. Пат. 2249053 Российская Федерация, МПК7 С 22 В 11/00, 3/12, 3/24. Способ извлечения золота в золотосодержащем сырье // *Бюл.*, 2005, № 9.

Кузьминых В.М., Сорокин А.П., Сергиенко В.И. Пат. 2290450 Российская Федерация, МПК7 С 22 В 11/02, G 01 N 33/00. Способ извлечения золота из золотосодержащего природного органического сырья // *Бюл.*, 2006, № 36.

Кузьминых В.М., Сорокин А.П., Чурсина Л.А. Пат. 2398033 Российская Федерация, МПК7 С 22 В 11/02, G 01 N 33/00. Способ извлечения золота из бурых и каменных улей // *Бюл.*, 2010а, № 24.

Кузьминых В.М., Сорокин А.П., Лебедев А.Н., Подберезный В.Л., Курбатов П.Р. Патент на полезную модель 93803 Российская Федерация, МПК7 С 22 В 11/02, G 01 N 33/00. Установка для извлечения золота из дымовых газов. Пат. РФ № 93803 // *Бюл.*, 2010б, № 13.

Куимова Н.Г. Аккумуляция и кристаллизация золота микроорганизмами, выделенными из рудных и россыпных месторождений. Владивосток, Дальнаука, 2004, 135 с.

Куимова Н.Г., Сорокин А.П. Масштабы бактериального концентрирования золота в техногенных россыпях Верхнего Приамурья // *ДАН*, 2010, т. 430, № 1, с. 94—98.

Леонов С.Б., Федотов К.В., Сенченко А.Е. Промышленная добыча золота из золошлаковых отходов тепловых электростанций // *Горный журнал*, 1998, № 5, с. 67—68.

Мейтов Е.С. Металлоносность углей // *Угольная база России*. Т. 4. Угольные месторождения Восточной Сибири (Тунгусский, Таймырский бассейны, месторождения Забайкалья). Угольные месторождения Забайкалья. М., ЗАО Геоинформмарк, 2001, с. 293—301.

Миронов А.Г., Жмодик С.М., Колесов Г.М., Митькин В.Н., Дамфинов Б.В., Заякина С.Б. Элементы платиновой группы в золото-сульфидных и полиметаллических рудах Саяно-Байкальской складчатой области и возможные формы нахождения Pt и Pd в сульфидах // *Геология рудных месторождений*, 2008, т. 50, № 1, с. 47—66.

Митькин В.Н. Обзор проблем и достижений при анализе платиновых металлов в золоторудных материалах черносланцевых месторождений // *Золоторудные месторождения Востока России (Труды Всерос. совещ., Улан-Удэ, 2004)*. Магадан, СВНЦ ДВО РАН, 2006, с. 103—139.

Митькин В.Н., Ханчук А.И., Лихойдов Г.Г., Заякина С.Б., Галицкий А.А., Цимбалист В.Г. Изучение кандидата в стандартные образцы состава благородных металлов (МПГ, Au, Ag) графитизированных пород // *ДАН*, 2009, т. 424, № 3, с. 380—384.

Митькин В.Н., Заякина С.Б., Меркулов В.Г., Галицкий А.А., Шавинский Б.М., Керженцева В.Е., Жмодик С.М., Фадеева В.П., Перевозчиков Л.Ф. Определение основного состава и содержания благородных, редких и рассеянных металлов в бурых углях Тюльганского месторождения // Тез. докл. Съезда аналитиков России «Аналитическая химия — новые методы и возможности». (Москва, 26—30 апреля 2010). М., с. 189.

Плюснин А.М., Миронов А.Г. Рудоносные формации зоны гипергенеза // Тез. докл. Всесоюз. совещ. Л., 1990, с. 53.

Радомский С.М., Радомская В.И., Матюгина Е.Б., Гусев М.Н. Основные физико-химические параметры состояния поверхностных вод Верхнего Амура // Водные ресурсы, 2007, т. 34, № 1, с. 68—77.

Ратынский В.М., Шпирт М.Я., Мусял С.А., Белошапко М.А. Золото в углях // Химия твердого топлива, 1982а, т. 16 (4), с. 83—85.

Ратынский В.М., Шпирт М.Я., Мусял С.А., Белошапко М.А. О золоте в ископаемых углях // Химия твердого топлива, 1982б (4), с. 88—90.

Рихванов Л.П., Поцелуев А.А., Ершов В.В., Арбузов С.И. Геохимические особенности углей Кузбасса // Проблемы геологии Сибири: Тез. докл. науч. чтений, посвящ. 100-летию со дня рожд. проф. В.А. Хахлова (Томск, 30 марта — 1 апр. 1994). Томск, 1994, т. 2, с. 71—73.

Рождествина В.И., Сорокин А.П. Первые находки самородных палладия, платины, золота и серебра в бурых углях Еркевецкого месторождения (Верхнее Приамурье) // Тихоокеанская геология, 2010, т. 29, № 6, с. 26—38.

Рождествина В.И., Сорокин А.П., Кузьминых В.М., Киселева А.А. Золото в системе бурый уголь и продукты его горения (зола, дым) // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, 2011а, № 6, с. 148—155.

Рождествина В.И., Сорокин А.П., Кузьминых В.М., Киселева А.А. Геотехнология единого производственного цикла рационального использования энергетического сырья и обеспечения экологической безопасности // Выход российских нанотехнологий на мировой рынок: опыт успеха и сотрудничества, проблемы и перспективы: сборник материалов. СПб., Изд-во Политехн. ун-та, 2011б, с. 111—114.

Семенов А.Д. Органические вещества в поверхностных водах Советского Союза: Автореф. дис. ... д.х.н., Иркутск, 1971, 25 с.

Середин В.В. Новые данные о металлоносности угленосных впадин // Новые идеи в науках о Земле: 3-я Междунар. конф. (Москва, 1997). Тез. докл. Т. 1. М., 1997, с. 244.

Середин В.В. Золото и платиноиды в германий-угольных месторождениях Приморья: формы нахождения, условия накопления, перспективы освоения // Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов: материалы Всерос. симп. М., Связь-Принт, 2002, с. 374—379.

Середин В.В. Металлоносность углей: условия формирования и перспективы освоения // Угольная база России. М., Геоинформмарк, 2004, т. 6, гл. 15, с. 453—518.

Середин В.В. Распределение и условия формирования благороднометалльного оруденения в угленосных впадинах // Геология рудных месторождений, 2007, т. 49, № 1, с. 3—36.

Середин В.В., Поваренных М.Ю. Первая находка минералов платины в углях // ДАН, 1995, т. 34, № 6, с. 801—803.

Слободской Р.М. Элементоорганические соединения и эндогенное рудообразование // Советская геология, № 3, 1978, с. 54—65.

Сорокин А.П. Морфоструктуры и кайнозойские россыпи золота Приамурья. М., Наука, 1990, 106 с.

Сорокин А.П., Худяков Г.И. Особенности мезозойского и кайнозойского осадконакопления в Амуро-Зейской впадине // Геоморфоструктура Дальнего Востока. Владивосток, 1978, с. 12—35.

Сорокин А.П., Глотов В.Д. Золотоносные структурно-вещественные ассоциации Дальнего Востока. Владивосток, Дальнаука, 1997, 304 с.

Сорокин А.П., Эйриш Л.В., Кузьминых В.М. Благороднометалльное оруденение в углеродистых формациях (обзор материалов по восточным районам России) // Тихоокеанская геология, 2007, т. 26, № 5, с. 43—54.

Сорокин А.П., Кузьминых В.М., Рождествина В.И. Золото в бурых углях: условия локализации, формы нахождения, методы извлечения // ДАН, 2009, т. 424, № 2, с. 239—243.

Сорокин А.П., Чантурия В.Н., Рождествина В.И., Кузьминых В.М., Жмодик С.М. Нетрадиционные типы благороднометалльного, редкометалльного и редкоземельного оруденения в угленосных бассейнах Дальнего Востока // ДАН, 2012, т. 446, № 6, с. 672—676.

Угольная база России. Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока (Хабаровский край, Амурская область, Приморский край, Еврейская АО) / Ред. В.Ф. Череповский. М., ЗАО «Геоинформ-марк», 1997, т. 5, кн. 1, 371 с.

Фишер Э.И., Фишер В.Л., Миллер А.Д. Экспериментальные исследования характера взаимодействия природных органических кислот с золотом // Советская геология, 1974, № 7, с. 142—146.

Ханчук А.И., Лихойдов Г.Г., Митькин В.Н., Заякина С.Б., Галицкий А.А., Цимбалист В.Г. Благородные металлы в графитизированных породах Ханкайского террейна (Приморье) по результатам анализа на основе окислительного фторидного разложения // ДАН, 2008, т. 422, № 1, с. 239—243.

Черепанов А.А. Благородные металлы в золошлаковых отходах Дальневосточных ТЭЦ // Тихоокеанская геология, 2008, т. 27, № 2, с. 16—28.

Чухров Ф.В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955, 671 с.

Шпирт М.Я., Середин В.В., Горюнова Н.П. Формы соединений редкоземельных элементов в углях // Химия твердого топлива, 1999, № 3, с. 91—99.

Эйриш Л.В. Металлогения золота Приамурья (Амурская область, Россия). Владивосток, Дальнаука, 2002, 194 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Химическая классификация осадочных горных пород. Сыктывкар, 1986, 36 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Элементы-примеси в ископаемых углях. Л., Наука, 1985, 239 с.

Юдовская М.А., Дистлер В.В., Чаплыгин И.В., Мохов А.В., Трубкин Н.В. Формы нахождения золота в продуктах кристаллизации современных высокотемпературных газовых флюидов вулкана Кудрявый, Курильские острова // ДАН, 2003, т. 391, № 4, с. 535—539.

Arbuzov S.I., Rikhvanov L.P., Maslov S.G., Arhipov V.S., Belyaeva A.M. Anomalous gold contents in brown coals and peat in the south-eastern region of the Western-Siberian platform // Int. J. Coal Geol., 2006, v. 68, № 3—4, p. 127—134.

Bacon W.G., Hawthorn G.W., Poling G.W. Gold Analyses — Myths, Frauds and Truths // CIM Bulletin, 1989, v. 82, № 931, p. 29—36.

Chyi L.L. The distribution of gold and platinum in bituminous coals // Econ. Geol., 1982, v. 77, № 6, p. 1592—1597.

Dai S., Ren D., Zhang J., Hou X. Concentrations and origins of platinum group elements in Late Paleozoic coals of China // Int. J. Coal. Geol., 2003, v. 55, p. 59—70.

Dai S., Li D., Ren D., Tang Y., Shao L., Song H. Geochemistry of the late Permian No 30 coal seam, Zhijin Coalfield of southwest China: influence of a siliceous low-temperature hydrothermal fluid // Appl. Geochem., 2004, v. 19, p. 1315—1330.

Dai S., Chou C-L., Yue M., Luo K., Ren D. Mineralogy and geochemistry of a Late Permian coal in the Dafang Coalfield, Guizhou, China: influence from siliceous and iron-rich calcic hydrothermal fluids // Int. J. Coal Geol., 2005, v. 61, p. 241—258.

Finkelman R.B., Aruscavage P.J. Concentration of some platinum-group metals in coal // Int. J. Coal Geol., 1981, v. 1, № 2, p. 95—99.

Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals // Int. J. Coal Geol., 2009, v. 78, p. 135—148.

Mitkin V.N., Galitsky A.A., Korda T.M. Application of fluoroxidants at the decomposition and analysis of noble metals in the black shale ores, Fresenius J. Anal. Chem., 1999, v. 363, p. 374—377.

Mitkin V.N., Zayakina S.B., Anoshin G.N. New technique for the determination of trace noble metal content in geological and process materials // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 58, Iss. 2, 2003, p. 311—328.

Oman C.L., Finkelman R.B., Tewlot S.J. Concentrations of platinum group elements in 122 US coal samples // US Geol. Surv. Open-File 97-53, 1997.

Seredin V.V., Finkelman R.B. Metalliferous coals: a review of the main genetic and geochemical types // Int. J. Coal Geol., 2008, v. 76, p. 253—289.

Zhang J., Ren D., Zheng C., Zeng R., Chou C.L., Liu J. Trace element abundances in major minerals of Late Permian coals from southwestern Guizhou province, China // Int. J. Coal Geol., 2002, v. 53, № 1, p. 55—64.