

УДК 553.41:553.065

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ И УГЛЕРОДИСТОЕ ВЕЩЕСТВО В РУДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ СУХОЙ ЛОГ (ВОСТОЧНАЯ СИБИРЬ, РОССИЯ)

© 2002 г. Э. А. Развозжаева*, В. Ю. Прокофьев**,
А. М. Спиридонов*, Д. Х. Мартихаева*, С. И. Прокопчук*

*Институт геохимии СО РАН
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а

**Институт геологии рудных месторождений, минералогии, петрографии и геохимии РАН
109017, Москва, Ж-17, Старомонетный пер., 35

Поступила в редакцию 11.12.2001 г.

Изучено распределение благородных металлов в компонентах рассеянного углеродистого вещества (РУВ) из руд золоторудного месторождения Сухой Лог. Битумоиды (растворимая компонента) представлены углеводородами, сложенными эфирами карбоновых кислот и геополимерами (смолы, асфальтены). Золото концентрируется в спирто-бензольных битумоидах и их асфальтеновых фракциях. В битумоидах золото находится в двух формах: химически связанное и свободное (амальгамируемое ртутью). По специальной методике фракционирования нерастворимого углеродистого вещества (НУВ – нерастворимая компонента РУВ руд) получены концентраты и продукты анализа (взвесь, фильтрат и остаток пород), в которых обнаружено золото, включая коллоидную форму (взвесь), растворимую (фильтрат) и связанную с углеродистым веществом. Платина обнаружена в концентратах НУВ, полученных только после разложения карбонатно-силикатной части руд. Вероятно, платина в высокоуглеродистом веществе существует в формах, отличных от самородного состояния, что и определяет сложность ее аналитической диагностики в черносланцевых месторождениях. Исследования органического вещества и флюидных включений показали, что основной геохимической особенностью главного этапа рудообразования месторождения Сухой Лог являлось взаимодействие глубинных флюидов, обогащенных азотом и благородными металлами, с углеродистым веществом, представлявшим геохимический барьер для рудных компонентов. Наличие в рудах металлоорганических соединений благородных металлов должно быть учтено при разработке оптимальной технологии их извлечения для избежания значительных потерь полезных компонентов.

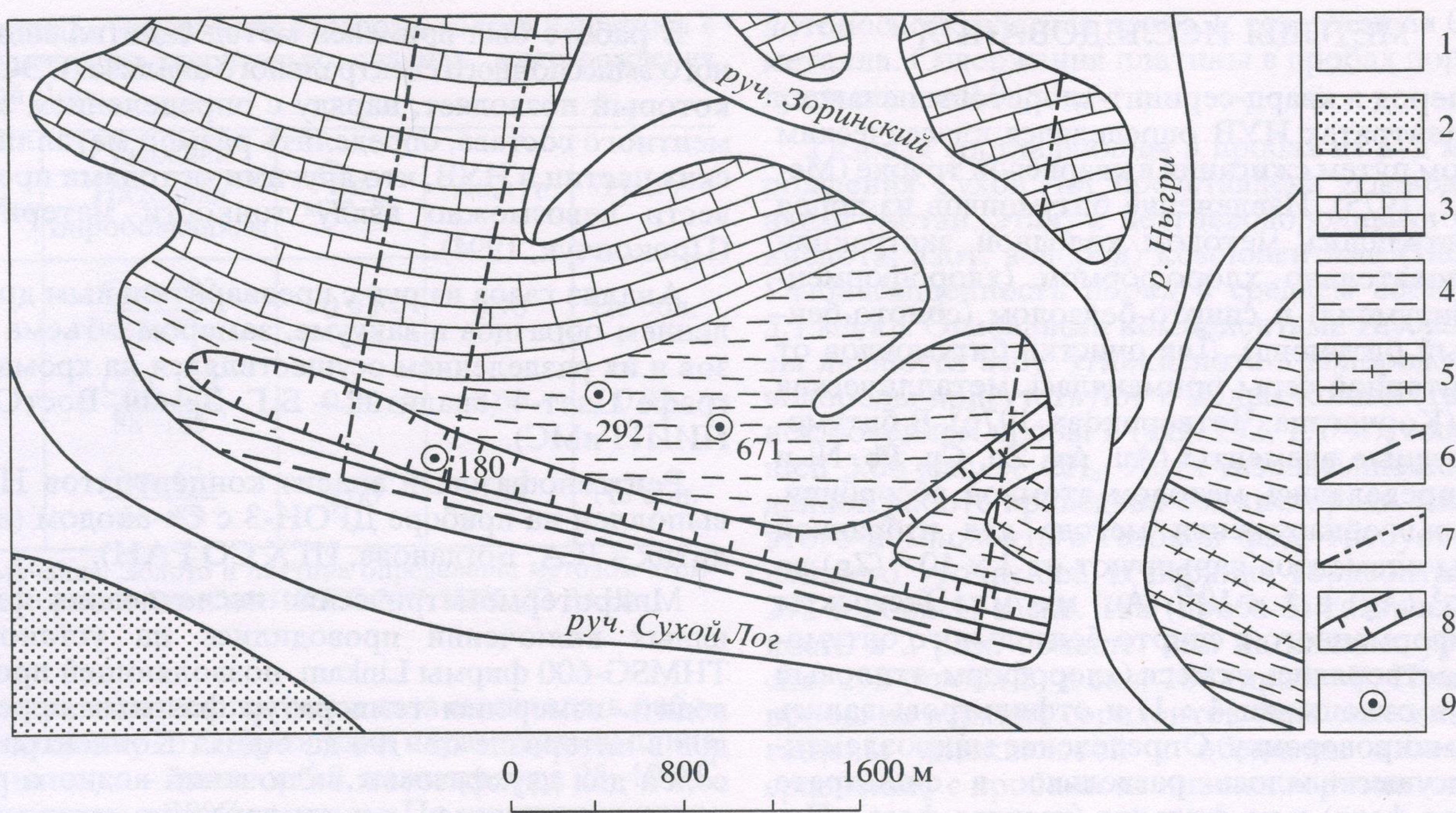
ВВЕДЕНИЕ

Черносланцевые формации осадочно-метаморфических комплексов являются, как правило, геохимически аномальными образованиями вследствие обогащения их как углеродом, так и рудными элементами, в том числе благородными металлами. В богатых углеродом осадочно-метаморфических комплексах открыты богатейшие месторождения золота, полиметаллов, урана, редких земель, элементов платиновой группы (ЭПГ) и т.д. Соединения углерода в рудообразующем процессе, по существующим представлениям, могут быть либо источником металлов, при определенных термодинамических параметрах отторгая рудную примесь, либо служить сорбционным барьером на пути гидротермальных флюидов, обогащенных ценными компонентами (Ермолаев и др., 1999). Поэтому для каждого конкретного месторождения необходимо изучение роли углерода в процессе рудогенеза, которое представляет не толь-

ко теоретический интерес, но и может быть основой для выбора наиболее рациональной технологии извлечения полезных компонентов.

Геохимия благородных металлов в черных сланцах представляет один из сложных аспектов проблемы рудообразования углеродистых осадочно-метаморфических комплексов, начиная с аналитических трудностей определения их концентраций в углеродистом сырье. В литературе широко дискутируются вопросы золотоносности, платиноносности таких месторождений, включая в первую очередь Сухой Лог (Дистлер и др., 1996; Лаверов и др., 1997; Буряк, Хмелевская, 1997; Додин и др., 2000 и др.). Результаты определения благородных металлов, особенно ЭПГ, в пробах углеродистых сланцев, полученных разными методами, нередко различаются на несколько порядков, даже при анализе одной и той же пробы (Курский и др., 1995; Varshal *et al.*, 1998). К настоящему времени установлено (Варшал и др., 1994), что одним из факторов, определяющих расхождения в результатах анализа металлов, является неполная термическая деструкция углеродистых

Адрес для переписки: В.Ю. Прокофьев. E-mail: vpr@igem.ru



Фиг. 1. Схематическая геологическая карта месторождения Сухой Лог.

1 – четвертичные отложения; 2–5 – метаморфизованные рифейские отложения: 2 – кварц-серицитовые сланцы аунакитской свиты, 3 – известняки имняхской свиты, 4 – кварцитовидные песчаники и алевросланцы средней пачки хомолхинской свиты, 5 – кварц-серицит-хлоритовые сланцы верхней пачки хомолхинской свиты; 6 – разрывные нарушения; 7 – зона интенсивной сульфидной минерализации; 8 – скважины.

веществ. Это означает, что в пробе остается часть неокисленных соединений углерода, связывающих определенное количество металлов, которые из-за этого не попадают в анализ. Кроме того, потеря ценных компонентов может происходить из-за образования летучих соединений благородных металлов с углеродом. Из этого следует, что в рудах присутствуют специфические соединения углерода, к которым неприменимы традиционные аналитические решения, касающиеся прежде всего разложения руд. Поэтому необходимо изучение связей углерода с металлами, их природы, идентификации соединений и т.д.

Целью данной работы было комплексное исследование РУВ руд месторождения Сухой Лог, включая его газовую, растворимую, нерастворимую компоненты, а также его связь с условиями рудоотложения и составом рудообразующих флюидов. Для этого извлекались компоненты РУВ по классической схеме: газовая, битумоидная и нерастворимые составляющие с их последующим фракционированием и изучением их металлоносности. Исследовались пробы кварц-серицит-хлоритовых сланцев из центральной части рудной зоны месторождения Сухой Лог (пробы 1–4) и ее восточного фланга (проба 5), любезно предоставленные В.В. Коткиным.

Месторождение Сухой Лог (фиг. 1) расположено на территории Байкало-Патомского нагорья в

терригенных и терригенно-карбонатных породах, метаморфизованных в средне- и верхнерифейское время (Попов, Лисий, 1974; Митрофанов и др., 1994). Оруденение приурочено к верхне- и средне-рифейским отложениям хомолхинской свиты, расчлененной на три подсвиты. Верхняя подсвита сложена тонкозернистыми кварц-серицит-хлоритовыми пелитами, алевропелитами, редко – тонкозернистыми песчаниками. Все породы подсвиты, обогащены углеродистым веществом с максимальным содержанием углерода в средней части верхней подсвиты, где и располагается золотая минерализация. Средняя подсвита хомолхинской свиты отличается более песчаным составом, а нижняя по составу близка верхней. Средняя и нижняя подсвиты в меньшей степени обогащены углеродом по сравнению с верхней. Рудные тела имеют стратиформный характер и сопровождаются кварц-серицитовыми и карбонатными метасоматитами, гнездами и прожилками кварца, магнезиальных и магнезиально-железистых карбонатов, вкрапленностью пирита. Состав рудных минералов весьма разнообразен (Дистлер и др., 1996; Лаверов и др., 1997): в рудах установлено более 75 видов и минеральных разновидностей, представляющих классы самородных металлов, металлических твердых растворов и интерметаллидов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Углерод в кварц-серицит-хлоритовых сланцах и концентратах НУВ определялся классическим методом путем сжигания в кварцевой трубке (Методы..., 1975). Извлечение битумоидов из пород осуществлялось методом холодной экстракции последовательно хлороформом (хлороформенный битумоид) и спирто-бензолом (спирто-бензольный битумоид). Для очистки битумоидов от элементарной серы применялась металлическая ртуть (Корчагина, Четверикова, 1976). В битумоидах рудные элементы (Au, Ag, Zn, Cu, Pb, Ni и Mn) определялись методом атомной абсорбции. Пределы обнаружения метода для избранной группы элементов варьируют от 2×10^{-2} (Zn) до 8×10^{-5} (Ag) и 5×10^{-7} (Au) мкг/мл. Экстракты хлороформенного и спирто-бензольного битумоидов растворялись в смеси (хлороформ, этиловый спирт в отношении 4 : 1) и отфильтровывались через микроворонку. Определение микроэлементов осуществлялось отдельно: в фильтрате (жидкая фаза) и на фильтре (твердая фаза). Последний перед анализом был озолен и растворен в царской водке. После отдельного определения результаты суммировались.

Элементные анализы битумоидов и беззольных концентратов НУВ выполнены с помощью CHNS-анализатора фирмы Carlo Erba (Италия) в ИХ СО РАН. Анализ группового состава битумоидов произведен по схеме, принятой в органической геохимии.

Извлечение нерастворимого углеродистого вещества осуществлялось из предварительно дебитуминизированных пород углистых сланцев по методикам, описанным в работах (Развозжаева, 1978, 1983). Концентраты нерастворимого углеродистого вещества получены путем многократных обработок проб водой, соляной, фтористоводородной и азотной кислотами. Операции извлечения и концентрирования НУВ проведены на холоде. Продукты обогащения многократно промывались водой после каждой операции. Отделение сульфидов от нерастворимого углеродистого вещества в ряде случаев производилось при центрифугировании осаждением углеродистого вещества на рентгеновской пленке, очищенной от эмульсии.

Прямой атомно-эмиссионный анализ (АЭА) концентратов нерастворимого углеродистого вещества был использован для определения платины и золота из навесок 5 мг, что весьма привлекательно в случае, когда количество исследуемого образца ограничено. Измерения выполнялись с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС-10. Интервалы определяемых методикой содержаний составили (г/т): Au 2–2500 и Pt 5–2500. Погрешность не превышает 20%.

В работе был применен метод сцинтилляционного эмиссионного спектрального анализа (СЭСА), который позволяет, наряду с определением элементного состава, определить размер металлических частиц в НУВ, что другими методами произвести невозможно ввиду тонкости материала (Прокопчук, 1994).

Анализ газов из руд с предварительным дроблением образцов в вакууме, замером объема газов и их разделением осуществлялся на хроматографе Цвет-4 (аналитик – Б.Г. Демин, ВостСибНИИГГиМС).

Рентгенофазовый анализ концентратов НУВ выполнен на приборе ДРОН-3 с Cu-анодом (аналитик – Л.А. Богданова, ИГХ СО РАН).

Микротермометрические исследования флюидных включений проводились на установке THMSG-600 фирмы Linkam, позволяющей производить измерения температур фазовых переходов в интервале от -196 до 600°C . Концентрация солей для двухфазовых включений водного раствора оценивалась по температуре плавления льда, с использованием данных из работы (Vodyanov, Vityk, 1994).

Валовый химический состав флюидных включений изучался хроматографическими методами в ГЕОХИ РАН. Газовые компоненты и вода анализировались на газовом хроматографе "Цвет 100М" модели 163. Схема установки и методы определения описаны в работе (Миронова и др., 1992). Анионный состав раствора флюидов определялся с помощью ионного хроматографа "Цвет 3006" по методике, изложенной в работе (Савельева и др., 1988). Чувствительность определения газовых компонентов (мкл): $\text{N}_2 - 0.1$, $\text{CH}_4 - 4 \times 10^{-2}$, $\text{CO}_2 - 3 \times 10^{-2}$, $\text{H}_2\text{O} - 5 \times 10^{-5}$. Чувствительность определения анионов F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- (мкг/мл) – 1×10^{-3} .

Образцы готовились к анализу следующим образом. Мономинеральные фракции обрабатывали горячей азотной кислотой в пропорции 1 : 1, промывали дистиллированной и бидистиллированной водой и сушили при 100°C . На вакуумном декрепитометре, работающем в режиме постоянной откачки, с датчиком-катарометром получены вакуумные декрептограммы, по которым выбирали величину навески и температуру вскрытия включений. Для образцов кварца месторождения Сухой Лог выбрана температура вскрытия 450°C .

При анализе включения вскрывались в кварцевой пробирке, вмонтированной в газохроматографическую систему. Через пробирку постоянно проходил газ-носитель гелий, который выносил выделяющиеся при нагревании компоненты в фор-колонку, опущенную в сосуд с жидким азотом, где газы намораживались. Одновременно с окончанием вскрытия включений (время нагрева 3 мин) фор-колонку размораживали и компоненты флю-

Таблица 1. Содержание углерода, золота и платины в кварц-серицит-хлоритовых сланцах месторождения Сухой Лог

№ пробы	Скважина	C _{орг} , мас. %	Au, г/т	Pt, г/т
	Интервал опробования, м			
1	Скв. 292 88-93	0.93	0.90	Не обн.
3	Скв. 180 88-185	0.70	0.60	0.03
5	Скв. 671 63-65	0.66	0.49	Не обн.

Примечание. Золото и платина определены методом атомной абсорбции (ВостСибНИИГГиМС; ИГХ СО РАН).

ида переводились потоком газа-носителя в рабочую колонку со следующими параметрами: длина 3 м, насадка – полисорб-8, температура 25–100°C по программе 20°C в минуту. По окончании определения летучих компонентов декрепитированную навеску использовали для приготовления водной вытяжки, для этого в ту же кварцевую пробирку заливали бидистиллированную воду в соотношении 1 : 1. После перемешивания и отстаивания микрошприцом отбирали 50 мкл прозрачной вытяжки и вводили в ионный хроматограф для определения анионного состава флюида.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кварц-серицит-хлоритовые углеродистые породы месторождения Сухой Лог характеризуются относительно однородным химическим составом. В исследованных пробах сланцев содержание валового углерода (C_{орг}) варьирует в узких пределах 0.66–0.93 мас. % (табл. 1). Наиболее зо-

лотоносной является проба 1, содержащая 0.9 г/т металла. Содержания платины в пробах пород не превышают 0.03 г/т.

Газовая составляющая в пробах из руд месторождения Сухой Лог представлена углеводородными (метан, этан) и неуглеводородными (углекислота, азот, водород) компонентами (табл. 2). Газонасыщенность пород в среднем составляет 5.1 мл/кг. Основными компонентами газовой фазы являются азот, углекислота и водород. Углеводороды присутствуют в малых количествах, за исключением пробы 2 (скв. 292, 170 м), содержащей 3.06 мас. % CH₄. Хотя газонасыщенность в данной работе приведена без кислорода, наличие этого компонента в газовой фазе требует дальнейшего уточнения. В верхних горизонтах скв. 292 (проба 1) и скв. 180 (проба 3) газонасыщенность в 2 раза больше, чем на нижних уровнях скв. 292 (проба 2) и скв. 180 (проба 4). При этом пробы из верхних горизонтов этих скважин обогащены углекислотой и обеднены азотом по сравнению с пробами из нижних горизонтов.

Растворимая компонента РУВ пород представлена хлороформенными и спирто-бензольными битумоидами, содержание которых в породе в среднем для хлороформенных битумоидов – 0.002% и для спирто-бензольных битумоидов – 0.0044 мас. %.

По данным ИКС, хлороформенные и спирто-бензольные битумоиды из проб 1–5 аналогичны друг другу и представлены сложными эфирами карбоновых кислот и углеводородами. Следует отметить, что спектры битумоидов, извлеченных из пород вачской и анангской свит Байкало-Патомского нагорья, описанных ранее (Развозжаева и др., 1973), подобны по своему характеру спектрам битумоидов из руд Сухого Лога, залегающих в хомолхинской свите. Присутствие сложных эфиров и углеводородов в битумоидах из сланцев

Таблица 2. Химический состав газовой составляющей кварц-хлорит-серицитовых сланцев месторождения Сухой Лог

№ пробы	Скважина Интервал опробования, м	C _{орг} , мас. %	Газонасы- щенность, мл/кг	CO ₂	N ₂	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
				Об. %				
1	Скв. 292 88	0.93	10.10	92.86	6.08	1.06	Следы	Следы
2	Скв. 292 170	Не опр.	5.29	83.95	12.07	0.92	3.06	»
3	Скв. 180 88	0.70	4.59	76.91	21.82	1.26	0.006	–
4	Скв. 180 185	Не опр.	1.73	57.36	40.43	2.20	0.009	–
5	Скв. 671 63	0.66	3.80	62.20	28.05	0.8	Следы	Следы

Таблица 3. Содержание рудных элементов в хлороформенных битумоидах (в числителе) и спирто-бензольных битумоидах (в знаменателе) руд месторождения Сухой Лог, г/т

№ пробы	Zn	Cu	Pb	Ni	Mn	Au	Ag
1	28.85	28.09	0.41	0.69	13.55	0.43	0.02
	38.22	12.74	0.24	1.59	63.69	3.34	0.43
3	13.4	9.8	0.11	0.41	10.11	0.21	0.01
	68.2	92.8	0.60	1.11	18.7	1.38	0.11
5	22.14	7.12	0.53	0.32	16.22	0.82	0.22
	39.71	51.31	0.40	0.58	24.73	3.49	0.30

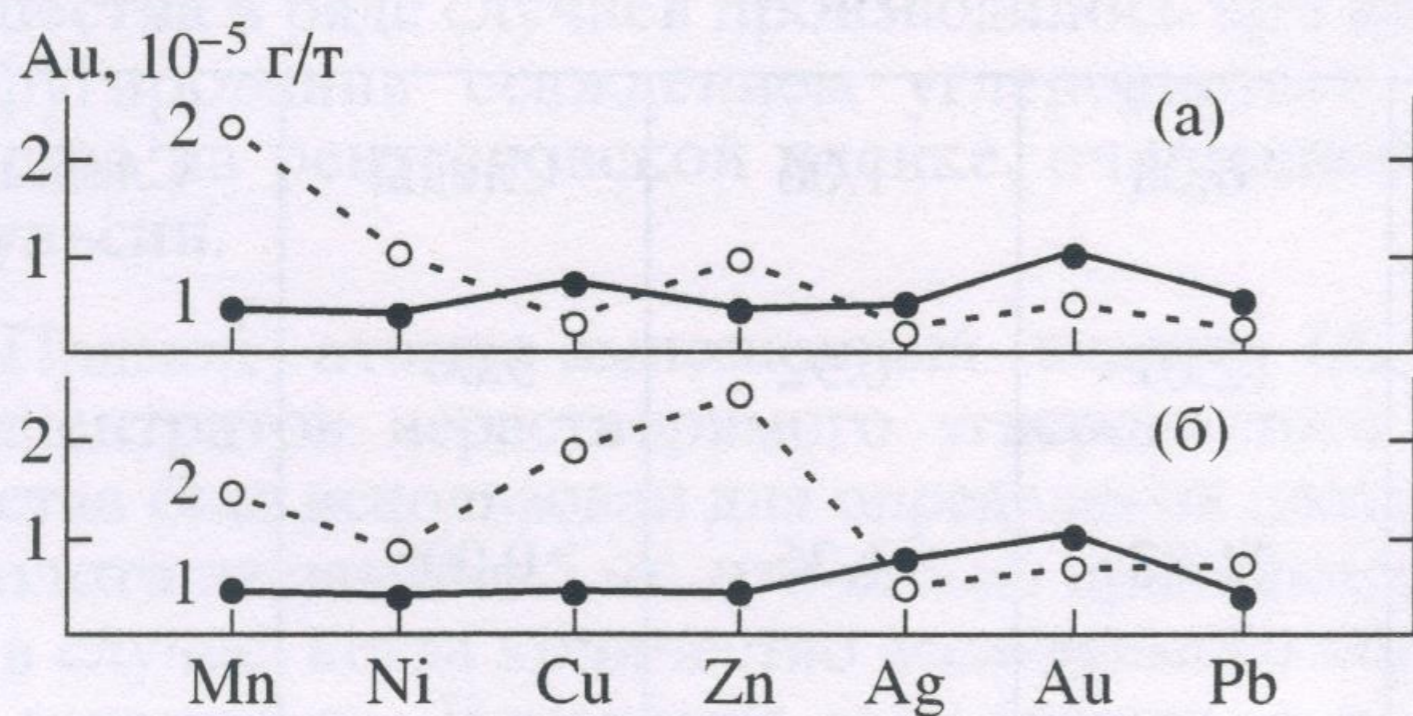
Таблица 4. Распределение золота при извлечении серы (амальгамирование)

№ пробы	Фракции	Содержание Au, г/т	Выход фракции, г
1	ХБ + S	0.1100	0.2697
	ХБ	0.0250	0.2229
	Осадок*	0.515	0.0468
	СББ + S	0.2900	0.0851
	СББ	0.3100	0.0397
	Осадок*	0.2730	0.0454
2	ХБ + S	0.1700	0.1305
	ХБ	0.0500	0.0782
	Осадок*	0.3240	0.0583
	СББ + S	0.3200	0.1105
	СББ	0.2200	0.0748
	Осадок*	0.5300	0.0357

Примечание. Здесь и в табл. 6. ХБ – хлороформенные битумоиды, СББ – спирто-бензольные битумоиды, * – ($Hg_2S_2 + Hg$).

важской свиты подтверждено методами хроматографии.

Изучение составов битумоидов показало, что они содержат Zn, Cu, Pb, Ni, Mn, Au и Ag (табл. 3).



Фиг. 2. Распределение микроэлементов по фазам в хлороформенном (а) и спирто-бензольном (б) битумоидах из руд месторождения Сухой Лог (проба 1).

1 – фильтр; 2 – фильтрат.

Причем спирто-бензольные битумоиды более обогащены этими металлами по сравнению с хлороформенными битумоидами, в том числе и золотом, концентрации которого в спирто-бензольных битумоидах варьируют от 1.38 до 3.49 г/т.

Анализ рудных элементов хлороформенных и спирто-бензольных битумоидов в процессе фильтрования (фильтрат–фильтр) показал, что при растворении битумоидов происходит дифференциация микроэлементного состава, т.е. часть металлов проходит в фильтрат, а часть остается на фильтре. Из этого следует, что в фильтратах битумоидов присутствуют элементы, химически связанные с битумоидами (фиг. 2). В порах фильтров обнаружены элементы, отделившиеся от растворов битумоидов и представляющие свободную форму металлов.

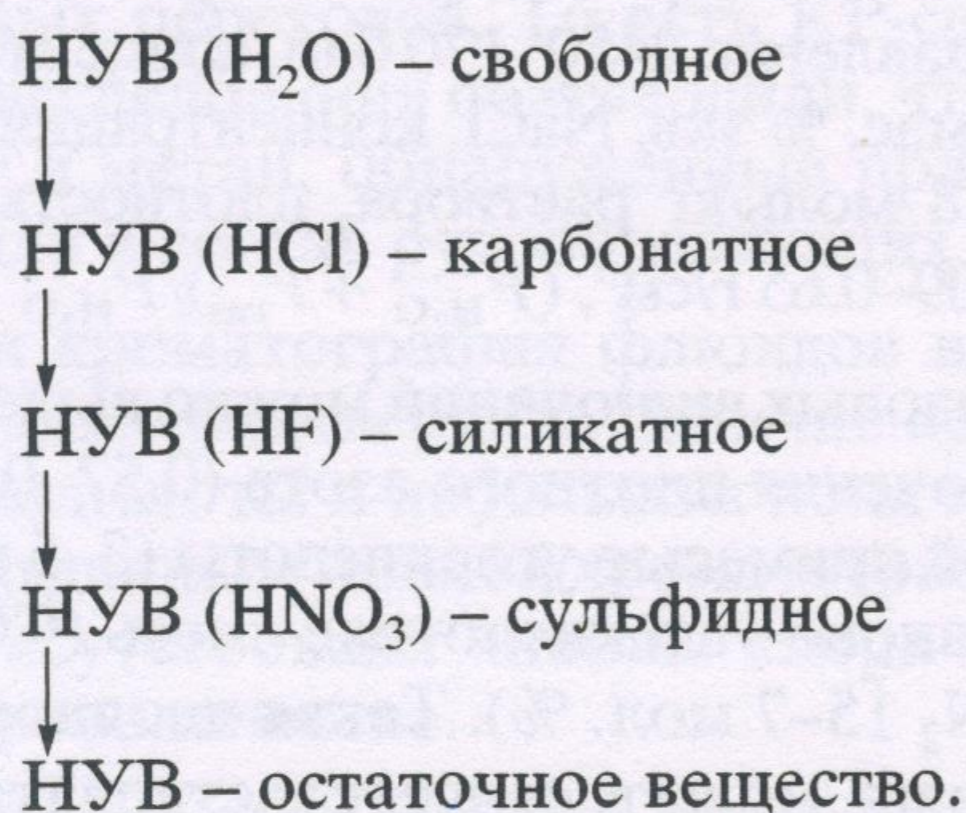
Для подтверждения дифференциации рудных компонентов при фильтровании битумоидов была проведена очистка битумоидов от элементарной серы с помощью металлической ртути, которая связывала серу и амальгамировала свободное тонкое золото, если оно имелось в растворах. Золото определялось в трех полученных продуктах: в экстрактах битумоидов с серой (хлороформенные битумоиды + сера; спирто-бензольные битумоиды + сера), в фильтратах (хлороформенные битумоиды, спирто-бензольные битумоиды) и в осадках ($Hg_2S_2 + Hg$) от обоих экстрактов с учетом трех контрольных опытов. Результаты анализов показали, что золото обнаруживается во всех трех продуктах (табл. 4). Эти данные свидетельствуют о присутствии в битумоидах золота в фильтрате (химически связанного с битумоидом) и золота в осадке (не связанного с битумоидом). Последнее образовало амальгаму с ртутью и осталось в осадке вместе с сернистой ртутью.

При исследовании групповых составов хлороформенных битумоидов и спирто-бензольных битумоидов (табл. 5) было установлено, что металл сосредоточивается в основном в асфальтеновых фракциях (асфальтенах и асфальтогеновых кислотах) и спирто-бензольных смолах. Это свидетельствует о том, что золото концентрируется во фракциях, обогащенных кислородными группами, т.е. химическая связь металла с углеродом осуществляется через кислород (Au–O–C). Таким образом, наряду со свободными формами рудные элементы присутствуют в растворе битумоидов в виде химических соединений со связями: металл–кислород–углерод. Данные элементных составов битумоидов (табл. 6) показывают, что основным гетероэлементом в их составе является кислород, что также подтверждает эту точку зрения.

В концентрациях НУВ, полученных путем обработки проб водой, с увеличением углерода до 50–60% повышается содержание сульфидов и золота, которое затем снижается (табл. 7). Конечны-

ми продуктами обогащения являются высокоуглеродистые концентраты НУВ, в которых кроме углерода присутствует водород. Содержания золота в этих концентратах составляют 0.32 ~ 0.45 г/т.

Высокоуглеродистое вещество в одном из концентратов НУВ ($C_{орг} - 91.78$ мас. % с зольностью 0.5 мас. %), по данным рентгеноструктурного анализа, представлено неупорядоченной формой графита. Кроме того, в концентрате определен рутил, который не удалось извлечь при концентрации НУВ. Следующий этап работы представляет дифференцирование НУВ, извлекаемого из руд по схеме:



Подобного рода разделение НУВ является по существу условным, представляя цикл последовательных операций извлечения фракций нерастворимого углерода, связанных с основными минеральными компонентами пород.

По этой схеме проводилось извлечение НУВ из проб углистых сланцев, взятых из разных горизонтов месторождения: надрудной, рудной и подрудной зон, характеристика которых приведена ранее (Развозжаева и др., 1999). Установлено, что золото накапливается в концентратах НУВ, полученных в начале после обработки проб водой, в процессе обычного всплывания вещества (НУВ – свободное) (фиг. 3). Кроме того, высокие содержания золота зафиксированы в концентратах НУВ, извлеченных после разложения сульфидов (НУВ – сульфидное). Платина обнаружена в высокоуглеродистых концентратах НУВ проб 1 и 3, полученных после разложения карбонатно-силикатной компоненты углистых сланцев. В других фракциях НУВ, извлеченных по указанной схеме, платина не зафиксирована. Результаты анализов (табл. 8), полученные различными методами (ААС, ICP-MS, АЭА), показали, что значения содержания платины при прямом атомно-эмиссионном анализе без использования химической и термической обработки концентратов НУВ оказываются значительно выше значений концентраций, полученных другими методами, и составляют до 1500 г/т. Из этого следует, что платина сосредоточена в концентратах НУВ, выделенных после разложения карбонатных и силикатных минералов руд Сухого Лога, и что на результаты анализа

Таблица 5. Содержание золота во фракциях группового состава хлороформенных (числитель) и спирто-бензольных (знаменатель) битумоидов, г/т

№ пробы	УВ	БС	СБС	АК	АСФ
1	Не обн.	0.17	0.40	0.16	6.71
	0.07	Не обн.	0.61	1.05	8.99
3	0.05	0.15	0.08	0.34	3.00
	0.02	0.30	0.55	1.00	6.78
5	0.02	0.23	0.60	5.58	4.78
	Не обн.	0.51	0.43	2.15	9.11

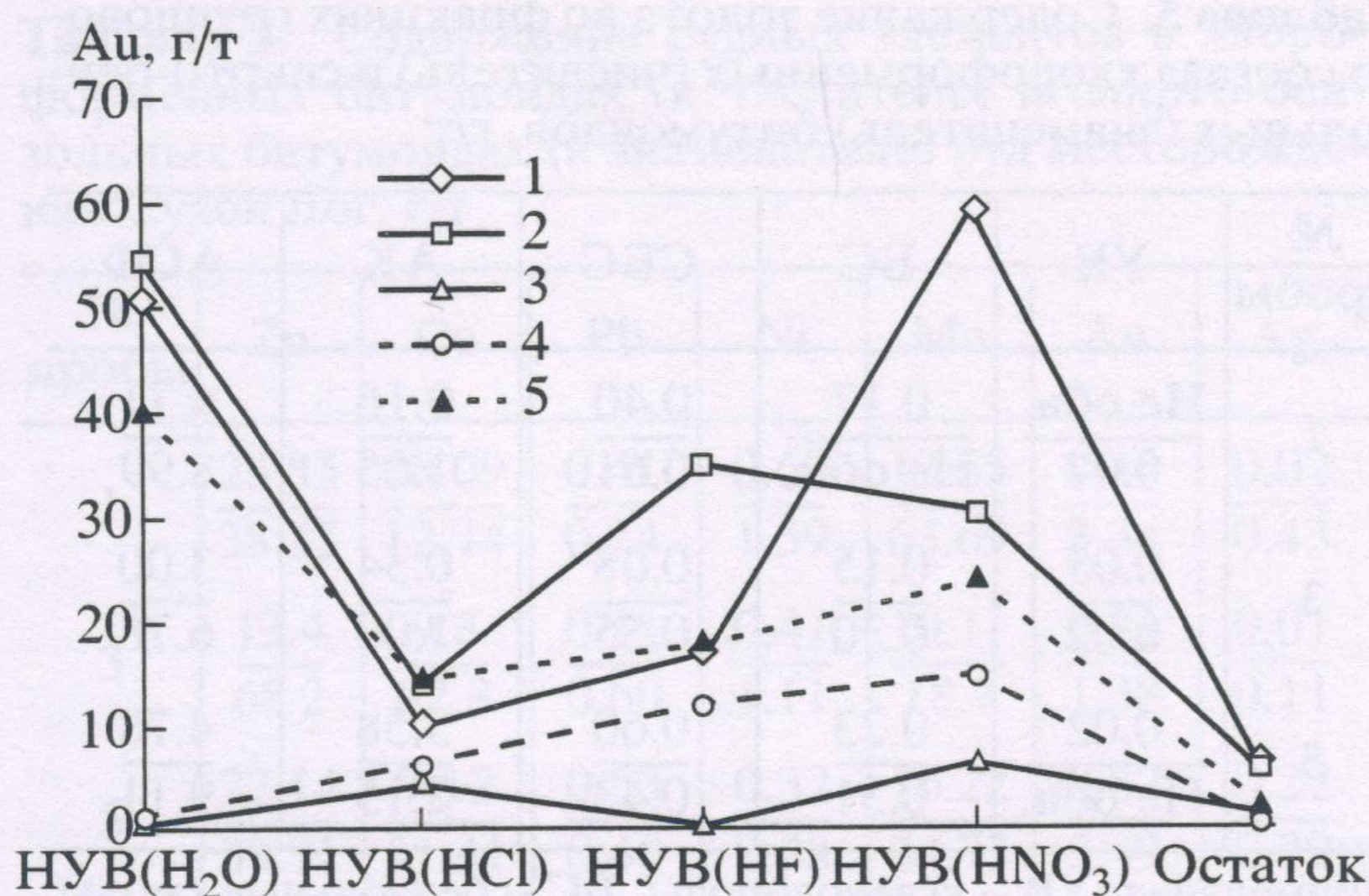
Примечание. УВ – углеводороды, БС – бензольные смолы, СБС – спирто-бензольные смолы, АК – асфальтогеновые кислоты, АСФ – асфальтены.

Таблица 6. Состав битумоидов из руд месторождения Сухой Лог, мас. %

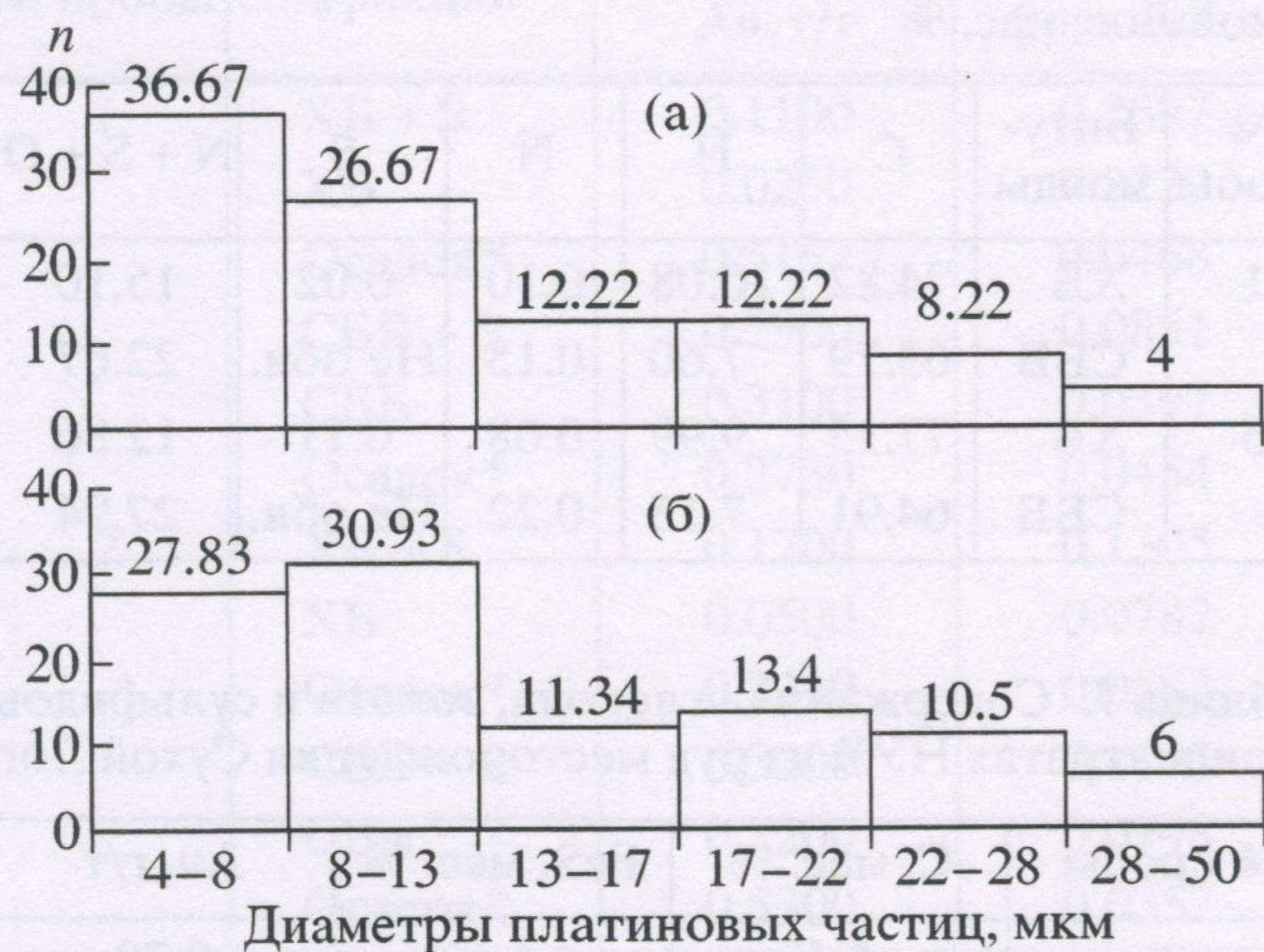
№ пробы	Битумоиды	С	Н	N	S	N + S + O
1	ХБ	74.82	10.08	0.10	0.02	15.10
	СББ	63.79	7.60	0.15	Не обн.	22.67
5	ХБ	77.15	9.99	0.08	0.11	12.86
	СББ	64.91	7.15	0.22	Не обн.	27.94

Таблица 7. Содержание углерода, золота и сульфидов в концентратах НУВ из руд месторождения Сухой Лог

№ пробы	С, мас. %	FeS, мас. %	Au, г/т	
1	5.40	5.12	0.70	
	14.40	8.93	1.84	
	51.50	9.21	4.16	
	72.54	2.80	0.80	
	80.00	3.31	2.00	
	94.50	Не опр.	0.52	
	95.21	Не обн.	0.32	
	3 + 4	11.71	7.76	3.82
		34.45	9.14	3.98
		48.51	9.93	5.16
55.82		11.12	4.02	
74.07		Не опр.	1.98	
5	82.00	1.50	1.20	
	93.13	Не обн.	0.38	
	26.88	5.07	1.85	
	29.47	5.44	2.67	
	58.96	6.98	5.41	
	83.40	0.92	0.55	
	91.87	Не обн.	0.61	
	92.92	»	0.45	



Фиг. 3. Распределение золота в концентратах НУВ углеродистых сланцев месторождения Сухой Лог. 1–5 – пробы.



Фиг. 4. Распределение платиновых частиц в концентратах. а – проба 1 ($C_{орг}$ 69.98 мас. %); б – проба 3 ($C_{орг}$ 53.31 мас. %). n – количество частиц.

содержаний платины влияет предварительная обработка проб.

Высокие содержания платины в концентратах НУВ подтверждаются также сцинтилляционным

Таблица 8. Результаты определения платины в концентратах НУВ руд Сухого Лога

№ пробы	$C_{орг}$, мас. %	Содержание Pt, г/т		
		ААС	ICP-MS	АЭА
1	69.98	355	365	716
3	53.31	629	460	1537

Примечание. ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия, ICP-MS – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, АЭА – атомно-эмиссионный анализ.

анализом. Платина в основном представлена мелкими частицами диаметром 4.0–13.0 мкм (фиг. 4).

Для более полного понимания роли органики в процессе рудоотложения были изучены флюидные включения в минералах рудных жил. К сожалению, прямой анализ органики в реликтах рудоносных растворов невозможен из-за малого количества ее во включениях. Поэтому использовались данные по всем компонентам, в той или иной степени связанных с изученной органикой. Наши данные термо- и криометрических исследований индивидуальных флюидных включений в кварце из рудных ассоциаций в целом совпадают с ранее опубликованными (Лаверов и др., 2000₂): температура 385–130°C, давление 2450–170 бар, концентрация солей 9.5–3.7 мас. % экв. NaCl, концентрация углекислоты 7.6–1.8 моль/кг раствора, плотность водного раствора 1.09–0.65 г/см³, $(P_{H_2O} + P_{газ})/P_{H_2O}$ 70.6–1.0.

Среди газовых включений можно выделить два типа – включения плотного азота (0.57–0.09 г/см³) с небольшой примесью углекислоты (3–5 мол. %) и азотно-метаново-углекислотная смесь (CO₂ 70–90, CH₄ 15–3, N₂ 15–7 мол. %). Такая неоднородность газовой фазы может свидетельствовать о двух разных источниках газов и связана с плохой проницаемостью пород, препятствующей равномерному смешению разных газов в рудообразующей системе. При этом появление существенно азотных включений приурочено к участкам с повышенными значениями отношения $P_{общ}/P_{H_2O}$, связанных с увеличением степени рудообразующей системы (Прокофьев, 1998). Следует отметить, что включения с плотным азотом были встречены только в кварц-сульфидных прожилках и не наблюдались в кварцевых жилах, где преобладали включения гетерогенного метаново-азотно-углекислотно-водного флюида. В целом кварцевые жилы формировались в сравнительно более открытых условиях (величина отношения $P_{общ}/P_{H_2O}$ составляет 22.3–1.6), чем кварц-сульфидные прожилки (величина отношений $P_{общ}/P_{H_2O}$ составляет 70.6–1.03). В то же время включения с плотным азотом соответствуют наиболее высоким величинам отношений $P_{общ}/P_{H_2O}$, что может быть связано с выделением азота при термическом разложении органических азотсодержащих веществ.

Наличие азота в газовых включениях было подтверждено методом комбинационного рассеяния (КР-спектроскопией) на лазерном микроанализаторе MOLE в Университете Анри Пуанкаре (г. Нанси, Франция; аналитик – Жан Дебюсси). В газовом включении, в котором азот гомогенизируется в жидкость при –148°C, а углекислота возгоняется при –63°C (что дает для двойной системы 83 мол. % N₂ и 17 мол. % CO₂), КР-анализ показал наличие 83.4 мол. % азота, 16.3 мол. % углекисло-

Таблица 9. Состав флюидных включений в кварце из руд месторождения Сухой Лог методами газовой и ионной хроматографии

Проба	CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	N ₂	F ⁻ + орг.	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
	мол. %				моль/кг H ₂ O					
1	2.5	0.02	3.5	93.9	1.5	0.01	2.1	0.01	0.05	–
2	2.3	0	0.7	97.0	1.3	–	0.4	0.01	0.065	–
3	16.7	0	0.6	82.7	11	–	0.4	0.03	0.12	–

ты и 0.3 мол. % метана, что практически совпадает с оценками соотношений этих газов по температурам фазовых переходов. То есть КР-спектроскопические исследования подтвердили, что углекислота, азот и метан, обнаруженные при изучении руд, входили в состав рудообразующих флюидов.

Газовая хроматография флюидов включений (табл. 9) также подтвердила наличие во флюидах азота, углекислоты и небольших количеств метана. Судя по данным ионной хроматографии, в растворах присутствовали анионы хлора и фтора в небольшом количестве.

Данные анализа водных вытяжек методом ICP-MS (Лаверов и др., 2000₂) показали наличие в растворах включений повышенных концентраций многих металлов, обнаруженных нами (табл. 3) и в составе органического вещества руд: Au, Ag, Pb, Zn, Cu, Mn и Ni.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты в целом согласуются с общей моделью концентрирования благородных металлов в процессах осадконакопления и преобразования богатых углеродистыми веществами пород (Ермолаев и др., 1999), которая объясняет формирование месторождений черносланцевой формации. Наличие благородных металлов в составе соединений РУВ указывает на существенную роль углерода в процессах перераспределения рудного вещества. В то же время обнаружение во флюидных включениях ионов хлора и определение в рудах Сухого Лога хлорсодержащих фаз в сростании с рудными элементами позволяет предполагать изначальное поступление эндогенного рудного вещества в виде хлоридных комплексов, которое подтверждается данными геофизических исследований (Лаверов и др., 2000₁).

Результаты исследования газов из включений и газовой составляющей РУВ сланцев показали, что основными компонентами рудообразующих флюидов являются углекислота, азот, водород и метан. Выделение двух типов газовых включений (плотный азот и азотно-метаново-углекислотная смесь) свидетельствуют о неоднородности газо-

вой фазы, связанной с наличием двух источников газов. Наиболее вероятно, что часть азота является продуктом деструкции органических веществ осадков. Это подтверждается обнаружением во включениях фазы плотного азота, вероятно, выделявшегося при термическом разложении органического вещества. Поэтому можно считать установленным, что основной геохимической особенностью главного этапа рудообразования на месторождении Сухой Лог являлось взаимодействие глубинных, обогащенных азотом и благородными металлами флюидов с углеродистым веществом черносланцевых толщ, которое являлось геохимическим барьером. Деструкция привнесенных соединений металлов в среде углеводородных образований сопровождалась накоплением благородных металлов в виде самородных частиц и в соединениях с углеродом, образующих специфические сложно анализируемые формы нахождения металлов в углеродистой матрице сланцев. Проведенные исследования показывают, что изучение геохимии поливалентных металлов и гетерогенного углерода, выявление их форм нахождения и связей полезны при изучении генезиса месторождений благородных металлов в черносланцевых толщах. Наличие в рудах металлоорганических соединений благородных металлов должно быть учтено также при разработке оптимальной технологии их извлечения, чтобы избежать значительных потерь полезных компонентов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны И.В. Муравьевой за конструктивные советы при подготовке рукописи к печати.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 01-05-64675 и 99-05-65612) и ФЦП "Интеграция".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Буряк В.А., Хмелевская Н.М. Сухой Лог – одно из крупнейших золоторудных месторождений мира. Владивосток: Дальнаука, 1997.

- Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я. и др. О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород // *Геохимия*. 1994. № 6. С. 814–823.
- Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л., Немеров В.К. и др. Формы нахождения металлов платиновой группы и их генезис в золоторудном месторождении Сухой Лог (Россия) // *Геология руд. месторождений*. 1996. Т. 38. № 6. С. 467–484.
- Додин А.А., Чернышев Н.М., Янкевич Б.А. Платино-металльные месторождения России. СПб.: Наука, 2000.
- Ермолаев Н.П., Созинов Н.А., Котина Р.П. и др. Механизмы концентрирования благородных металлов в терригенно-углеродистых отложениях. М.: Научный мир, 1999.
- Корчагина Ю.И., Четверикова С.П. Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород. М.: Недра, 1976.
- Курский А.Н., Витоженец Г.Ч., Мандругин А.В., Пучкова Т.В. Проблема аналитического определения металлов платиновой группы в рудах черносланцевых комплексов // *Платина России*. М.: Геоинформмарк, 1995. Т. II. Кн. 1. С. 159–174.
- Лаверов Н.П., Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л. и др. Платина и другие самородные металлы в рудах месторождения золота Сухой Лог // *Докл. АН*. 1997. Т. 355. № 5. С. 664–668.
- Лаверов Н.П., Лишневский Э.Н., Дистлер В.В., Чернов А.А. Модель рудномагматической системы золото-платинового месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь, Россия) // *Докл. АН*. 2000₁. Т. 375. № 5. С. 652–656.
- Лаверов Н.П., Прокофьев В.Ю., Дистлер В.В. и др. Новые данные об условиях рудоотложения и составе рудообразующих флюидов золото-платинового месторождения Сухой Лог (Россия) // *Докл. АН*. 2000₂. Т. 371, № 1. С. 88–92.
- Методы битуминологических исследований / Под ред. Успенского В.А. Л.: Недра, 1975.
- Миронова О.Ф., Наумов В.Б., Салазкин А.Н. Азот в минералообразующих флюидах. Газохроматографическое определение при исследовании включений в минералах // *Геохимия*. 1992. № 7. С. 979–991.
- Митрофанов Г.Л., Немеров В.К., Коробейников Н.К. и др. Платиноносность позднедокембрийских углеродистых формаций Байкало-Патомского нагорья // *Платина России*. Проблемы развития минеральной сырьевой базы платиновых металлов. М.: Геоинформмарк, 1994. С. 150–154.
- Попов Н.П., Лисий В.А. Перспективный тип золоторудных месторождений Сибири // *Разведка и охрана недр*. 1974. № 7. С. 4–9.
- Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. Иркутск: ИГХ СО РАН, 1994.
- Прокофьев В.Ю. Типы гидротермальных рудообразующих систем (по данным исследования флюидных включений) // *Геология руд. месторождений*. 1998. Т. 40. № 6. С. 514–528.
- Развозжаева Э.А. Метод извлечения нерастворимого органического вещества из метаморфических пород докембрия // *Литология и полез. ископаемые*. 1978. Т. 6. С. 144–145.
- Развозжаева Э.А. Метод фракционирования нерастворимого органического вещества осадочно-метаморфических пород // *Литология и полез. ископаемые*. 1983. Т. 3. С. 133–135.
- Развозжаева Э.А., Петров Б.В., Тюкавкина Н.А. Сложные эфиры карбоновых кислот в метаморфических породах Патомского нагорья // *Геохимия*. 1973. № 5. С. 1229–1231.
- Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Вилор Н.В. и др. Тонкодисперсное золото и углерод в рудах Сухого Лога // *Геохимия*. 1999. Т. 40. № 9. С. 1324–1330.
- Савельева Н.И., Прокофьев В.Ю., Долгоносков А.М. и др. Использование метода ионной хроматографии при изучении анионного состава растворов флюидных включений // *Геохимия*. 1988. № 3. С. 401–408.
- Vodnar R.J., Vityk M.O. Interpretation of microthermometric data for H₂O–NaCl fluid inclusions // *Fluid inclusions in minerals: methods and applications*. Pontignano-Siena, 1994. P. 117–130.
- Varshal J.M., Velykhanova T.K., Korochantsev A.V. et al. On the mechanism of platinum group element accumulation in carbonaceous rocks // 8 th International Platinum Symposium: Abstracts. Johannesburg, 1998. P. 415–417.