

УДК 553.41:550.42(571.65)

ЗОЛОТО, ПЛАТИНА И ПАЛЛАДИЙ В РУДАХ НАТАЛКИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ВЕРХНЕ-КОЛЫМСКИЙ РЕГИОН)

© 2003 г. Л. П. Плюснина, член-корреспондент РАН А. И. Ханчук, член-корреспондент РАН В. И. Гончаров, В. А. Сидоров, Н. А. Горячев, Т. В. Кузьмина, Г. Г. Лихойдов

Поступило 27.03.2003 г.

Наталкинское месторождение расположено в 400 км к северо-западу от Магадана в складчатых структурах Аян-Юряхского антиклинория, сложенного песчанистыми аргиллитами, диамиктитами, песчаниками, алевролитами верхнепермского возраста [1, 2]. Оруденение представлено серией сближенных жильно-прожилковых зон в породах преимущественно атканской и омчакской свит. Вмещающие рудные зоны породы окварцованы, серицитизированы и сульфидизированы (вкрапленность пирита и арсенопирита). Платина и палладий установлены во всех золото-рудных телах, но максимальное их содержание характерно для интенсивно сульфидизированных жильно-прожилковых блоков пород и кварц-сульфидных метасоматитов. На удалении от них содержание ЭПГ ниже предела чувствительности анализа (10^{-6} мас.%). Рудные тела прослежены почти на 5 км по простиранию и на 1200 м по падению. Ширина пучка рудных зон варьирует от 100 до 600 м. Сейчас месторождение отработано на глубину немногим более 200 м.

Целью данного исследования служит изучение распределения золота, платины и палладия в рудах месторождения в зависимости от содержания в них углеродистого вещества (УВ) и сульфидных минералов. Эта тема актуальна прежде всего потому, что до сих пор не удалось обнаружить здесь минералы-концентраторы ЭПГ несмотря на повышенное их содержание в рудах [3].

Изучены метасоматиты по диамиктитам из рудных зон 3/62 и 30 на горизонте 600 м. Пробы 1111 и 1113 взяты из апофизы рудной зоны 3(62)

(рис. 1). Эта зона представляет собой пояс сближенных субпараллельных и пересекающихся прожилков с текстурой суббрекчиевого типа. Арсенопирит-кварцевые прожилки нередко включают видимое золото. Вмещающие породы представлены диамиктитами, песчаниками и алевролитами с тонковкрапленным арсенопиритом (до 3%), доля которого растет по мере приближения к прожилкам. Пробы 1376 и 1377 отобраны на 59-м и 62-м метрах от края рудной зоны 30. Это сильно измененные диамиктиты, рассеченные арсенопирит-кварцевыми прожилками небольшой мощности (0.5–1 см). Вкрапленность арсенопирита в прожилках составляет 3–4 и достигает 5 об.% во вмещающих диамиктитах. Кластическая часть диамиктитов (30–40 об.%) представлена несортированными, окатанными обломками преимущественно изверженных пород сечением от 0.2–0.5 до 7–10 см. Химический состав отобранных проб отличается высоким содержанием SiO_2 при крайне низком Ca, Mg, Fe, что позволяет отнести породы к типу кварцевых метасоматитов (табл. 1, 2). Содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в изученных пробах меняется (мас.%) от 0.042 в дайке спессартитов до 3.95 в мелкообломочных диамиктитах на удалении от рудных зон. Анализ ИК-спектров аморфного углерода из диамиктитов обнаружил ароматические и алифатические углеводороды с явным преобладанием первых.

Для выявления связи благородных металлов с УВ и сульфидизацией установлено содержание Au, Pt и Pd в гомогенизированных пробах из рудных метасоматитов, выделенном из них УВ, сульфидном концентрате и в хвостах гравитационно-флотационного обогащения этих проб после отбора сульфидных минералов. Растворимая фракция УВ экстрагирована спиртобензольной смесью на аппарате “Сосклет” [4, 5]. Содержание растворимой фракции УВ, значительную часть которой составляют масла, оказалось низким – от 0.03 до 0.08 мас.% (пр. 1113 и 1377). На ИК-спектрах (FTIR “Vector 22”) растворимой фракции присутствуют слабо разрешенные полосы поглощения алифатических (1710 см^{-1}), карбонильных

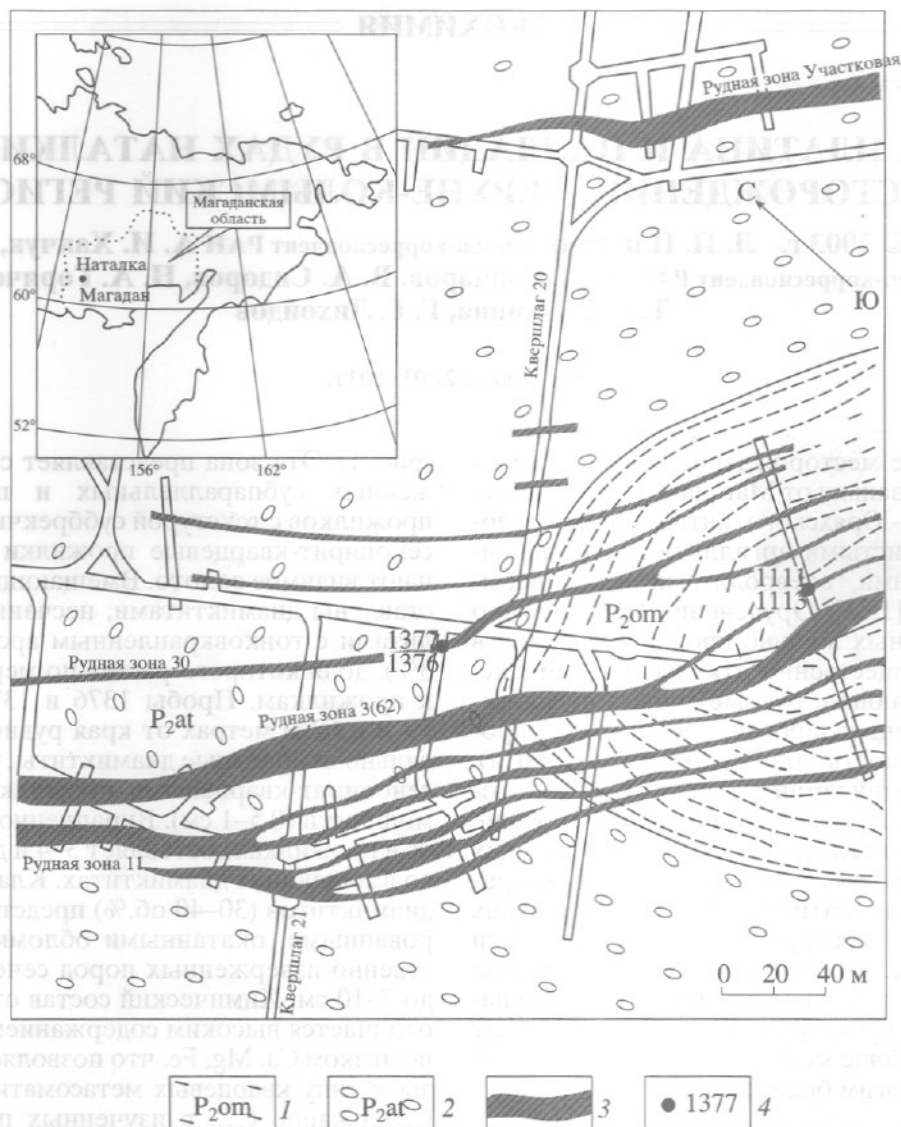


Рис. 1. Геологическая схема горизонта 600 м месторождения Наталка. 1 – Омчакская свита: аргиллиты, алевролиты с прослоями песчаников; 2 – Атанская свита: диамиктиты, метасоматиты; 3 – рудные зоны и их названия; 4 – места отбора и номера проб.

(1253 см^{-1}) и карбоксильных (1049 см^{-1}) групп. Максимальная интенсивность характеризует полосы поглощения ароматических соединений (904, 800 см^{-1}) и, кроме того, хорошее разрешение отличает полосы 477 см^{-1} валентных колебаний S–S и S=O.

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной ионной плазмой на приборе "Плазмоквант-110" в растворимой фракции УВ пробы 1377 установлено 0.5 и 3.5 г/т соответственно Pt и Au. В пробе 1113 при чувствительности метода 10^{-6} мас.% Au и ЭПГ не обнаружены.

Нерастворимое УВ выделено автоклавным разложением проб в концентрированной HF при 180–200°C за 48–72 ч. Увеличение времени до 72 ч обусловлено необходимостью более полного

извлечения $C_{орг}$ при его низком содержании в пробах. Продукты разложения включали легкую фракцию всплывшего УВ черного цвета, раствор и осадок на дне стакана. Осадок состоял преимущественно из сероуглеродных соединений и примеси закалочного аморфного кремнезема. В ИК-спектрах осадка преобладали полосы поглощения связи C–S (648, 617 и 542 см^{-1}). УВ представлено полосами слабого разрешения ароматических соединений со всеми типами замещений (1669, 1638, 892, 728 см^{-1}). Связи C–S отмечены и на ИК-спектрах исходных углеродистых алевролитов. Следует отметить, что сульфогруппы имеют вакансии отрицательных зарядов и легко присоединяют металлы и другие функциональные группы [6].

Таблица 1. Химический состав проб, мас. %

№ пробы	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	П.п.п.	Сумма	C _{орг}
1111	69.36	0.47	11.16	3.98	0.04	1.08	1.01	4.00	3.23	0.07	5.61	100.01	0.088
1113	70.89	0.5	11.54	4.14	0.06	1.26	1.41	4.38	2.47	0.08	3.27	100.00	0.287
1376	65.66	0.83	13.71	4.88	0.10	1.55	1.73	4.40	3.44	0.12	3.59	100.01	0.2
1377	64.89	0.77	13.38	3.97	0.10	1.54	2.43	3.80	2.84	0.11	6.19	100.02	0.323

Примечание. Рентгенофлуоресцентный анализ на СРМ-26, аналитик В.И. Мануилова. Определение C_{орг} выполнено по стандартной методике на экспресс-анализаторе АН-7529, аналитик Е.С. Саныко, СВКНИИ ДВО РАН.

Таблица 2. Элементы-примеси в пробах, г/т

№ пробы	Pb	Cr	As	W	Mo	Sn	Cu	Ag	Zn	Ni	Co
1111	45.0	9.8	8696.0	2.5	0.45	1.7	13.00	1.40	21.0	7.30	7.70
1113	13.0	10.0	8292.0	2.5	0.57	2.0	12.00	0.57	27.0	12.0	10.0
1376	3.9	6.2	1684.0	1.4	0.21	1.2	8.70	0.11	23.0	3.90	8.40
1377	5.7	11.0	589.0	4.0	0.38	1.5	8.90	0.13	37.0	5.90	13.0

Примечание. Атомно-эмиссионный анализ методом ЭКСА, аналитик Т.П. Козырева, СВКНИИ ДВО РАН.

Концентрация металлов в легкой, тяжелой фракциях УВ и отфильтрованном растворе представлена в табл. 3. Результаты свидетельствуют о постоянном, достаточно высоком содержании Au во всех пробах УВ и в растворе. Платина отмечена только в двух пробах осадка и раствора, полученных из сульфидизированного алевролита, что отражает ее структурную связь с серой. Палладий в количестве до 2.9 г/т присутствует в легкой фракции УВ. Следует заметить, что содержание Au и Pd в растворе намного ниже, чем в легкой фракции УВ.

Содержание благородных металлов в рудных метасоматитах установлено методом ICP-AES (табл. 4). Максимальные содержания Au и Pt отмечены в сульфидах, минимальные в хвостах обогащения и промежуточные в породе. Анализ результатов позволяет сделать вывод о четкой зависимости между содержаниями золота и УВ. В нерастворимой фракции УВ из вмещающих алевролитов и рудных метасоматитов установлено повышенное содержание Au в сравнении с фоном (0.03 г/т по [3]). Максимальная концентрация Au в УВ из вмещающих пород (проба 1-16) соответствует сорбционной емкости асфальтенов, установленной при 200°C и 1 кбар экспериментально [5], но значительно уступает содержанию Au в сульфидах. Если учесть, что при метасоматозе происходит вынос УВ, разрушение металлоорганических соединений с переходом Au в самородное состояние и дополнительный привнос золота глубинными растворами, то ураганные содержания Au (до 8 кг/т в отдельных пробах сульфидного концентрата) находят удовлетворительное объяснение.

Палладий, подобно золоту, присутствует главным образом в легкой фракции УВ (табл. 3). В матриксе диамиктитов содержание его варьирует (табл. 4), что предполагает два источника Pd и Au: осадочно-хемогенный за счет биологической активности в бассейнах и флюидно-магматогенный в связи с сульфидизацией и окварцеванием. Распределение Pt отличается от описанного для Au и Pd прежде всего явной приуроченностью Pt к кварц-сульфидным рудам с низким и спорадическим содержанием УВ. Низкая платиноносность УВ не связана с потерями при термической и кислотной обработке проб, поскольку Au и Pd анализировались в одних и тех же растворах, а потери Au, Pd и Pt в ходе кислотно-термического разложения проб близки по данным [7]. Более низкое содержание Pt по сравнению с Pd в рудах месторождения можно объяснить обычным преобладанием в природных системах Pd над Pt. В таком же соотношении они, по-видимому, мигрируют в составе флюидов или гидротермальных растворов, переотлагаясь на геохимических барьерах. Таким образом, очевидно, что основная масса Pt в рудах привнесена. С учетом низких содержаний C_{орг} в рудах и Pt в УВ переотложение существенных ее количеств из осадочных пород в сульфидные руды гипотетично. Вместе с тем ремобилизация Au и Pd из вмещающих пород гидротермальными растворами вполне возможна.

Тем не менее влияние углерода на отложение благородных металлов из гидротермальных растворов в условиях околорудного метасоматоза и регионального метаморфизма терригенных осадков несомненно. Оно связано с формированием восстановительного режима в рудообразующей

Таблица 3. Благородные металлы (г/т) в УВ и растворе, экстрагированных из алевролитов (1-16) и рудных метасоматитов (1113, 1377)

№ пробы	Масса, г	Фракции	Au	Pt	Pd	Условия опыта	
						t, °C	τ, ч
1-16	1.315	л	1.83	–	Н.а.	180	4
		о	0.50	–	»		
		р	0.19	–	»		
1-16	1.84	о	0.32	0.35	»	200	24
		р	0.17	0.05	»		
1-16	1.11	л	3.79	–	»	200	48
		о	1.23	0.80	»		
1113	1.451	р	0.19	1.16	»	200	72
		л	17.60	–	2.89		
		о	–	–	–		
1113	1.59	р	–	–	0.03	180	72
		л	44.66	–	0.73		
		о	17.00	–	–		
1377	1.66	р	0.35	–	–	180	72
		л	425.32	–	–		
		о	1573.4	–	–		
1377	1.73	р	0.50	–	0.04	180	70
		л	2695.9	–	2.735		
		о	1357.8	–	–		
1377	1.73	р	0.173	–	–	180	70
		л	2695.9	–	2.735		
		о	1357.8	–	–		

Примечание. Анализы выполнены методом ICP-AES в ДВГИ ДВО РАН, аналитики В.И. Киселев, Т.В. Кузьмина; л – легкая фракция, о – осадок, р – раствор, н.а. – не анализировался, прочерк – не обнаружен.

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

№ пробы	Au	Pt	Pd	Состав пробы
1111а	29	0.28	1.40	Метасоматиты по диамиктитам
1111б	4300	0.85	<0.1	Сульфидный концентрат
1111	17	0.47	1.19	Хвосты
1113а	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	То же
1-16*	0.38	Н.а.	0.66	Углеродсодержащий метасоматит по алевролитам
1-18*	0.02	2.5	0.33	Углеродсодержащий тектонит

Примечание. 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). Звездочкой отмечено – нейтронно-активационный анализ с пробирным концентрированием (Ташкент, ИЯФ АН РУз). Н.а. – не анализировалась.

системе путем взаимодействия растворов с углеродсодержащими породами. На стадии инверсии окислительного флюидного режима гидротерм на восстановительный происходит отложение самородных элементов [8]. Термодинамический расчет взаимодействия компонентов с помощью программного комплекса "Селектор-С" [9] в системе $H_2O-NaCl-UV$ с пирит-пирротин-магнетитовым буфером показал, что $C_{орг}$ определяет редокс-потенциал системы на уровне $lg f_{O_2} = -40$ (при $250^\circ C$) даже при содержании ниже 0.01 мас. % [10]. Подобная восстановительная среда гидросульфидов подавляет активность хлоридных комплексов и благоприятствует осаждению металлов из гидротермального раствора. Ранее на основании эксперимента был предложен механизм осаждения Pt из растворов в виде куперита (PtS): $Pt(OH)_2 + xH_2S^\circ + yHS^- = (PtS \cdot xH_2S \cdot yHS^-)^- \cdot H_2O + 0.5O_2 = xH_2S + yHS^- + PtS \downarrow$ [11]. Эта схема реализуется благодаря способности Pt формировать смешанные метастабильные комплексы, которые затем разлагаются с осаждением куперита. Сложный сульфидно-хлоридный состав водных растворов может способствовать появлению в определенных условиях комплексных Pt-содержащих соединений, координационная сфера которых включает несколько различных лигандов. В присутствии мышьяка в системе могут появляться и выпадать в осадок такие фазы, как арсениды и сульфоарсениды Pt, растворимость которых еще ниже, чем у куперита [12]. Это особенно важно для Наталкинского месторождения, где доминантная роль мышьяка как "проводника" золота в системе подчеркивается золотосодержащим арсенопиритом – наиболее распространенным сульфидом рудных зон. Способность Pt к смешанному комплексообразованию может быть причиной ее вхождения в состав различных сульфидных минералов. Неравномерное распределение ЭПГ, установленное в рудах Наталки, можно рассматривать как свидетельство дискретного поступления растворов с Pt и Pd к местам разгрузки. Наиболее вероятными концентраторами ЭПГ могут служить широко распространенные сульфиды железа и мышьяка (пирит, арсенопирит), а также сульфоарсениды никеля и кобальта, встречающиеся в рудах [2].

Таким образом, установлен различный характер связи золота, палладия и платины с UV. Участие UV в концентрировании этих элементов подтверждается только для золота и палладия. Полу-

ченные результаты позволяют заключить, что промышленная концентрация благородных металлов на месторождении Наталка обусловлена метасоматической проработкой и сульфидизацией углеродсодержащих пород.

Угlistое вещество этих пород из-за низкого содержания Pt не могло быть основным ее источником в рудопродуктивных породах. В то же время оно способствовало генерации геохимических барьеров, на которых циркулирующие растворы осаждали Au, Pt и Pd в самородном виде или в составе сульфидов и сульфоарсенидов. Конкретные минералы-концентраторы ЭПГ на Наталкинском месторождении пока не установлены, но можно говорить о типах (простые вещества) и классах (сульфиды, арсениды) минеральных видов, на которые следует обратить особое внимание.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта ДВО-СО РАН "Золото Сибири и Дальнего Востока".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гончаров В.И., Приставко В.А., Сидоров В.А., Ворошин С.В. // ДАН. 1997. Т. 355. № 6. С. 801–804.
2. Гончаров В.И., Ворошин С.В., Сидоров В.А. Наталкинское золоторудное месторождение. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2002. 250 с.
3. Сидоров В.А., Ворошин С.В., Приставко В.А., Санько Е.С. В кн: Платина России. М.: Геоинформмарк, 1999. Т. 4. С. 280–286.
4. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В. // Геохимия. 1999. № 5. С. 506–515.
5. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Некрасов И.Я. // ДАН. 2000. Т. 374. № 4. С. 529–531.
6. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии. Т. 2. М.: Хим. лит., 1958. 767 с.
7. Mit'kin V.N., Galizky A., Korda T. // Geostand. Newsletter. 2000. V. 24. № 2. P. 227–240.
8. Летников Ф.А., Савельева В.Б., Аникина Ю.В. // ДАН. 1996. Т. 347. № 6. С. 795–798.
9. Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А. и др. // Геология и геофизика. 1995. Т. 36. С. 3–21.
10. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Щека Ж.А., Авченко О.В. В кн.: Платина России. М., Геоинформмарк. 1999. Т. 4. С. 233–237.
11. Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Некрасов И.Я. // ДАН. 2000. Т. 370. № 1. С. 99–101.
12. Некрасов И.Я., Ленников А.М., Октябрьский Р.А. и др. Петрология и платиноносность кольцевых щелочно-ультраосновных комплексов. М.: Наука, 1994. 375 с.