



На правах рукописи

КУЗЬМИНА ТАТЬЯНА ВЕНИАМИНОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМОСОРБЦИИ ЗОЛОТА И ПЛАТИНЫ
НА УГЛЕРОДИСТОЕ ВЕЩЕСТВО В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ
МЕТАЛЛОНОСНОСТИ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ**

Специальность 25.00.11 – геология, поиски и разведка твердых полезных
ископаемых; минерагения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Владивосток
2006

Диссертационная работа выполнена в Дальневосточном геологическом
институте ДВО РАН

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук, гл.н.с.
Плюснина Лаура Павловна

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук, профессор
Щека Сергей Акимович
(Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток)

доктор геолого-минералогических наук
Обжиров Анатолий Иванович
(Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, г. Владивосток)

Ведущая организация: Северо-восточный комплексный научно-
исследовательский институт ДВО РАН, г. Магадан

Защита состоится 20 октября 2006 г. в 10-00 на заседании
диссертационного совета Д-005.006.01 в Дальневосточном геологическом
институте ДВО РАН по адресу: 690022, г. Владивосток, Пр. 100-летия
Владивостока, 159, Дальневосточный геологический институт.

Тел.: (4232) 318-750
Факс: (4232) 317-847
Email: fegi@online.marine.su

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной библиотеке ДВО РАН.
Адрес тот же.

Автореферат разослан «___» _____ 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат геолого-минералогических наук

 **Б.И. Семеняк**

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. В связи с проблемой расширения, обновления и комплексного использования минерально-сырьевой базы благородных металлов необходимы поиски и разработка новых месторождений нетрадиционных генетических типов. Поскольку метаморфизованные углеродсодержащие породы включают благороднометалльную минерализацию, особый интерес представляет изучение роли углеродистого вещества (УВ) в концентрировании золота и элементов платиновой группы (ЭПГ) при метаморфическом преобразовании углеродистых толщ. Потребление промышленностью платиновых металлов постоянно растет, что вызвало принятие в 1993 г. государственной научной программы “Платина России”, в работе которой принимали участие сотрудники лаборатории экспериментальной минералогии и петрологии, в том числе и автор диссертации.

Цель и задачи. Основной целью работы является изучение хемосорбции золота и платины на УВ в процессе метаморфизма и гидротермального изменения терригенных пород в связи с проблемой металлоносности черных сланцев.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Экспериментально изучить влияние температуры на хемосорбцию платины на УВ в воде и золота на УВ в воде и растворе 1м NaCl в температурном диапазоне от 20 до 500 °С при общем давлении 1000 атм.
2. На примере комплексных месторождений: Верхне-Колымского региона (Наталкинское) и Верхоянской складчатой области рассмотреть влияние метаморфогенного преобразования УВ на перенос и концентрирование благородных металлов.
3. Выполнить сопоставление данных, полученных при изучении конкретных природных объектов, с результатами модельных экспериментов.

Объекты и методы исследования. В основу работы положены результаты экспериментальных исследований и термодинамических расчетов.

Для решения экспериментальных задач получен битумоид (исходное модельное УВ), экстрагированный из бурого угля Павловского месторождения (Приморье), который использован при проведении опытов.

В качестве природных объектов исследования рассмотрен ряд золоторудных месторождений Верхоянской складчатой области и Наталкинское месторождение. На примере последних отработана методика извлечения УВ из проб с помощью автоклавного фторирования.

Аналитические исследования включали методы инфракрасной спектроскопии, термовесовой, рентгенографический, рентгенофлюоресцентный, спектрохимический, атомно-абсорбционный в

пламени ацетилен-воздух, атомно-абсорбционный в графитовой кювете, атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионный анализ методом ЭКСА, ионная масс-спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Всего проанализировано около 700 экспериментально полученных и природных образцов (более 2000 элементо-определений).

Термодинамические расчеты проводились с помощью последней версии компьютерной программы И.К. Карпова “Селектор-С”.

Работа выполнена автором на базе лаборатории экспериментальной минералогии и петрологии ДВГИ ДВО РАН.

Научная новизна.

1. Впервые проведены опыты по сорбции Au и Pt на УВ в условиях повышенных температур и давления (200-500 °С, 1000 атм.).
2. Для определения роли УВ в процессе концентрирования, переноса и перераспределения благородных металлов в экспериментах впервые использовано стерильное модельное вещество (углеводородная матрица с известным содержанием С, Н, О). Данное условие позволяет однозначно оценить степень участия углерода и содержащих его групп в формировании золото- и платинорудной минерализации углеродсодержащих пород.
3. Полученные экспериментальные данные установили сложное влияние температуры на сорбционную емкость УВ в зависимости от его структурного состояния. Увеличение температуры приводит к деструкции УВ: газообразные составляющие, растворимые и нерастворимые органические соединения. С повышением температуры нерастворимая фракция (кероген) преобразуется в ароматические конденсированные системы (с одновременной карбонизацией и дегидрогенизацией) вплоть до графитизации аморфного вещества при 500 °С. Сорбционная активность алифатических углеводородов (растворимая фракция) практически не зависит от температуры, в то время как в ароматических (нерастворимая фракция) фиксируется ее увеличение.
4. Установлено, что в составе растворимой углеводородной фракции массоперенос металлов осуществляется в виде металлоорганических соединений, генерирующих олеофильный рудоносный флюид.
5. Нерастворимое УВ (кероген) концентрирует металлы с образованием более термостойких металлоуглеродных связей в ароматических группировках. Это приводит к концентрированию благородных металлов в высокоуглеродистом керогене и формированию автохтонных залежей.
6. Впервые экспериментально установлено начало графитизации битумоидов при 500 °С и 1 кбар и определена высокая сорбционная емкость графита в отношении золота и платины.

Практическая значимость. Полученные экспериментальные данные о повышенных содержаниях Au, Pt в высокоуглеродистом керогене и устойчивости металлоуглеродных связей в температурном диапазоне

200-500 °С позволяют считать перспективными на поиск благороднометальной минерализации терригенные углеродсодержащие толщи, метаморфизованные в условиях зеленосланцевой и низов эпидот-амфиболитовой фаций.

Основные защищаемые положения.

1. Метаморфизм углеродистого вещества приводит к его ароматизации, углеродизации и дегидрогенизации, завершающихся графитизацией аморфного вещества при 500 °С. Впервые экспериментально определена высокая сорбционная емкость графита при 500 °С, 1 кбар в отношении золота (до 2922 г/т) и платины (до 1011 г/т), что свидетельствует о необходимости ревизии известных графитовых месторождений на содержание благородных металлов.

2. Устойчивость металлокарбидных соединений при нагревании вплоть до 500 °С способствует концентрированию благородных металлов керогеном и генерации геохимических барьеров, на которых циркулирующие растворы осаждают металлы в самородном виде или в составе сульфидов и сульфоарсенидов, что было показано при изучении ряда рудных узлов Верхоянской складчатой области и Наталкинского месторождения (Магаданская область).

3. Изучение характера связи золота, платины и палладия с углеродистым веществом в рудах Наталкинского месторождения показало, что участие УВ в концентрировании этих элементов подтверждается только для золота и палладия. Сделан вывод, что промышленная концентрация благородных металлов на этом месторождении обусловлена метасоматической проработкой и сульфидизацией углеродсодержащих пород.

Апробация работы и публикации. Основные положения исследований были доложены на XII Всероссийском совещании по экспериментальной минералогии (Черноголовка, 1995); на Русско-Японском семинаре “Минерализация вулканогенно-гидротермальных систем” (Петропавловск-Камчатский, 1998); на Ежегодном совещании по экспериментальной геохимии (Москва, ГЕОХИ РАН, 2000); на региональном совещании “Золото Сибири и Дальнего Востока” (Улан-Удэ, 2004); на II Российском совещании по органической минералогии (Петрозаводск, 2005); на XV Всероссийском совещании по экспериментальной минералогии (Сыктывкар, 2005).

По теме диссертации опубликовано 20 работ (15 статей и 5 тезисов).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы, включающего 137 источников, и приложения. Диссертация изложена на 133 страницах и содержит 23 таблицы и 20 иллюстраций. Работа выполнена на основе 120 экспериментов, результаты которых сведены в 15 таблиц и представлены в приложении.

Благодарности. Выражаю искреннюю благодарность научному руководителю доктору геолого-минералогических наук Л.П. Плюсниной за внимание, поддержку и неоценимую помощь на всех этапах выполнения и написания данной работы. Автор признателен также заведующему лабораторией экспериментальной минералогии и петрологии к.г.-м.н. Г.Г. Лихойдову за участие в исследовании и заинтересованное отношение к работе. Аналитические работы выполняли в лабораториях: ДВГИ ДВО РАН – вед.техн. В.Ф. Занина, к.г.-м.н. В.И. Киселев, ст.н.с. Т.Б. Афанасьева, ст.н.с. Ж.А. Щека, вед.инж. И.В. Боровик; ТИБОХ ДВО РАН – к.ф.-м.н. В.П. Глазунов; ИХ ДВО РАН – д.х.н. Л.Н. Игнатьева; ИПТМ РАН – д.ф.-м.н. Г.Г. Сихарулидзе; ИГМР АНУ – к.г.-м.н. А.А. Юшин; СВКНИИ ДВО РАН – В.И. Мануилова, Е.С. Санько, Т.П. Козырева, которым диссертант искренне благодарен. Автор пользуется случаем выразить глубокую признательность д.г.-м.н. О.В. Авченко за ряд ценных советов и замечаний, к.х.н. Г.А. Бахарева за помощь на отдельных этапах работы, В.В. Светкину за содействие и практическое участие в проведении экспериментов, гл.спец. С.А. Пономаренко, вед.инж. О.Н. Кеня, н.с. С.А. Касаткину за помощь в графическом оформлении диссертации.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Состояние изученности проблемы

Выполнен краткий обзор имеющихся литературных данных, посвященных исследованию роли УВ в сорбции Au и Pt из гидротермальных растворов.

Проблема генезиса золотого, золото-платиноидного и прочих видов оруденения в черносланцевых толщах стала детально обсуждаться геологами после открытия наиболее перспективных месторождений Мурунтау и Сухой Лог. В связи с этим была разработана Государственная программа, направленная на быстрее выявление и успешную оценку подобных месторождений. При выполнении Международного проекта 91 были открыты многие золоторудные месторождения. Во многих из них установлена и платиноидная минерализация, в том числе и на рассмотренном в данной диссертации Наталкинском месторождении (Гончаров и др., 2002; Плюснина и др., 2003). Благодаря работам по проекту Юнеско № 254 “Металлоносность черных сланцев и связанных с ними месторождений” были расширены перспективы углеродистых толщ на поиски других рудных месторождений, прежде всего урановых и серебряных. Большое внимание в проекте уделено изучению природы углеродистого вещества и его роли в процессах рудообразования.

Глава 2. Техника и методика эксперимента

Для экспериментального изучения сорбции Au и Pt в качестве исходного

модельного объекта исследования УВ был использован битумоид, экстрагированный из малозольного бурого угля Павловского месторождения (Приморье). Битумоид подвергнут групповому разделению на масла, смолы, асфальтены (Ас) и асфальтогеновые кислоты (Ак). Автором были изучены, освоены и адаптированы к поставленной задаче необходимые методики, принятые в геохимическом и нефтехимическом анализах (Корчагина, Четверикова, 1976).

Для детального изучения хемосорбции Au и Pt на УВ экспериментально моделировались физико-химические условия образования гидротермальных месторождений, которые по геологическим данным составляют температурный диапазон 150-500 °С при среднем давлении около 1000 атм. (Некрасов, 1991).

Эксперименты осуществлены при общем давлении 1000 бар и температурах от 200 до 500 °С автоклавно-ампульным методом в вертикальных печах сопротивления. При этом использовали стандартные титановые автоклавы из сплава ВТ-8 объемом 20 см³, размеры ампул соответствовали 10×90×0,2 мм. Давление в автоклавах задавалось бидистиллированной водой, количество которой определялось известными PVT-соотношениями (Burnham et al., 1969). Закалка проводилась холодной водой в течение 3÷5 мин.

Источником металла при растворении служили стенки золотых или платиновых ампул. В последнюю помещалась навеска УВ (50 мг), взвешенная с точностью до пятого знака. В качестве модельного объекта исследования УВ были выбраны Ас и Ак. Используемые фракции проанализированы термовесовым способом на содержание С, Н, О, N, S. Состав асфальтенов (мас. %): С – 75,13; О – 18,10; Н – 6,54 и асфальтогеновых кислот: С – 72,58; О – 19,98; Н – 6,87. Отсутствие N и S (в пределах чувствительности анализа) в Ас и Ак позволило исключить их влияние в изучаемой системе. Перед проведением экспериментов исходные фракции проанализированы также на присутствие Pt и Au. Последние не обнаружены. Ас и Ак были выбраны потому, что они, во-первых, преобладают в составе битумоидов (их выход составляет 75-80 мас. %); во-вторых, имеют более высокую степень окисления по сравнению с маслами и смолами (Некрасов, Ефимова, 1991; Некрасов и др., 1995), характеризуются максимальной сорбционной емкостью (Фридман и др., 1982), т.е. являются наиболее реакционно-способными; в-третьих, имеют сопоставимый групповой состав.

По окончании опытов и их закалки каждый автоклав вскрывался непосредственно перед обработкой. Извлеченные и отфильтрованные закалочные растворы из автоклава и ампулы, а также смывы с их внутренних поверхностей представляют собой закалочную водную фракцию (ВФ).

На следующем этапе для растворения битумоида вышеуказанная система заполнялась горячим спиртобензолом (1:2) и выдерживалась некоторое время.

В результате была получена фракция УВ, растворимая в спиртобензоле (СБФ).

Оставшаяся часть вещества в системе представляет собой нерастворимый в спиртобензоле остаток УВ (НО), иначе называемый керогеном. Это тонкодисперсное аморфное УВ сажистого облика.

Определение Au и Pt в трех фракциях (ВФ, СБФ, НО), полученных в результате эксперимента выполнено атомно-абсорбционным методом (AAS) на спектрофотометре фирмы “Хитахи” модель 180-50 (пламя ацетилен-воздух). Предел обнаружения по золоту – 0,02 мкг/мл, по платине – 0,2 мкг/мл. Пробоподготовка проб на анализ Au методом AAS основана на предварительном разложении органики, переведении металла в раствор с последующим экстракционным концентрированием Au в диоктилсульфид (Торгов, Хлебникова, 1977). Первая часть пробоподготовки проб на анализ Pt вышеуказанным методом аналогична золоту, экстрагент – алкиланилин (Ланбина и др., 1974; Васильева и др., 1977; Цимбалит и др., 1978). Вторая часть включает разложение экстракта, кислотную обработку и введение в солянокислый раствор буферирующей добавки нитрата La (Ланбина и др., 1973; Юделивич, Старцева, 1981; и др.)

Глава 3. Результаты экспериментального изучения хемосорбции платины на углеродистое вещество при 200-500 °С, 1000 бар

Для контроля летучести кислорода в экспериментах первой серии опытов была опробована методика использования обычных классических твердофазовых буферных ассоциаций: Fe₂O₃–Fe₃O₄ (НМ), Ni–NiO (ННО) и MnO₂–Mn₂O₃ (Мн1) в системе УВ–Pt–H₂O–буфер при 300 и 400 °С, 1 кбар. Результаты этих опытов показали, что рассмотренные неорганические буферные смеси не оказывают влияния на растворимость Pt, а, следовательно, и на ее сорбцию на УВ (табл.1). Это позволяет предположить, что, несмотря на низкое соотношение масс УВ и буферных смесей (50:240 мг), именно Ас и Ак являются потенциал-задающими ассоциациями, имеющими более высокую буферную емкость по сравнению с неорганическими, благодаря выделению в ходе их взаимодействия с водой в условиях опытов целого ряда газовых составляющих: H₂, O₂, CH₄, CO, CO₂ и т.п. В связи с этим было выполнено ЭВМ–моделирование взаимодействия Ас с H₂O при температуре 250 °С и давлении 1 кбар с помощью последней версии программы И.К. Карпова “Селектор–С”.

Произведенный расчет влияния весового соотношения УВ:НМ на величину f_{O_2} позволяет заключить, что при экспериментальном изучении в системе УВ–H₂O–металл нет необходимости вводить дополнительную твердофазовую буферную ассоциацию, поскольку ее влияние на редокс-потенциал системы реализуется при столь низких содержаниях УВ, которые обычно не характерны для природных черных сланцев. В связи с этим остальные серии опытов по хемосорбции Pt, также как и Au, проводились без

введения неорганических буферов. Экспериментальное изучение сорбции Pt на УВ из растворов с различной исходной концентрацией Pt показало, что химическое связывание Pt может происходить и в ненасыщенных по Pt растворах, но чем выше содержание Pt в растворах, взаимодействующих с УВ, тем степень ее извлечения больше, что поддерживает концентрацию Pt в равновесных растворах на очень низком уровне (Кузьмина и др., 1996).

Для определения длительности опытов, обеспечивающей равновесные концентрации Pt, сорбированной на УВ, была проведена кинетическая серия экспериментов. В результате установлено, что оптимальная экспозиция опытов составляет при 200 °С – 21 сут., 300 °С – 15 сут., 400 °С – 10 сут. и 500 °С – 7 сут. при $P_{\text{общ}}=1$ кбар.

Результаты экспериментального изучения хемосорбции Pt на УВ, полученные в продуктах опытов с исходными Ас и Ак: растворимой в спиртобензольной смеси (СБФ) и нерастворимом остатке (НО) при 20, 200, 300, 400 и 500 °С и $P_{\text{общ}}=1000$ бар, представлены в табл.1:

Таблица 1. Концентрация Pt (моль/кг сухого вещества) во фракциях УВ: растворимой в спиртобензольной смеси (СБФ) и в нерастворимом остатке УВ (НО)

СБФ		НО		тип	неорг.
$n_{\text{ср}} \cdot 10^{-4}$, моль/кг	$\lg C_{\text{Pt}}$	$n_{\text{ср}} \cdot 10^{-3}$, моль/кг	$\lg C_{\text{Pt}}$	УВ	буфер
20 °С					
0,260±0,012	-4,585±0,020	–	–	Ас	–
0,609±0,094	-4,215±0,065	–	–	Ак	–
200 °С					
0,267±0,038	-4,574±0,062	5,224±1,358	-2,282±0,114	Ас	–
0,643±0,013	-4,192±0,008	5,160±0,575	-2,287±0,048	Ак	–
300 °С					
1,338±0,174	-3,874±0,057	1,699±0,552	-2,770±0,144	Ас	НМ
0,496±0,111	-4,304±0,098	0,066±0,005	-4,184±0,033	Ас	NNO
0,550±0,025	-4,260±0,020	1,208±0,110	-2,918±0,040	Ак	НМ
0,921±0,240	-4,036±0,114	1,589±0,164	-2,799±0,045	Ак	NNO
400 °С					
4,648±0,136	-3,333±0,013	9,770±1,513	-2,010±0,068	Ас	НМ
3,871±1,138	-3,412±0,130	22,244±0,381	-1,653±0,007	Ас	NNO
4,511	-3,346	12,640±3,726	-1,898±0,130	Ак	НМ
3,152	-3,501	2,452±1,743	-2,611±0,340	Ак	NNO
3,710±1,141	-3,431±0,136	2,231±1,276	-2,652±0,264	Ак	NNO
4,554±1,134	-3,342±0,114	12,463±2,806	-1,904±0,099	Ак	–
500 °С					
3,962±2,281	-3,402±0,302	5,184±2,191	-2,285±0,179	Ак	–

Сравнение концентраций Pt в НО по отношению к СБФ позволяет отметить увеличение содержания Pt в керогене более чем на порядок (до $n \cdot 10^{-2}$ m Pt), что в совокупности с данными по кинетике платинирования обеих фракций свидетельствует о различном характере комплексообразования в них Pt. Значительно более высокие содержания Pt в нерастворимом остатке, по сравнению с растворимой фракцией, говорят о разнообразии форм ее связей с углеродсодержащими группировками и некотором усилении химических связей Pt с УВ с ростом температуры. По-видимому, увеличение температуры способствует повышению скорости кинетического обмена между УВ и водным раствором, а также накоплению Pt в углеродсодержащих породах. Таким образом, экспериментально определена высокая сорбционная емкость изученных битумоидов в отношении Pt вплоть до 500 °С, что соответствует максимуму растворимости Pt в воде (Плюснина и др., 1995б).

Установленные экспериментально высокие концентрации Pt в нерастворимой фракции битумоидов являются оптимальными по отношению к природным объектам, поскольку они получены для наиболее реакционно-способных УВ, какими являются асфальтены и асфальтогеновые кислоты. Следует учитывать также, что эксперименты выполнены на образцах, стерильных от примесей. В природных углеродсодержащих породах концентрация как УВ, так и доля Ас и Ак в них значительно ниже.

Глава 4. Результаты экспериментального изучения хемосорбции золота на углеродистое вещество при 200-500 °С, 1000 бар

Исходное УВ, вводимое в эксперимент, стерильно в отношении примесей, но в природных условиях в составе метаморфических флюидов нередко присутствует хлор, поэтому значительный интерес представляет также изучение влияния хлоридной составляющей флюидов на хемосорбцию золота при метаморфизме УВ. В связи с этим было проведено экспериментальное изучение хемосорбции Au на УВ в воде и растворе 1m NaCl при 20, 200, 300, 400, 500 °С и общем давлении 1 кбар.

Длительность экспериментов определялась серией кинетических опытов и составила (час): 816, 624, 240 и 168 при 20, 200, 400 и 500 °С, соответственно. Кинетика хемосорбции при 500 °С изучена серией экспериментов длительностью 27, 142 и 168 часов. Различия в содержании Au в СБФ и НО в зависимости от времени не выходят за пределы неопределенности, что говорит о высокой скорости достижения сорбционного равновесия при этой температуре (табл.2).

Результаты экспериментального изучения сорбции Au в продуктах опытов из воды и из раствора 1m NaCl приведены в табл.2 и 3:

Таблица 2. Концентрация Au: в водной фракции (ВФ, моль/кг воды); во фракции, растворимой в спиртобензольной смеси (СБФ, моль/кг сухого вещества); в нерастворимом остатке (НО, моль/кг сухого вещества)

ВФ		СБФ		НО		тип	n ¹
n _{ср} ·10 ⁻⁸	lg C _{Au}	n _{ср} ·10 ⁻⁵	lg C _{Au}	n _{ср} ·10 ⁻³	lg C _{Au}		
20 °C							
1,445±0,124	-7,840±0,04	0,276±0,062	-5,559±0,11	—	—	Ас	3
1,760±0,582	-7,755±0,14	0,430±0,221	-5,367±0,25	—	—	Ак	3
200 °C							
2,223±1,440	-7,653±0,26	5,021±4,195	-4,299±0,44	0,181±0,054	-3,742±0,13	Ак	5
300 °C							
2,227±0,464	-7,652±0,09	8,373±5,138	-4,077±0,37	3,318±1,879	-2,479±0,21	Ак	5
400 °C							
1,705±1,594	-7,768±0,50	9,449±0,797	-4,025±0,04	2,176±1,237	-2,662±0,27	Ас	4
2,268±0,572	-7,644±0,12	9,617±3,619	-4,017±0,17	5,154±2,913	-2,288±0,27	Ак	4
500 °C							
1,509	-7,821	18,660±3,644	-3,729±0,09	14,835±2,242	-1,829±0,07	Ак	3 ²
2,478	-7,606	23,735±3,715	-3,625±0,07	19,078±7,923	-1,720±0,16	Ак	4 ³
2,484	-7,605	25,283±6,448	-3,597±0,12	21,857±3,388	-1,660±0,06	Ак	3 ⁴

Таблица 3. Концентрация Au из раствора 1м NaCl: в водной фракции (ВФ, моль/кг воды); во фракции, растворимой в спиртобензольной смеси (СБФ, моль/кг сухого вещества); в нерастворимом остатке (НО, моль/кг сухого вещества)

ВФ		СБФ		НО		тип	n ¹
n _{ср} ·10 ⁻⁸	lg C _{Au}	n _{ср} ·10 ⁻⁵	lg C _{Au}	n _{ср} ·10 ⁻³	lg C _{Au}	УВ	
200 °C							
0,875±0,648	-8,058±0,29	2,288±0,886	-4,641±0,18	0,167±0,102	-3,776±0,26	Ак	5
300 °C							
2,779±0,926	-7,556±0,16	17,566±4,832	-3,755±0,11	0,593±0,163	-3,227±0,12	Ак	5
400 °C							
0,752±0,537	-8,124±0,28	2,176±0,945	-4,662±0,24	2,129±0,589	-2,672±0,12	Ак	5

¹ – количество опытов, ² – длительность опытов-27 ч, ³ – 142 ч, ⁴ – 168 ч.

Сравнение экспериментов по хемосорбции золота на УВ в воде и в растворе 1м NaCl показало, что в керогене, взаимодействующем с 1м хлоридом натрия, величина C_{Au} примерно на полпорядка ниже. Это обусловлено способностью ароматических углеводородов в присутствии хлора, вступать в реакции замещения, что приводит к частичному сокращению числа вакансий для Au и других металлов. В случае с СБФ, как в воде, так и в растворе 1м NaCl результаты концентраций сопоставимы, и расхождения не выходят за пределы точности определения. Т.е. по

представленным экспериментальным данным видно, что степень влияния хлора на хемосорбцию Au в разбавленных растворах не столь значительна, как предполагалось ранее (Миронов и др., 1998).

Поскольку хлор присутствует в гидротермальных растворах, участвующих в накоплении благородных металлов черносланцевых толщ, а содержание сульфидов в золотосодержащих углеродистых толщах варьирует до 7 масс. %, необходимо оценить влияние присутствия хлора и серы на концентрирование золота битумоидами. Для оценки флюидного режима, формирующегося в системе С–О–Н–S–Cl (в воде и в 1м NaCl), выполнены термодинамические расчеты в присутствии магнетит-гематитовой (НМ) и пирит-пирротин-магнетитовой (РРМ) минеральных ассоциаций, обычных для черных сланцев (Буряк, 2000; Сидоров, Томсон, 2000).

Расчеты осуществлены методом минимизации свободной энергии Гиббса на изотермах 250, 350 и 500 °С (Р_{общ}=1 кбар) по программе “Селектор-С” (Карпов и др., 1995).

Результаты расчетов говорят о том, что редокс-потенциал и кислотность системы определяются УВ, несмотря на количественное превосходство ассоциаций рудных минералов. Продукты взаимодействия в системе включают водный раствор, осажденные из него твердые фазы и газовую составляющую. УВ сохраняет буферные свойства при соотношении масс УВ/НМ>0,00375 и УВ/РРМ>0,0125. Это свидетельствует о большей буферной емкости РРМ в сравнении с НМ и ведущей роли УВ как потенциал задающего компонента в системах соответствующего состава.

Появление хлора в изученной системе подкисляет среду, заметно уменьшает содержание СН₄ в растворе при 250 °С и слабо понижает долю Н₂С⁰ при некотором росте активности HS⁻ при 350 и 500 °С. Хлор ускоряет окисление УВ, увеличивает растворимость золота и влияет на хемосорбцию Au двояко: с одной стороны, способствует отделению H⁺ в карбоксильной группе, генерируя карбоксил-ион COO⁻, способный присоединять Au, а с другой – замещает водород по реакции хлорирования ароматического кольца, тем самым сокращая вакансии для любого металла (Гудман, Морхауз, 1977; Сайкс, 1991). В изученном растворе 1м NaCl роль реакций с участием хлора зависит от коэффициента диссоциации NaCl (K_D), величина которого в свою очередь определяется температурой. По данным (Quist, Marshall, 1968) с ростом температуры до 450-500 °С величина K_D NaCl уменьшается до 10⁻³. Таким образом, влияние Cl на сорбционные свойства УВ в хлоридных растворах проявляется при низких температурах до 400 °С.

Приведенные термодинамические расчеты углеродсодержащих систем подтвердили режим их “самобуферирования” даже при низких содержаниях С_{орг} и при наличии в системе серы, задаваемой сульфидами. Определено соотношение масс УВ, НМ и РРМ буферных ассоциаций, при котором УВ остается потенциал задающим компонентом системы.

Глава 5. Анализ инфракрасных спектров поглощения битумоидов по литературным и экспериментальным данным

При исследовании механизма концентрирования и форм связей благородных металлов с УВ принципиальный интерес представляют два обстоятельства: роль процессов комплексообразования и связь сорбционной способности УВ с их структурой (Варшал и др., 1994; Варшал и др., 1995). Структура и качественный состав битумоида характеризуется его ИК-спектром.

Анализ ИК-спектров исходных Ас и Ак показал существенное преобладание алифатических соединений (2960-2900, 2870-2845, 1460-1450, 1380 см^{-1}) в составе длинных парафиновых цепочек ($-\text{CH}_2-$)_n, где $n > 4$ (720 см^{-1}) и нафтеновых углеводородов над ароматическими.

ИК-спектры, полученные для растворимых фракций от 200 до 500 °С, фиксируют большое разнообразие структурных группировок, что предполагает возможность сорбции металла путем комплексообразования с функциональными кислородсодержащими группами УВ практически до 500 °С: от простейших соединений до более сложных.

Продукты экспериментов отражают существенные структурные преобразования УВ в зависимости от температуры. С увеличением степени метаморфизма происходит ароматизация УВ с дальнейшей конденсацией и усложнением структурного состава.

ИК-спектры нерастворимых в спиртобензоле остатков или керогенов (300-500 °С) отличаются плохим разрешением почти всех полос поглощения и повышением фона. Тем не менее, спектры керогенов демонстрируют явную ароматизацию УВ и резкое уменьшение алифатического материала с сохранением его до 10 % после опытов при 400 °С, что соответствует данным по сухому пиролизу бурых углей при 405 °С (Redlich et al., 1989). ИК-спектры керогенов, полученных при 500 °С (в отличие от 300, 400 °С), имеют еще более высокую степень замещения ароматического кольца (429, 669, 740, 800, 866 см^{-1}), а это в свою очередь, следует рассматривать, как высококонденсированную систему, где бензольные ядра соединены между собой общими атомами углерода. Металл в керогене УВ может присутствовать в форме металлоорганических соединений, главным образом, металлоуглеродных связей, где данный элемент связан непосредственно с одним или несколькими атомами углерода или же находится в межплоскостных промежутках графита, что подтверждается и литературными данными (Бельский и др., 1997; Матвиенко и др., 2004).

Ароматическое кольцо очень устойчиво к окислению, и при окислении атакуется алифатическая часть с удалением боковых цепей. Последнее явление привело к недооценке роли ароматических группировок в концентрировании благородных металлов. В то же время это влияет на устойчивость образующихся химических связей металлов с

функциональными группами. Кислородсодержащие комплексы менее устойчивы при нагревании, что ведет к потере сорбированных металлов в виде летучих соединений. Пиролиз ароматических соединений приводит к отщеплению одного из атомов Н ароматического кольца (дегидрированию) и образованию арила – свободного радикала, способного к присоединению и образованию металлоуглеродных связей с повышенной термальной устойчивостью (Сайкс, 1991). По-видимому, именно этот механизм вносит решающий вклад в процесс концентрирования благородных металлов углеродсодержащими породами, претерпевшими метаморфические преобразования.

Глава 6. Метаморфическое преобразование УВ

Проблема термальной деструкции УВ рассматривалась неоднократно, особенно в связи с изучением катагенеза углей и нефти (Лопатин, 1983; и др.). Было показано, что созревание УВ в процессе осадконакопления сопровождается генерацией углеводородов и их структурной перестройкой. Пределом термической диссоциации любого УВ является его полное разложение на элементы: $\text{C}_n\text{H}_m \rightarrow n\text{C} + m/2\text{H}_2$, которое наблюдается при температуре близкой к 1000 °С, а при более низких температурах образуются новые системы углеводородов, обладающие большей термической стабильностью при данных условиях (Долгов, 1959).

Известно, что с повышением температуры пиролиза бурых углей до 480 °С, вследствие потери летучих компонентов, возрастает валовое содержание углерода. При этом увеличивается атомное отношение С/Н, свидетельствующее об увеличении вклада ароматических структурных группировок (Surygata et al., 1993). Проведенный нами химический анализ исходных Ас, Ак и керогенов, полученных из них после опытов при 300 °С, показал повышение атомного отношения С/Н от 0,90 в исходных Ак до 1,04 в нерастворимом остатке.

Потери веса битумоидов в ходе опытов последовательно увеличиваются, что ведет к понижению суммарного веса УВ в продуктах экспериментов: от 84,99 % (Ас) и 80,97 % (Ак) при 200 °С до 55,04 % (Ас) при 400 °С 19,82 % (Ак) при 500 °С. То есть, масса УВ в ходе опытов уменьшается, причем, рост температуры интенсифицирует этот процесс (рис.1). При этом более высокие потери веса в опытах с исходными Ак связаны с увеличенным содержанием в них кислорода и водорода по сравнению с Ас. Потери массы УВ являются следствием его термолиза, сопровождающегося потерей кислорода и водорода, выделением летучих соединений углерода (CH_4 , CO_2 , CO), растворимых органических кислот, окисленных форм n-алканов и нерастворимых органических соединений (Галимов и др., 1995; и др.).

С ростом температуры меняется отношение масс керогена к фракции, растворимой в спиртобензоле (СБФ), которое зависит и от длительности

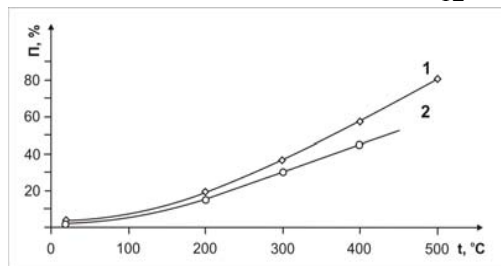


Рис. 1. Потери массы битумоидов (П, % вес.) в воде, как функция температуры ($P_{\text{общ}}=1$ кбар). 1 – асфальтогеновые кислоты, 2 – асфальтены; $P=[(m_{\text{исх}} - m_{\text{кон}}) / m_{\text{исх}}] \times 100$, где m – масса.

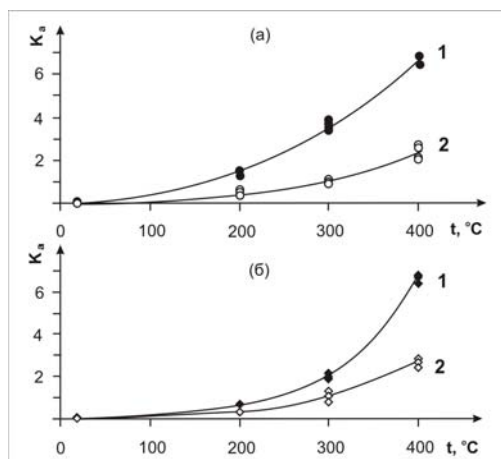


Рис. 2. Коэффициент ароматизации битумоидов (K_a) в зависимости от условий опытов. $K_a=m_{\text{НО}}/m_{\text{СБФ}}$; а – асфальтены, б – асфальтогеновые кислоты; средняя длительность опытов (ч): 1 – длинные ($\tau \geq 400$), 2 – короткие ($\tau \leq 240$).

с резким возрастанием его сорбционной активности в отношении Pt и Au.

Как было указано в предыдущей главе, ИК-спектры НО, полученных при различных температурах, демонстрируют значительное повышение фона, что обычно связывают с началом графитизации УВ. Дифрактограммы керогенов, экстрагированных при 300 и 400 °C, установили четкое гало аморфного углерода, а при 500 °C отмечается пик, соответствующий отражению графита ($d/n=3,36 \text{ \AA}$).

экспериментов (рис.2а,б). При этом температура и время увеличивают условно называемый коэффициент ароматизации (фракционирования) в одном направлении. Так, при 20 °C (при давлении насыщенного пара воды) кероген в продуктах опытов не образуется, а выход СБФ достигает 100 %. При 500 °C количество СБФ уменьшается в 6-7 раз при общей потере массы УВ до 90 % в наиболее продолжительных опытах. Это свидетельствует о дегидрогенизации и резком увеличении коэффициента ароматизации УВ.

Изменение отношения веса керогена к растворимой фракции при нагревании свидетельствует о том, что процесс конденсации уже присутствующих в Ас и Ак ароматических структур сопровождается их синтезом из алифатических соединений. Уменьшение массы СБФ незначительно отражается на мольной концентрации сорбированных благородных металлов, в то время как увеличение массы НО (керогена) коррелируется

В данной работе графит был впервые синтезирован в результате трансформации асфальтены → кероген → графит. Кероген является формой нахождения $C_{\text{орг}}$ в земной коре и представляет собой геополимер нерегулярной структуры. Графит характеризуется кристаллической трехмерной структурой и может иметь как метаморфогенный, так и гидротермальный генезис. Данные, приведенные в гл.3 и 4, впервые показали, что графит обладает высокой сорбционной емкостью в отношении Au и Pt, что делает его перспективным на поиски месторождений благородных металлов.

В результате проведенных экспериментальных исследований получены следующие **выводы**:

1. Моделирование хемосорбции золота и платины на углеродистое вещество при 20-500 °C и 1 кбар общего давления установило сложное влияние температуры на сорбционную емкость углеродистого вещества в зависимости от его структурного состояния: сорбционная активность алифатических углеводородов практически не зависит от температуры, в то время как в ароматических фиксируется её увеличение с ростом температуры.
2. В широком температурном диапазоне (20-500 °C) установлена связь золота и платины с ароматическими и алифатическими радикалами. Повышенное содержание благородных металлов в высокоуглеродистом керогене свидетельствует о большей устойчивости металлоорганических комплексов в ароматических группировках по сравнению с алифатическими, что и определяет накопление металлов в углеродистых комплексах пород.
3. Влияние температуры на сорбцию Au и Pt углеродистым веществом имеет сложный характер и зависит от его структурного состояния. Увеличение температуры приводит к деструкции УВ, его ароматизации, конденсации и концентрированию металлов активированным керогеном.
4. Установлена высокая сорбционная емкость углеродистого вещества по отношению к Au и Pt вплоть до 500 °C и начала графитизации (Pt до 1011 г/т и Au до 2922 г/т). В этой связи черные сланцы, метаморфизованные в условиях верхов зеленосланцевой и низов амфиболитовой фации, могут рассматриваться как перспективные на поиски месторождений благородных металлов.
5. Растворимая углеводородная фракция осуществляет массоперенос металлов в виде металлоорганических соединений в составе олеофильного рудоносного флюида. Кероген концентрирует металлы по механизму хемосорбции, причем рост температуры и степень метаморфизма способствуют генерации более термостойких металлокарбидных связей.

Глава 7. Метаморфизм углеродсодержащих толщ и его влияние на концентрирование благородных металлов (на примере ряда месторождений Северо-Востока России)

Экспериментальные данные по пиролитическим превращениям УВ в водной среде (200-500 °С) отражают преобразование исходного алифатического материала в ароматический, увеличение потерь УВ в связи с переходом его компонентов в растворимые миграционные формы и газовые фазы. В природных условиях происходит их вынос в составе метаморфизирующего флюида и гидротермальных растворов, однако, параллельно с этим явлением наблюдается концентрирование благородных металлов в меньшем объеме активизированного углеродистого вещества. Эти наблюдения позволяют провести аналогию между превращениями УВ в зонах гидротермальной циркуляции с экспериментом.

Влияние метаморфических и метасоматических преобразований углеродистых толщ на концентрирование в них благородных металлов может быть рассмотрено на примере отдельных месторождений, имеющих различную историю геолого-тектонического развития. Углеродсодержащие комплексы широко распространены в геологической истории Земли от раннего архея до кайнозоя. Характерной особенностью проявления черных сланцев во всех регионах является многогоризонтность и поликомпонентный состав, включающий терригенные, вулканогенно- и карбонатно-терригенные породы с различным содержанием $C_{орг}$. По связи с углеродсодержащими формациями различных геодинамических обстановок, проявленных в разные периоды геологической истории, выделяются различные типы комплексных месторождений с многообразием структур и минералого-геохимического состава оруденения. Для таких типов оруденения характерны полигенность и многостадийность, на основании чего генезис подобных месторождений нередко относится к осадочно-метаморфогенно-гидротермально-метасоматическому (Буряк, 1982). Ярким примером подобного типа месторождений могут служить месторождения Мурунтау, Сухой Лог, Олимпиадинское, Эльдорадо, Надеждинское и целый ряд месторождений Улахан-Сисского, Куларского и Хараулахского золоторудных узлов Верхоянской складчатой области.

7.1. Золоторудные месторождения в углеродистых толщах Верхоянской складчатой области

В Верхоянский складчато-надвиговый пояс Верхояно-Колымской орогенной области входят Хараулахский, Улахан-Сисский и Куларский рудные узлы (рис.3).

Улахан-Сисский узел шириной 10-15 км протягивается в субмеридиональном направлении на 100 км и занимает центральную часть Улахан-Сисского горст-антиклинария, сложенного тарбаганнахской свитой нижнепермского возраста мощностью 1900-2200 м. Свита представлена переслаиванием углисто-глинистых и алевролит-глинистых сланцев. Наиболее крупные рудопоявления тяготеют к верхним горизонтам тарбаганнахской свиты. В своде Улахан-Сисской горст-антиклиналии установлена гравитационная аномалия, фиксирующая на глубине 1-2 км

купол нескрытой интрузии гранитоидного состава. Параллельно ей прослеживается зона пирротинизации с густой сетью кварцевых прожилков. Здесь проявляются рудные участки с концентрацией золота в десятки г/т. Некоторые из месторождений рентабельны: Кыллахское, Лево-Бургуатское, Право-Бургуатское, Эстакадное и Эмисское относятся к группе легко осваиваемых (Некрасов и др., 2001). Наиболее крупное и уже разрабатываемое – Кыллахское – приурочено к северо-восточному нарушению, ориентированному по простиранию углисто-битуминозных сланцев. Кварцевые жилы с золотом развиты в зонах межпластовых срывов, образуя рудные столбы длиной до 1100 м при мощности до 4,6 м со средним содержанием золота 27 г/т.

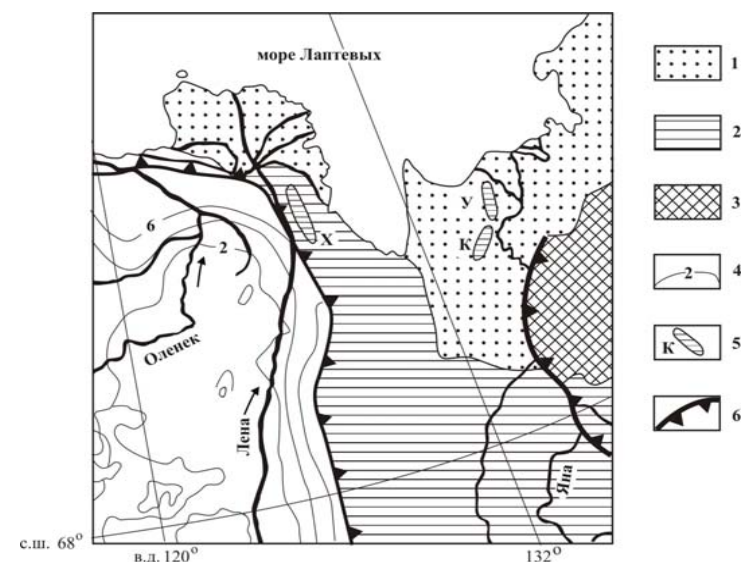


Рис. 3. Геологическая схема положения изученных рудных районов, составленная по данным Л.М. Парфенова и др. (Парфенов и др., 1999).

1 – кайнозойские отложения, 2 – Верхоянский складчато-надвиговый пояс, 3 – террейны аккреционного клина, 4 – платформенный чехол с изолиниями глубин (в км) поверхности метаморфического фундамента; 5 – рудные узлы: У – Улахан-Сисский, К – Куларский, Х – Хараулахский; 6 – линии надвигов.

Куларский рудный узел располагается к югу от Улахан-Сисского. В центре рудного поля выделяются золото-серебряные месторождения Кюсентуй, Мастах и Альфа. Наиболее изученным и крупным является месторождение Альфа, расположенное в зоне дробленных графит-углеродистых сланцев, слабо сцементированных битуминозным цементом. Оно приурочено к триасовому горизонту углеродистых сланцев, содержащих от 30 до 80 мг/т золота (Некрасов, 1997). Диагенез и последующий

метаморфизм привели к графитизации УВ перераспределению золота и углерода. В участках графитизации содержание Au составляет 2,3-4,8 г/т. В углеродистых сланцах эпизодически фиксируются штокверковые зоны дробления с сериями кварцевых жил, представляющие собой рудные столбы, содержание Au и Ag в которых достигает 25-30 г/т и 3 кг/т соответственно. Участки наиболее продуктивного золото-серебряного оруденения обогащены УВ. Средняя концентрация углерода в них составляет 1,5-3,5 и достигает 10 вес. %. Содержание золота, связанного с углеродистым и битуминозным веществом, составляет 5 г/т (Некрасов и др., 2001). Из технологической пробы рудного столба были отобраны на пробирный анализ пириты ($C_{Au}=120-4000$ г/т) и арсенопириты ($C_{Au}=320-2000$ г/т). Эти данные фиксируют значительное обогащение золотом сульфидов. На границе темно-серого кварца и УВ выделяются тонкие пленки метаморфогенного золота, мобилизованного из черносланцевых толщ. По-видимому, первоначально оно было сорбировано углеродистым материалом с последующим выносом и концентрированием на границе раздела двух сред. Таким образом, рудная зона Альфа может быть отнесена к месторождениям стратиформно-метаморфогенного генезиса. Горизонт углеродистых сланцев характеризуется повышенной концентрацией не только Au ($n \cdot 10^{-6}$ %) и Ag ($n \cdot 10^{-4}$ %), но и других элементов (As, Pb, Hg и Se).

Хараулахский рудно-россыпной золотоносный узел расположен на восточном обрамлении Сибирской платформы от посёлка Хамныр на реке Омолуй до моря Лаптевых. Рудные участки локализованы в графитовых и углисто-глинистых сланцах пермского возраста и приурочены к 6 зонам смятия и развальцевания длиной до 700 м и шириной до 100 м, заключающим сильно перетертые кварцевые жилы. Концентрация Au в данных зонах варьирует от 3 до 134 г/т, составляя в среднем 12 г/т, в битуминозных окварцованных глинистых сланцах $C_{Au}=0,5-1$ г/т с max в отдельных пробах до 2-8 г/т (Некрасов и др., 2001). Подобные зоны окварцованных милонитов известны на всем расстоянии до поселка Няйда на побережье моря Лаптевых. Несмотря на то, что не во всех образцах было обнаружено видимое золото, связь его с углистыми и глинистыми составляющими позволяет считать милонитизированные углисто-глинистые сланцы перспективными на золото.

В Хараулахских углисто-глинистых битуминозных сланцах содержание Au в иллитах на несколько порядков ниже, чем в битумоидах, что свидетельствует в пользу УВ как основного источника золота в данной группе месторождений. В месторождениях Улахан-Сисского и Куларского рудных узлов устанавливаются оптимальные содержания золота в сульфидах.

Рассмотренные особенности геологии и геохимии золотых месторождений Верхоянской складчатой области позволяют считать их образование полигенным. Воздействие метаморфизирующих флюидов на

углеродсодержащие толщи приводит к их сульфидизации, разрушению золотоорганических комплексов и осаждению золота на сульфиды. Присутствие золотоносных сульфидов характеризует все известные черные сланцы, в том числе и углеродистые рудные метасоматиты, описанные выше. Таким образом, подтверждается представление В.А. Буряка (2000) о том, что процесс формирования полигенной золотосульфидной минерализации включает в себя накопление углеродсодержащих осадков, последующий их диагенез, катагенез и метаморфизм.

Экспериментальные данные по сорбции золота на асфальтены и асфальтогеновые кислоты из ультраразбавленных водных растворов при 20 °С (см. гл.4 табл.2) подтверждают возможность сингенетического накопления золота на дне бассейнов в процессе длительной седиментации. Эпигенетическую минерализацию рудных полей, связанную с сорбцией Au из гидротермальных растворов на УВ и сульфиды, отличает значительные колебания содержаний золота вплоть до появления ураганных значений в зонах циркуляции растворов при формировании рудных столбов, как на месторождениях Альфа и Кыллах. Процессы мобилизации и перераспределения Au в углеродсодержащих толщах в условиях многостадийного рудообразования подтверждаются приведенным выше соотношением концентраций золота во вмещающих породах и рудных метасоматитах.

7.2. Наталкинское комплексное золоторудное месторождение (Верхне-Колымский регион)

Месторождение Наталка, расположенное в 400 км к северу-западу от Магадана в складчатых структурах Аян-Юряхского антиклинория, является одним из самых крупных золоторудных месторождений северо-востока России. Оно эксплуатируется с 1944 г. и в его изучении принимали участие многие исследователи. Геология Наталкинского месторождения детально охарактеризована в монографии (Гончаров и др., 2002). Оно расположено в зоне влияния крупного Тенькинского разлома северо-западного простирания. Породы, вмещающие рудные зоны, состоят в основном из углеродсодержащих песчаных аргиллитов, диамиктитов, песчаников и алевролитов верхнепермского возраста. Наиболее богатые руды представлены серией сближенных жильно-прожилковых зон в породах преимущественно атканской и омчакской свит. Характерны проявления окварцевания, серицитизации и сульфидизации в рудных зонах. Основная рудная масса представлена сульфидно-вкрапленными рудами в метасоматически измененных терригенных породах. Среди сульфидов преобладают пирит и арсенопирит. Их количество растет по мере приближения к кварцевым прожилкам, достигая 7-5 % объемных. Фоновые содержания Au, Pt и Pd во вмещающих, практически неизменных терригенных породах выше кларковых значений и заключены в пределах 10^{-6} мас. %. Платина и палладий установлены во всех золоторудных телах.

Максимальные содержания характерны для интенсивно сульфидизированных жильно-прожилковых блоков пород (Сидоров и др., 1999).

В процессе совместных исследований с сотрудниками СВКНИИ (Н.А. Горячев, В.А. Сидоров и др.) были изучены метасоматиты из рудных зон на глубоком горизонте 600 м (рис.4). Химический состав отобранных проб отличается высоким содержанием SiO_2 при крайне низком Ca, Mg и Fe, что позволяет отнести их к типу кварцевых метасоматитов. Содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в изученных пробах меняется от 0,042 в дайке спессартитов до 3,95 % мас. в мелкообломочных диамиктитах на удалении от рудных зон. Метасоматиты также содержат широкий спектр геохимически разнотипных элементов-примесей, и им свойственно присутствие повышенных концентраций S, As, P, Ba, Ti, La, W, Ag, Cu, Ni, Co и Pb, что служит основанием для вывода об их полихронном генезисе в условиях длительного функционирования флюидных систем (Плюснина и др., 2003). Наибольший интерес представляет распределение в породах рудного поля Au, Pt и Pd. Фоновые содержания которых были определены за пределами рудного поля в пробе черных алевролитов из отложений пионерской свиты позднепермского возраста: Au–0,03, Pt–0,001 и Pd–0,01 г/т (Сидоров и др., 1999). Содержание платины в рудах варьирует в широком диапазоне от 0,1 до 5 г/т, что свидетельствует о неравномерном распределении благородных металлов в рудных метасоматитах.

В связи с этим, целью данного исследования служило изучение распределения Au, Pt и Pd в рудах месторождения в зависимости от содержания в них УВ и сульфидов. Повышенное содержание Pt в рудах и отсутствие видимых минералов-концентраторов ЭПГ допускают возможность формирования платиноорганических соединений. Для подтверждения данного предположения из углеродсодержащих пород было выделено УВ в виде растворимой в спиртобензоле фракции (СБФ) и нерастворимого остатка (НО) – керогена. Установлено, что СБФ состоит в основном из ароматических соединений и незначительных примесей алифатических, карбонильных, S–S, S=O группировок. Растворимая фракция из углеродистого алевролита содержит (г/т): Au–3,507, Pt–0,5. В СБФ из рудного метасоматита Au, Pt и Pd не установлены. В процессе автоклавного фторирования кероген разделяли на легкую фракцию (л) и тяжелую (осадок). В осадке (о) присутствуют преимущественно сероуглеродные соединения и примесь закалочного аморфного кремнезема. Аналогичные C–S связи отмечены и на ИК-спектрах исходных пород, что говорит об изначальном присутствии в них органических соединений серы. Легкая фракция УВ содержит ароматические соединения со всеми типами замещений. Au присутствует в обеих фракциях нерастворимого УВ (л – 1,83–2695,9; о – 0,32–1573,4 г/т) и в растворе HF (0,17–0,5 г/т), использованном для их разделения, но максимальные концентрации золота отмечены в легкой фракции. Это

обстоятельство подтверждает наличие в рудах Наталки золотоорганических соединений. Палладий в количестве до 2,9 г/т присутствует в легкой фракции УВ, но не фиксируется в осадке. Платина, наоборот, отмечена в сероуглеродном осадке (0,35–0,8 г/т) и растворе (0,05–1,16 г/т), но отсутствует в легкой фракции УВ. Это говорит о ничтожном присутствии в изученных пробах платиноорганических соединений, которые отмечены лишь в растворимой фракции, составляющей всего 0,08 % объема изученной пробы углеродистого алевролита.

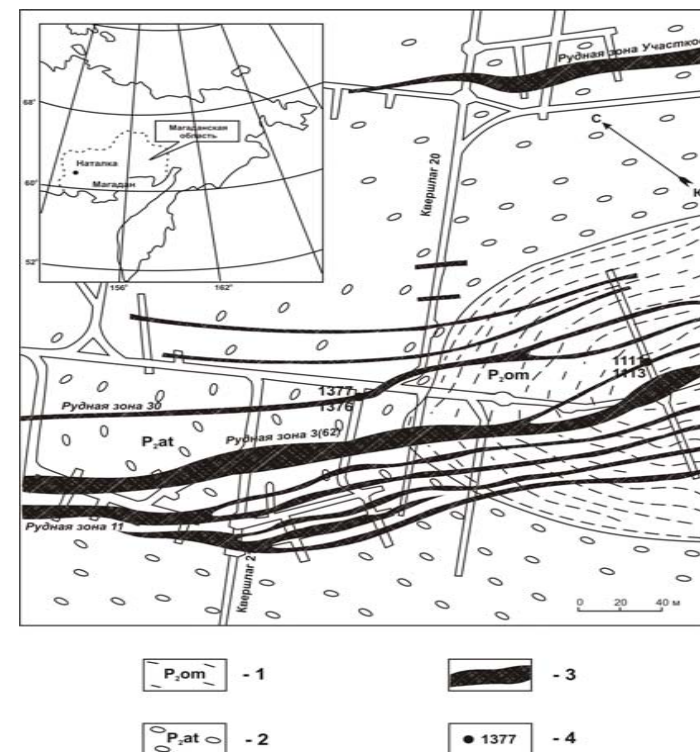


Рис. 4. Геологическая схема горизонта 600 м месторождения Наталка (составлена сотрудниками СВКНИИ ДВО РАН).

1 – Омчакская свита: аргиллиты, алевролиты с прослоями песчаников; 2 – Атканская свита: диамиктиты, метасоматиты; 3 – рудные зоны; 4 – места отбора и номера проб.

Определение содержания Au, Pt и Pd выполнено также в валовых пробах пород и сульфидных концентратах из рудных метасоматитов (табл.4). Для них характерны высокие концентрации As, W, Cr, Mo, Sn, Cu, Pb, Ni, Co и (г/т): Ag до 1500, Hg – 100–400, Ba – 20–800, La – 30–100. Это свидетельствует о существенном гидротермальном привносе рудных и других компонентов.

Максимальное содержание благородных металлов свойственно концентратам сульфидов, а углеродистые алевролиты отличаются существенно более низким содержанием Au по сравнению с метасоматитами.

Таблица 4. Содержание благородных металлов (г/т) в рудных метасоматитах и сульфидах

№ пробы	Au	Pt	Pd	состав пробы
1111a	29	0,28	1,40	метасоматиты по диамиктитам
1111б	4300	0,85	<0,1	сульфидный концентрат
1111	17	0,47	1,19	хвосты
1113a	340	0,38	1,13	метасоматиты по диамиктитам
1113б	6000	1,98	5,27	сульфидный концентрат
1113в	93	0,13	1,25	хвосты
1376	293	7,22	9,60	метасоматиты по диамиктитам
1377	130	0,53	7,48	метасоматиты по диамиктитам
1-16*	0,38	н.а.	0,66	углеродсодержащий метасоматит по алевролитам
1-18*	0,02	2,5	0,33	углеродсодержащий тектонит

Анализы Au выполнены методом AAS, Pt и Pd – ICP-AES (ДВГИ ДВО РАН, аналитики – В.И. Киселев, Ж.А. Щека). Отклонения от стандартного образца составляют (% отн.) для: Pt (-17,9) и Pd (+15,4). * – нейтронно-активационный анализ с пробирным концентрированием (Ташкент, ИЯФ АН РУз). н.а. – не анализировалась.

Присутствие Au и Pd в УВ и сульфидном концентрате позволяет предположить два их источника. Один из них – экзогенный, связан с сорбцией на УВ в ходе осадконакопления и эндогенный источник – в связи с наложенной гидротермальной деятельностью.

Особенностью рудных зон горизонта 600 м является обилие прожилков, вкрапленности арсенопирита, кварцевая пропитка и микробрекчирование обломков пород. Это говорит о высокой флюидопроницаемости субстрата при формировании рудных зон. Поскольку платина установлена лишь в УВ растворимой фракции из алевролитов и отсутствует в УВ из рудных метасоматитов, очевидно, что основная ее масса привнесена гидротермальными флюидами, обусловившими сульфидизацию терригенных пород. Благодаря способности платины к смешанному комплексообразованию, она может войти в состав сульфидов, что было подтверждено экспериментально (Плюснина и др., 2005).

Полученные результаты позволяют заключить, что промышленная концентрация благородных металлов на Наталкинском месторождении обусловлена метасоматической проработкой и сульфидизацией углеродсодержащих пород. Таким образом, месторождение Наталка является ярким примером перераспределения углерода, золота и платиноидов в ходе

метаморфических и особенно метасоматических процессов.

В целом комплексное оруденение Наталкинского месторождения можно рассматривать как полигенное (стратиформно-метаморфогенно-гидротермальное). Данный тип минерализации относится к золото-платиноидно-кварц-сульфидной формации, а геохимический тип руд – золото-сернисто-мышьяковый-платиноидносодержащий (Буряк, Пересторонин, 2000).

7.3. Общие признаки и генезис комплексных месторождений благородных металлов в углеродсодержащих терригенных толщах

На месторождении Сухой Лог (Байкало-Патомское нагорье) также были исследованы связи металлов с УВ (Развозжаева и др., 2002а; Дистлер и др., 2003). Здесь нерастворимое УВ (НУВ) является одним из породообразующих компонентов черных сланцев и представляет собой тонкодисперсное вещество, состоящее из разупорядоченных форм графита. В концентратах НУВ, извлеченных из руд, с содержанием углерода 53,31 и 91,78 % и C_{Pt} от 300 до 1000 г/т обнаружены частицы платины, которые находятся в рубашке из нерастворимого углерода, что свидетельствует о выделении его “in situ” на метаморфогенной стадии рудообразования в условиях зеленосланцевой фации (380-420 °С) (Развозжаева и др., 2005).

Необходимо отметить, что на ряде месторождений благородных металлов в черносланцевых формациях связь металлов с УВ все еще остается проблематичной, либо из-за несовершенства методов анализа, либо из-за наложения более поздней сульфидизации. В рассмотренных месторождениях присутствуют общие признаки комплексных месторождений благородных металлов в углеродсодержащих терригенных толщах, выделенных в работе (Коробейников, 1999):

- приуроченность оруденения к определенным стратиграфическим толщам и горизонтам углеродсодержащих пород;
- локализация оруденения в горстовых купольных структурах, осложненных системами разрывных нарушений;
- проявление гранитоидного магматизма в сопровождении даек повышенной основности диоритового и лампрофирового рядов;
- зеленосланцевый и дозеленосланцевый метаморфизм дислоцированных терригенных толщ;
- формирование зон гидротермального изменения с повышенной золотоносностью.

В длительной истории формирования месторождений благородных металлов в углеродистых толщах выделяется 2 этапа. Первый связан с накоплением и концентрированием металлов в УВ, которое служит концентратом и консервантом металлов в течение длительного времени до проявления интенсивных гидротермальных процессов. Второй этап соответствует проявлению регионально-метасоматических окислительных

процессов, приводящих к разрушению металлоорганических полициклических металлоуглеродных комплексов, преобразованию и перераспределению металлов в сульфиды и самостоятельные рудные фазы (Иванкин, Назарова, 1988; Винокуров и др., 1997). Месторождения Верхоянской складчатой области, Наталка и все месторождения Сухоложского типа являются примером проявления второго этапа формирования оруденения.

Тем не менее, важную роль играют процессы стратиформного накопления УВ в сингенетической модели формирования благороднометалльного оруденения в углеродистых толщах. Полученные нами определения сорбции золота (до $4,3 \cdot 10^{-6}$ м/кг) и платины (до $6,1 \cdot 10^{-5}$ м/кг) на битумоиды в экспериментах, выполненных в комнатных условиях, подтверждают возможность накопления благородных металлов в процессе осадконакопления в Мировом океане. Концентрация Au и Pt в океанической воде достигает 0,001 мг/т (Граumberг и др., 1996). С учетом длительности геологического времени в процессе осадконакопления можно ожидать формирование фонового содержания благородных металлов. Так, повышенный фон золота и ЭПГ характерен для углеродисто-терригенно-кремнистой формации кембрийского возраста Казахстана (Рафаилович и др., 2003). Благороднометалльное оруденение стратиформного типа описано в протерозойских осадочных формациях окраинных бассейнов Забайкалья (Конников и др., 1995). Подобные терригенные углеродсодержащие формации с сингенетическим накоплением УВ и благородных металлов, обладающие повышенным фоном Au и Pt по сравнению с кларковым содержанием, получили название “донорных” формаций (Савчук и др., 1998). Следует заметить, что кларк Au в осадочных породах Русской платформы составляет 5,0 мг/т, а кларк Au терригенной толщи верхоянского комплекса – 6,8 мг/т (Некрасов, 1991). На последующих диагенетической и катагенетической стадиях формирования терригенных толщ возникает дополнительное обогащение. Процессы наложенного метаморфизма углеродсодержащих отложений ведут к деструкции углеводородов и частичной мобилизации комплексных соединений благородных металлов с карбоксильными и карбонильными группами в составе рудообразующего флюида.

Черносланцевые толщи, содержащие концентрации золота, превышающие кларки осадочных пород, располагаются в складчатых комплексах широкого возрастного диапазона от докембрия до кайнозоя. Гипотеза хемогенно-осадочного генезиса повышенной золотонности черных сланцев основана на анализе распределения концентраций золота и $C_{орг}$ в современных морских отложениях. Однако, прямая линейная корреляция содержаний Au и $C_{орг}$ в молодых морских осадках, испытавших лишь слабый диагенез, имеет невысокий коэффициент пропорциональности. В метаморфических породах зеленосланцевой фации эта связь описывается степенной зависимостью

(Вилор и др., 1998).

В процессе термического окисления ОВ образуются породы, обогащенные углеродом, так называемые черные сланцы. При этом значительная часть благородных металлов, образующих более прочные металл-углеродные связи концентрируется в керогене, оставаясь в пределах исходной толщи. Метаморфогенный источник Pt и Au связан с экстракцией их из субстрата и мобилизацией в процессе фракционирования флюидно-магматических очаговых зон. Таким образом, формируется полигенный и полихронный осадочно-флюидно-метаморфогенный тип месторождений (Чернышов, Коробкина, 1995). Примером подобного типа месторождений являются черносланцевые комплексы Курской магнитной аномалии (КМА). В их составе присутствуют высокоуглеродистые черные сланцы с содержанием $C_{орг}=7-20\%$ и малоуглеродистые сланцы – $C_{орг}<3\%$ с повышенным содержанием Pt до 5,1 г/т и Au=1,3-7,5 г/т. Необходимо отметить, что помимо черных сланцев, повышенное содержание благородных металлов установлено также в углеродсодержащих тремолит-карбонатных породах нижнетимской подсвиты, в графитизированных амфиболитах верхнетимской подсвиты. Очевидно, что низкоградиентный тип метаморфизма в условиях эпидот-амфиболитовой и зеленосланцевой фаций способствует перераспределению и накоплению рудного вещества и формированию разнообразных по составу метасоматитов, сопровождающихся комплексным Au-Pt оруденением.

На примере известных месторождений золота (Мурунтау, Альфа, Наталка, Майское и др.) можно в качестве обобщения сделать вывод, что оптимальные условия предрудной подготовки возникают на границе зон глубокого катагенеза и зеленосланцевой фации регионального метаморфизма. Наблюдается закономерная эволюция концентрационных уровней золота: во вмещающих алевролитах до 0,1 г/т, в ранних синскладчатых рудах – 0,2-3 г/т, в контрастных штокверковых рудах 0,5-400 г/т (Ермолаев и др., 1992). При этом формируется “мобилизат” – водноорганический раствор, содержащий наряду с H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2 – Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ и др. Чем выше степень преобразования ОВ, тем ниже содержание в породах метаморфизованного углеродистого вещества и углеводородов в нем, и тем большее количество аллохтонных битумов выносится за пределы вмещающих углеродистых толщ.

Полихронный и полигенный характер формирования благородных металлов в углеродистых толщах описывается сингенетически-эпигенетической моделью (Нарсеев, 1998). Согласно последней, формирование месторождений происходит в несколько этапов:

- 1- отложение осадков (с содержанием Au ~ 10-15 мг/т);
- 2- диагенез, способствует дополнительному обогащению (Au ~ 100-150 мг/т);
- 3- катагенез и ранний метаморфизм, ведущие к последующему

концентрированию (Au до 1-1,5 г/т);

- 4- термальный метаморфизм в зонах диапир-антиклинальных структур (Au до 10-15 г/т), приводит к накоплению Au и Pt в локальных структурах.

Сингенетическая и миграционная природа ОВ особенно актуальна при изучении рудоносности черносланцевых толщ, в которых ОВ могло явиться транспортирующим агентом металлов, осадителем рудного вещества или осуществлять его предрудное накопление (Юдович, 1991). Отсюда следует, что для формирования подобных месторождений необходимо сочетание условий морского осадкообразования и последующей метаморфической перегруппировки вещества. Постседиментационные преобразования включают диагенетическую, катагенетическую стадии литогенеза и зональный динамотермальный метаморфизм (Парада, 2004). Степень метаморфизма рудовмещающих пород различается иногда в пределах одного рудного поля. Так, постседиментационные изменения пород в Верхояно-Колымском регионе относятся к наиболее поздним стадиям литогенеза и катагенезу, не достигая условий зеленосланцевой фации (Некрасов и др., 2001; Гончаров и др., 2002). В Ленской провинции все рудовмещающие породы относятся к различным субфациям зеленосланцевой фации (Буряк, 1987). Наиболее высокая степень метаморфизма характерна для месторождений Северо-Енисейской провинции. Так, в районе Олимпиадинского месторождения описана эпидот-амфиболитовая фация, в районе месторождения Эльдorado – эпидот-амфиболитовая и амфиболитовая (Додин и др., 2000). Все это свидетельствует о несомненной роли седиментогенеза как рудоподготовительного этапа в формировании комплексных месторождений в черносланцевых формациях. В этот период в больших объемах горных пород образовались повышенные концентрации металлов, превышающие кларковые, которые явились источником благородных металлов в последующих эндогенных рудообразующих процессах. Однако, несмотря на отмеченную роль “донорных” формаций в генезисе комплексных месторождений в углеродистых толщах, необходимо иметь в виду возможность дополнительного привноса металлов метаморфогенными флюидами из эндогенных источников (Сидоров и Томсон, 2000).

Заключение

Таким образом, впервые получены экспериментальные данные об устойчивости металлоуглеродных связей в диапазоне 200-500 °С, что позволяет считать перспективными на благороднометалльную минерализацию терригенные углеродсодержащие толщи, метаморфизованные в условиях зеленосланцевой и низов эпидот-амфиболитовой фаций. Высокая сорбционная емкость графита свидетельствует о необходимости ревизии известных графитовых

месторождений на золото и платиноиды.

Эпигенетический характер рудообразующего процесса по отношению к вмещающим породам, установленный на Наталкинском месторождении, свидетельствует о дополнительном привносе золота, платины и других металлов в зону рудоотложения гидротермальными растворами. При этом углерод вмещающих терригенных пород играет роль геохимического барьера для металлов при взаимодействии флюид-порода, задавая высокий восстановительный потенциал.

Углеродистое вещество может служить концентратором металлов и надежным консервантом в течение длительного геологического времени до проявления гидротермальных и гипергенных окислительных процессов, приводящих к частичному перераспределению или полному разрушению металлоорганических соединений.

При прогнозе и поисках месторождений благородных металлов в углеродистых толщах следует иметь в виду, что более позднее перераспределение металлов в процессе метаморфизма способствует формированию богатого оруденения в стратиформных месторождениях. Флюидно-магматические процессы формируют осадочно-флюидно-гидротермальные полигенные и полихронные типы месторождений. Примером подобного сложного генетического типа золоторудных месторождений являются рассмотренные в работе месторождения северо-запада Верхоянской складчатой области и Наталкинское Магаданской области, которым свойственно наложение поздних стадий гидротермальной минерализации.

Гипергенные процессы, а также метаморфизм руд, способствующие разложению золотоносных сульфидов и укрупнению золотин, многократно увеличивают ценность месторождений.

Поскольку углеродистое вещество органического происхождения всегда имеет примесь серы (Юдович, 1991), то в процессе его термолиза вместе с углеродом выгорает и сера, обуславливая повышенное содержание SO_3 в черных сланцах. Это приводит к сульфидизации вмещающих пород, разрушению металлоорганических комплексов и осаждению золота и платины на сульфиды. Отсюда вытекает необходимость экспериментального изучения хемосорбции Au и Pt в более сложной системе C–O–H–S, поскольку экспериментальное моделирование должно обогащаться деталями естественных процессов.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Некрасов И.Я., Ефимова Н.Ф., Кузьмина Т.В. Экспериментальное изучение условий нахождения золота в углеродистом веществе. // ДАН РАН. 1995. Т. 340. № 1. С. 95-97.
2. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Некрасов И.Я. Растворимость платины в водном флюиде при 300 °С, 1 кбар. // Тезисы Докладов XII Всероссийского

- совещания по экспериментальной минералогии. Черноголовка. 1995. С. 80.
3. Кузьмина Т.В., Плюснина Л.П., Некрасов И.Я. Концентрирование платины битумоидами при 300-400 °С, 1 кбар. // Докл. РАН. 1996. Т. 351. № 2. С. 246-249.
 4. Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Некрасов И.Я., Кузьмина Т.В., Щека Ж.А. Благородные металлы в гидротермальных процессах по данным экспериментов. // Вестник ДВО РАН. 1997. № 3. С. 107-116.
 5. Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Щека Ж.А., Кузьмина Т.В. Экспериментальное изучение влияния редокс-потенциала на перенос благородных металлов водными растворами. (Experimental study of influence of redox-potential on transfer of noble metals by aqueous solutions). // Труды Российско-Японского совещания в Петропавловске-Камчатском. Петропавловск-Камчатский. "У Пушки". 1998. С. 214-218.
 6. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Щека Ж.А., Авченко О.В. Результаты исследований сорбции платины углеродистым веществом при повышенных температуре и давлении и их прогнозно-технологическое значение. (Results of investigation of platinum sorption by a carbonaceous substance at elevated temperature and pressure and their forecast technological significance). // В кн.: "Платина России (проблемы развития минерально-сырьевой базы в XXI веке)". Т. IV. М.: АОЗТ "Теоинформмарк", 1999. С. 233-236.
 7. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В. Экспериментальное изучение концентрирования платины битумоидами при 200-400 °С, 1 кбар. // Геохимия. 1999. № 5. С. 506-515.
 8. Plyusnina L.P., Kuz'mina T.V. Experimental investigation of platinum concentration by bitumen at 200-400 °C and 1 kbar. // Intern. Geochemistry. 1999. № 5. P. 441-449.
 9. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Некрасов И.Я. Экспериментальное изучение сорбции золота на углеродистое вещество при 20-500 °С, 1 кбар. // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 4. С. 529-531.
 10. Кузьмина Т.В., Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г. Экспериментальное исследование сорбции золота на битумоиды при 20-500 °С и 1 кбар. // Электронный журнал "Вестник ОГТГН РАН". 2000. № 5 (15) [http://scgis.ru/h_dgggms/].
 11. Plyusnina L.P., Kuz'mina T.V., Likhoidov G.G., Narnov G.A. Experimental modeling of platinum sorption on organic matter. // Applied Geochemistry. 2000. Vol. 15. No. 6. P. 777-784.
 12. Plyusnina L.P., Kuz'mina T.V., Nekrasov I.Ya. Experimental Study of Gold Sorption on Carbonaceous Matter at 20-500 °C, 1 kbar. // Doklady Earth Sciences, Pt. 2, Geochemistry, Geophysics, Oceanology, Geography. 2000. Vol. 374. No. 7. P. 1185-1186.
 13. Plyusnina L.P., Kuz'mina T.V., Nekrasov I.Ya. Experimental modeling of gold sorption on organic matter at 20-500 °C, 1 kbar. // Experiment in Geosciences.

2000. Vol. 9. No. 1. P. 67-72.
14. Некрасов И.Я., Лихойдов Г.Г., Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В. Особенности геологии, геохимия и генезис Улахан-Сисского, Куларского и Хараулахского золоторудных узлов Верхоянской складчатой области. // Тихоокеанская геология. 2001. Т. 20. № 3. С. 79-86.
15. Плюснина Л.П., Ханчук А.И., Гончаров В.И., Сидоров В.А., Горячев Н.В., Кузьмина Т.В., Лихойдов Г.Г. Золото, платина и палладий в рудах Наталкинского месторождения (Верхне-Колымский регион). // Докл. РАН. 2003. Т. 391. № 3. С. 383-387.
16. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Авченко О.В. Экспериментальное моделирование сорбции золота на углеродистое вещество при 20-500 °С, 1 кбар. // Геохимия. 2004. № 8. С. 864-873.
17. Plyusnina L.P., Kuz'mina T.V., Avchenko O.V. Modeling of gold sorption on carbonaceous matter at 20-500 °C and 1 kbar. // Geochemistry International. 2004. Vol. 42. No. 8. P. 755-763.
18. Лихойдов Г.Г., Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В. К проблеме платиновой минерализации в комплексных месторождениях черносланцевых формаций. // В кн.: "Золото Сибири и Дальнего Востока: геология, геохимия, технология, экономика, экология". Улан-Удэ: Бурятский НЦ СО РАН, 2004. С. 128-129.
19. Кузьмина Т.В., Плюснина Л.П. Сорбционная активность и структурное состояние углеродистого вещества (по экспериментальным данным). // В кн.: "Органическая минералогия (Материалы II Российского совещания по органической минералогии)". Петрозаводск. 2005. С. 182-184.
20. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В. Моделирование хемосорбции золота и платины на графит, синтезированный из битумоидов. // Тезисы докладов "XV Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии". Сыктывкар. 2005. С. 397-398.