

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В РУДАХ И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОДАХ ВОРОНЦОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

О. Б. Азовскова, М. Ю. Ровнушкин, О. В. Корякова*, М. Ю. Янченко**

Золоторудные месторождения золотосульфидной формации в терригенно-карбонатных толщах традиционно отличает, в числе прочих признаков, наличие углеродистого вещества в составе руд и вмещающих пород, а также концентрация его в зонах тектонических дислокаций. Одним из наиболее известных примеров таких месторождений являются объекты “невадийского” или “карлинского” типа в США (Карлин, Голд Кворри, Рельефный Каньон и др.), содержащие в составе руд углеродистый материал [16]. **Повышенные концентрации органического вещества (ОВ), приуроченные к брекчированным рудам и тектоническим зонам [15], установлены также на ряде подобных объектов на территории Китая (табл. 1).**

В большинстве исследований, посвященных месторождениям этого типа, углеродистое вещество (УВ) указывается в качестве одного из компонентов руд и обращается внимание на его вероятную взаимосвязь с золотым оруденением. В то же время, почти нигде не установлено четких параметров такой связи и количественных взаимоотношений рудных компонентов с концентрациями органического углерода. Во многих случаях остается открытым и вопрос об источнике углерода (первично-осадочный, эндогенный, микстогенетический, миграционные формы и др.) и формах и характере участия ОВ в рудно-метасоматических процессах. Тем не менее, результаты многочисленных полевых исследований и экспериментальные данные свидетельствуют об активной роли органики в переносе и концентрации рудных компонентов и о значительном влиянии даже небольших ее количеств на физико-химические параметры системы [5–8 и др.].

На месторождении Карлин значительная часть золота в неокисленных рудах представлено либо в виде тонких пленок на пирите, либо спорадически развито на поверхностях аморфного углеродистого материала или ассоциирует с органически-

ми кислотами в виде золотоорганических соединений [16]. **Имеются предположения, что высокие содержания золота в рудах обусловлены сочетанием двух факторов – большой сорбционной емкостью первично-осадочного ОВ и активностью миграционных форм золотосодержащих битумоидов [9].** Эти предположения, в целом, согласуются с данными Э.А. Развозжаевой [10], согласно которым золото может присутствовать в различной форме, как в битумной фракции, так и в составе керогена (нерастворимой фракции). При этом битумоиды в составе флюидов могут быть транспортерами высокодисперсного восстановленного золота и химически связанного золота, выделяющегося в элементной форме при смене РТ-условий, а нерастворимый углеродистый компонент может служить сорбционным барьером для рудоносных флюидов в процессе рудообразования.

На Урале исследованиями последних лет установлены проявления углеродистого метасоматоза и углеродизации в зонах крупных долгоживущих разломных структур, выявлена связь этих процессов с золотым оруденением [1–4]. В частности, на рудопроявлении Водораздельное (Мраморская зона смятия) наблюдается ассоциация весьма тонкого самородного золота и **Au-Ag-теллуридов с пунгитоподобным углеродистым веществом, твердыми битумами и битумоидами, связанными с разными этапами активности глубинной тектонической зоны и с разными стадиями рудного процесса [1, 4].**

Все вышеизложенное определяет актуальность исследований органического вещества в пределах Воронцовского месторождения, определение его вещественного состава на разных уровнях, выявление возможных закономерностей распространения ОВ, особенностей его участия в рудно-метасоматических процессах и так далее.

Анализ данных разведки Воронцовского золоторудного месторождения и полевые наблюдения

Таблица 1. Содержание углеродистого вещества в рудах некоторых месторождений “карлинского” типа

объекты	C _{орг} , %	Характеристика руд
Yata, Banqi, Jinyia, КНР Карлин, США	до 0.11 0.5–1.2 от 0.4 до 6%	брекчированные руды сульфидные руды (пирит-арсенипиритовые) неокисленные карбонатные неокисленные руды тонкопластинчатые “нормальные” неокисленные пластинчатые руды
Lannigou, КНР	0.5–0.6 1–2%	РТ № 1, зона брекчирования

* ИОС УрО РАН, **ИХТТ УрО РАН

в контуре обрабатываемого карьера показали, что оруденение (в том числе и наиболее богатые брекчированные руды) в пределах объекта контролируются субмеридиональной зоной сближенных тектонических нарушений. Материал для исследований был отобран в различных точках карьера и из керн на разведочных скважинах, преимущественно в пределах контуров рудных тел, условно разделенных на северный и южный блоки. Опробовались различные типы пород, которые в обобщенном виде могут быть разделены на две группы – известняковые брекчии и вулканогенно-осадочные породы, в различной степени метасоматически измененные. Следует отметить, что в большинстве случаев присутствие ОВ в породах визуально не отмечалось, тем не менее, из всех исследованных проб были экстрагированы растворимые битумы.

Кроме обычных петрографических и петрохимических исследований были использованы следующие методы:

1. Термоаналитические исследования проводились на дериватографе Diamond TG/DTA (Perkin Elmer). Погрешность при определении изменения массы $\pm 0.1\%$; погрешность при определении температуры пиков на ДТА $\pm 0.3^\circ\text{C}$. При количественных расчетах использовались эталонные кривые по литературным данным.

2. Рентгеноструктурные исследования проводились на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3 и XRD-7000 (Shimadzu) в фильтрованном медном излучении в области углов Вульфа-Брэггов $3-70^\circ$, скорость съемки $1^\circ/\text{мин}$.

3. Определение содержания органического углерода (Сорг) и экстракция битумоидов с помощью камеры Сокслета проведена в лаборатории ВИМС (аналитик Н.Н. Гусева).

4. Состав выделенных битумоидов изучался посредством ИК-спектроскопии на спектрометре "Nikolet 6700" фирмы "Thermo electron corporation" с приставкой МНПВО (аналитик О.В. Корякова, ИОС УрО РАН).

Результаты проведенных исследований существенно дополняют известные ранее данные об особенностях типов руд и вмещающих пород месторождения [11, 12] и позволяют привести обобщенные характеристики по цементу рудных брекчий и измененным вулканогенно-осадочным породам.

Цемент известковых брекчий. Структура цемента брекчированных руд микрозернистая, неравномерозернистая, минеральные фазы макроскопически (а часто – и микроскопически) не идентифицируются; обломочный материал в брекчиях имеет размер от первых миллиметров до сантиметра и более в поперечнике и представлен мелко-микрозернистым известняком белого и серого цвета. Текстура цемента брекчий часто имеет выраженную слоистость, причем наблюдается чередование слоев с обильной сульфидной минерализаци-

ей со слоями, сложенными преимущественно карбонатным материалом. Органическое вещество в брекчиях тонкодисперсное, часто образует неправильной формы сгустки до 0.3 мм в поперечнике.

По данным рентгенофазового и термического анализа, цемент брекчий характеризуется сложнопеременным составом: наибольшее развитие здесь получили карбонаты – кальцит и доломит, суммарное количество которых варьирует от 5 до 80%. Количество сульфидов в цементе также весьма изменчиво – от первых процентов до 30%; они представлены преимущественно пиритом и арсенопиритом, реже – халькопиритом. Кварц в количестве около 10% установлен только в двух пробах, это объясняется тем, что интенсивно джаспероидизированные разности в исследуемую выборку не попали. В отдельных пробах отмечено присутствие хлорита и каолина – до 10%, серпентина – 5%, а также слюды и гидрослюды. Органическое вещество составляет в материале цемента от 0.1 до 1 вес. %. Цвет цемента, как правило, серый и темно-серый, реже – светло-серый, встречаются буроватые и грязно-вишневые разности.

Вулканогенно-осадочные образования, из которых были выделены битумоиды, представлены туфоалевролитами, туфоаргиллитами светло- и темно-серого с оттенками, грязно-зеленого, до черного цвета, в большинстве своем имеющими слабо-выраженную тонкополосчатую текстуру и массивную, тонко-микрозернистую структуру. Минеральные фазы, как правило, плохо идентифицируются микроскопически из-за малых размеров зерен. Данные термического и рентгеноструктурного анализа позволяют говорить о преобладании в составе этих пород карбоната (кальцита – до 20%), гидрослюды (до 20, в одном случае – 35%), слюды – до 35%, пирита и арсенопирита – от первых процентов до 20%, хлорита – до 10%. Меньшее распространение (до 5%) имеют кварц и пироксен. Особое место в ряде случаев в составе таких пород занимают полевые шпаты – суммарное количество КПШ и плагиоклазов может иногда достигать 50%, что связано с проявлением калишпатового метасоматоза в южной части карьера [13]. Достаточно широко выражены и процессы вторичной карбонатизации, в основном - по микротрещинкам в массе породы, дающие часто эффект некоторого "осветления" ее. Сульфидизация проявлена в виде шпироподобных скоплений ультрамелких индивидов пирита, реже – арсенопирита и халькопирита, тонкорасеянной мелкой минерализации по массе породы и выделений сульфидов по многочисленным микротрещинкам. Общее содержание органического вещества не превышало здесь 0.3 вес. %.

Проведенные исследования показали, что рассеянное органическое вещество (РОВ) содержится не только в брекчированных известняках и рудных брекчиях, как считалось ранее, но и в

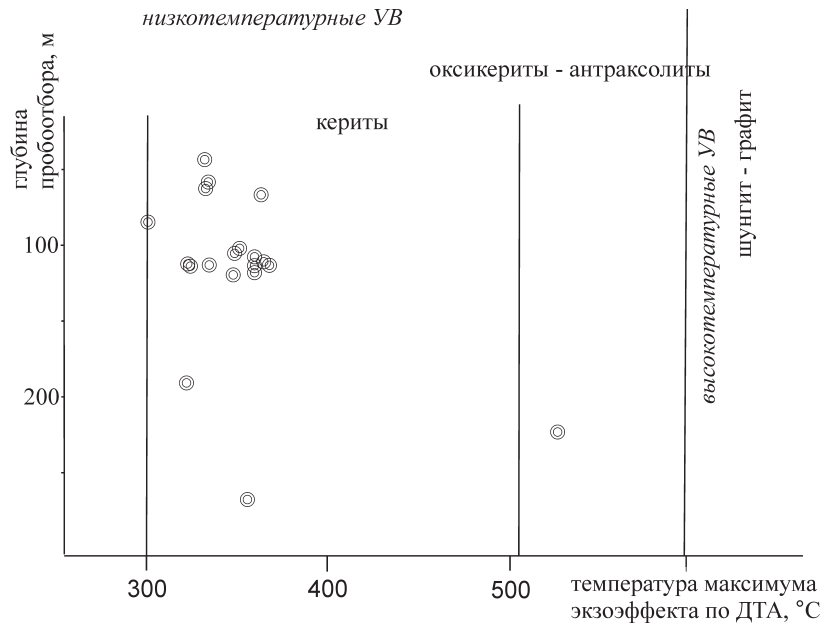


Рис. 1. Диаграмма распределения типов УВ по данным термического анализа.

фашии метаморфизма	Температура начального выгорания ОВ, °С							Характеристика углистого в-ва (Паняк, 1973)	Стадия преобразования ОВ [11]
	200	300	400	500	600	700	900		
региональный эпигенез	руды Воронцовского м-я							углистое вещество	каменноугольная
зеленосланцевая	По Ивановой, 1974							углистое вещество (графитоид, шунгит) + скрытокр. графит; до 0.001 мм	шунгитовая графитовая
эпидот-амфиболитовая	По Паняку, 1973							скрытокр. и мелкочешуйчатый графит; 0.001–0.1мм	графитовая
амфиболитовая								среднечешуйчатый графит; 0.1–1.0мм	графитовая
гранулитовая								крупночешуйчатый графит, более 1 мм	графитовая

Рис. 2. Соотношение уровней регионального метаморфизма со стадиями преобразования РОВ пород (по данным [В.П. Ивановой, 1974, С.Г. Паняка, 1973, 11]).

вулканогенно-осадочных породах и в метасоматитах различной степени преобразования. Результаты проводимых работ (термический анализ, минералогические исследования) и данные прошлых лет [11, 12] свидетельствуют об отсутствии в составе РОВ на Воронцовском месторождении фаз свободного углерода (графит, углистое вещество), не обнаружено также и твердых битумов антракосолитового и керитового ряда. По данным термического анализа органическое вещество во всех пробах относится к одному типу и соответству-

ет низшим-средним керитам (рис. 1), а степень его изменения (метаморфизованности) сопоставима с фацией регионального эпигенеза (рис. 2), то есть практически не выражена (это показывают температуры начала выгорания ~200°C). Следует напомнить, что кериты занимают крайнюю “низкую” позицию по степени упорядоченности структуры в общем ряду РОВ пород: керит-оксикерит-антракосолит-шунгит-графит [8].

Общее содержание $C_{орг}$ в проанализированных пробах не превышает 1 вес. % (табл. 2), а количе-

ство экстрагированных растворимых битумов варьирует от 23 мг/кг до 132 мг/кг. Следует отметить, что разброс значений не зависит ни от состава вмещающих пород, ни от расположения проб на площади.

Результаты ИК-спектроскопии отражают вещественный состав растворимых битумов и показаны на диаграммах (рис. 3–6). Интенсивность полос соответствует относительным содержаниям тех или иных характерных групп в каждой пробе.

О присутствии ($-C-H$)-связей, принадлежащих алифатическим углеводородам, свидетельствуют интенсивные полосы в области $2800-3000\text{ см}^{-1}$ и слабые в области $1300-1500\text{ см}^{-1}$. Простые связи ($-C-O$), отмеченные полосами в области $1000-1300\text{ см}^{-1}$, могут относиться к спиртам и сложным эфирам. Наличие ($-OH$)-группы отражается широкой полосой поглощения с максимумом $3330-3340\text{ см}^{-1}$; она входит в состав карбоксильных групп и вероятно свидетельствует о присутствии высших органических кислот. Группа ($>C=O$) может быть связана с карбоксильными и карбонильными группировками, входит в состав кетонов, карбоновых кислот (совместно с группой $-OH$) и сложноэфирных соединений (совместно с группой $-C-O$). В целом же наличие кислородсодержащих комплексов свидетельствует о различной степени окисленности ОВ. Слабой степени соответствует появление спиртов (группа $-C-O$ или $C-O-H$), умеренной – присутствие кетонов (группа $>C=O$), для средней степени окисленности характерны сложные эфиры (группы $>C=O + -C-O$ в сопоставимых количествах) и для высокой степени – карбоновые кислоты (группы $>C=O + -OH$).

Появление аминогруппы ($-NH_3$) отвечает максимально восстановительным условиям. Можно предположить, что в нашем случае (рис. 4; проба Вр-10-4) этому предшествовали хорошо проявленные окислительные условия, о чем свидетельствуют сопоставимые с аминогруппой содержания групп ($>C=O$) и ($-C-O$), скорее всего связанные со сложными эфирами.

Из приведенных графиков (рис. 3–6) видно, что во всех пробах преобладают углеводороды алифатического ряда, а вариации в составе битумоидов определяются, в основном, присутствием различных кислородсодержащих комплексов. Примечательно, что эти различия практически не зависят от типа вмещающих пород и в то же время имеют выраженную пространственную корреляцию. Для проб из северной части месторождения характерна значительно меньшая степень окисленности ОВ – от слабой и умеренной до средней (пробы Вор-4-1, -4-1-1 и -4-4 предположительно содержат сложноэфирные соединения). В южной части месторождения при общем преобладании углеводородов хорошо выражены окисленные формы, которые могут быть представлены не только сложными эфирами,

Таблица 2. Содержания органического углерода в породах Воронцовского месторождения, %вес

Источник	$C_{\text{орг}}$		Аналитика
	цемент карб. брекчий	вулк-осад.	
[12]	0.18–0.99 (n = 7)	–	ВУХИН
Наши данные	до 1.0 (n = 24)	до 0.3 (n = 3)	ВИМС, ИГГ УрО РАН

но и карбоновыми кислотами. Следует отметить, что пробы, содержащие группу ($-OH$), характерную для этих кислот расположены в одной зоне в экзо- и эндоконтакте рудных карбонатных брекчий.

Анализ приведенных данных позволяет сделать некоторые предварительные выводы. Установлено, что содержание органического вещества в рудах Воронцовского месторождения составляет 0.1–1%, что сопоставимо с аналогичными объектами “карлинского” типа в КНР и с рудами ме-

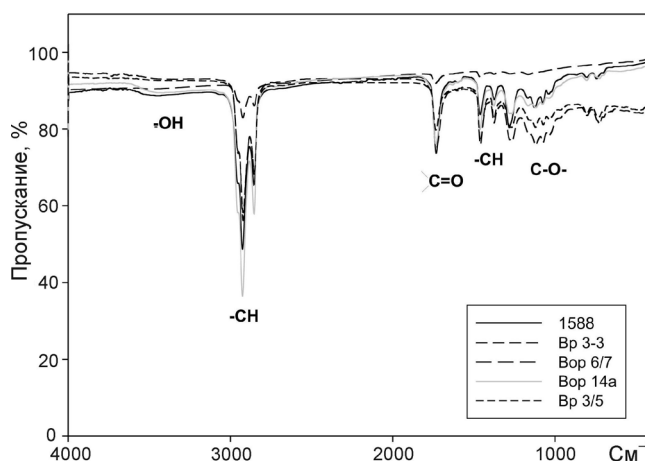


Рис. 3. Вещественный состав битумоидов из цемента-известняковых брекчий Воронцовского месторождения (по данным ИК-спектроскопии).

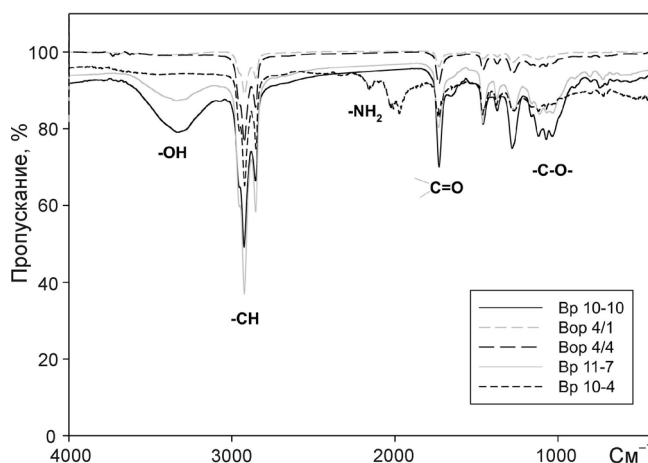


Рис. 4. Вещественный состав битумоидов из метасоматитов по вулканогенно-осадочным породам Воронцовского месторождения (по данным ИК-спектроскопии).

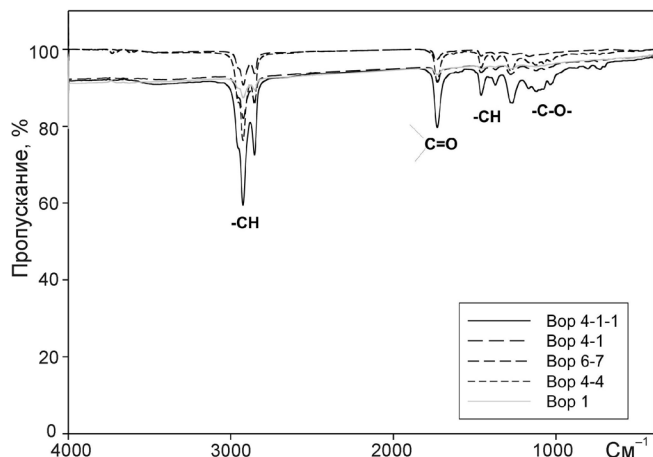


Рис. 5. Вещественный состав битумоидов, экстрагированных из различных пород в северной части месторождения (по данным ИК-спектроскопии).

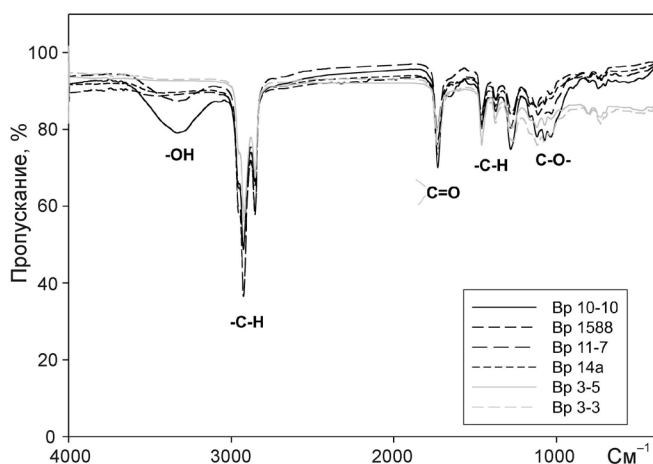


Рис. 6. Вещественный состав битумоидов, экстрагированных из различных пород в южной части месторождения (по данным ИК-спектроскопии).

сторождения Карлин. В отличие от последнего, ОВ на Воронцовском месторождении представлено исключительно битумами, которые могут быть отнесены к низшим-средним керитам, и которые практически не затронуты изменениями при рудогенезе и процессах регионального метаморфизма (не смотря на высокую “чувствительность” РОВ к их проявлению). Таким образом, ОВ Воронцовского месторождения не является первично-осадочным, захороненным “in situ”, а может быть отнесено к тем или иным миграционным формам, вероятно связанным с последними стадиями низкотемпературного рудно-метасоматического процесса.

Следует отметить и еще один аспект – это тяжелая обогатимость руд, в которых благородные металлы связаны с углеродистыми комплексами. Так, при извлечении золота по цианидной технологии из пород месторождения Карлин (США), где более 50% золота имеет такие связи, потери достигли 80% [14]. Поэтому учет углеродистой составля-

ющей в технологии извлечения золота геотехнологическими методами в ряде случаев будет явно не лишним. Содержание углерода в рудах может оказаться одним из критериев оконтуривания подобных рудных тел и важным параметром технико-экономического обоснования кондиций подобных месторождений.

Авторы выражают признательность И.В. Викентьеву за часть предоставленного каменного материала.

Исследования проведены по интеграционному проекту 09-И-5-2002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Азовскова О.Б.* Углеродистый метасоматоз, особенности золотого оруденения и самородные металлы Мраморской зоны смятия (Средний Урал) // Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2005. 28 с.
2. *Азовскова О.Б., Александров В.В., Галахова О.Л. и др.* Некоторые особенности низкотемпературных рудно-метасоматических процессов в зоне Серовско-Маукского разлома (Айвинско-Емехский блок) // Вестник Уральского отделения РМО №7. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2010. С. 5–10.
3. *Азовскова О.Б., Корякова О.В., Чердиченко Н.В. и др.* Новые данные по геохимии углеродистых комплексов и вещественному составу РОВ в западном обрамлении Сысертского блока // Петрогенез и рудообразование: мат-лы XIV Чтений памяти А.Н. Заварицкого. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2009. С. 135–138.
4. *Азовскова О.Б., Малюгин А.А., Александров В.В., Кузнецов В.Н.* Углеродистый метасоматоз и золотое оруденение зоны мезо-кайнозойской активизации на Среднем Урале // Актуальные проблемы рудообразования и металлогении: тез. докл. Междунар. совещ. Новосибирск: Гео, 2006. С. 12–14.
5. *Банникова Л.А.* Органическое вещество в гидротермальном рудообразовании. М.: Наука, 1990. 205 с.
6. *Буряк В.А.* Метаморфогенное рудообразование и проблемы рудного золота // Проблемы наук и их развитие. Иркутск: ИЗК СО АН СССР, 1975. С. 53–69.
7. *Буслаева Е.Ю., Новгородова М.И.* Элементоорганические соединения в проблеме миграции рудного вещества. М.: Наука, 1999. 152 с.
8. *Иванкин П.Ф., Назарова Н.И.* Проблема углеродистого метасоматоза и рассеянной металлоносности осадочно-метаморфических пород // Сов. геология. 1989. № 2. С. 90–100.
9. *Петров В.Г.* Золото и органическое вещество в осадочно-метаморфических толщах докембрия Енисейского кряжа // Минералогия и геохимия рудных месторождений Сибири / ред. Ю.Г. Щербаков, В.И. Сотников. Новосибирск: ИГГ СО АН СССР, 1977. С. 21–34.
10. *Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Таусон В.Л., Будяк А.Е.* Высокодисперсное золото в рассеянном углеродистом веществе осадочно-метаморфических

- формаций юга Сибирской платформы // Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований: мат-лы Всеросс. конф. Москва: ИГЕМ, 2010. С. 154–156
11. *Рахов Е.В.* Органическое вещество рудоносных брекчий Воронцовского золоторудного месторождения на Северном Урале // Ежегодник-1997. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1998. С. 67–68.
 12. *Рахов Е.В.* Рудоносные брекчии Воронцовского месторождения: их состав, генезис и роль в формировании золотого оруденения // Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1999. 24 с.
 13. *Ровнушкин М.Ю., Гуляева Т.Я., Галахова О.Л.* Проявление калишпатового метасоматоза в пределах Воронцовского золоторудного месторождения // Ежегодник-2009. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 157. 2010. С. 241–245.
 14. *Халин Ю.В.* Гумусовые кислоты как главные природные комплексообразующие вещества // UNIVERSITATES. Наука и просвещение. 2001. № 4.
 15. *Li Z., Peters S.G.* Comparative Geology and Geochemistry of Sedimentary-Rock hosted (Carlin-type) Gold deposits in the People's Republic of China and in Nevada. USA: USGS open file report 98-466. 1998.
 16. *Radtko, A.S.* Geology of the Carlin deposit, Nevada // U S Geol. Surv. Prof. Paper 1267, 1985. 124 p.