

Роль органического вещества в образовании месторождений золота (на примере черных сланцев)

Л. Я. Кизильштейн

ЛЕОНИД ЯКОВЛЕВИЧ КИЗИЛЬШТЕЙН — доктор геолого-минералогических наук, профессор Ростовского государственного университета, заслуженный деятель науки РФ. Область научных интересов: геохимия органического вещества пород земной коры, геология угольных месторождений, экологические проблемы энергетики.

*344090 Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, Ростовский государственный университет,
E-mail kiz@ipoc.rnd.runnet.ru*

Золоторудные месторождения в черносланцевых толщах имеют важное промышленное значение. Крупнейшими разрабатываемыми такими месторождениями являются Карлин (США), Витватерсранд (ЮАР), Мурунтау (Узбекистан), Кумтор (Киргизия) и многие др.

Занимаясь на протяжении многих лет геохимией ископаемого органического вещества и проблемой миграции и концентрирования металлов, автор видит свою задачу в том, чтобы собрать в данной работе, насколько это возможно, информацию о роли органического вещества в геохимии золота. Несмотря на то, что частные аспекты проблемы освещены в литературе, предпринимаемое обобщение может оказаться полезным, а некоторые новые подходы, например, использование концепции жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), позволяют подойти к проблеме с нетрадиционной точки зрения.

Остается добавить, что генетический аспект всегда был традиционным для отечественной геохимии в изучении месторождений полезных ископаемых, и в случае золота в черных сланцах он имеет явную практическую значимость.

Некоторые общие сведения о золоте в черных сланцах

Черными сланцами называются осадочные горные породы обычно темного цвета, обогащенные органическим веществом преимущественно водорослевого (планктогенного) происхождения. Они встречаются в отложениях возрастом от докембрия до мезозоя. В черных сланцах Au-руденение, как правило, сопровождается образованием разнообразных сульфидов металлов и приурочено к зонам магматизма и метаморфизма.

Месторождения металлов, в том числе золота, в геологическом понимании — это участок земной коры, где металлы концентрируются благодаря тем или иным природным процессам. Для того, чтобы подобное событие произошло, металл должен быть доставлен к месту формирования месторождения и осажден там. Проблемы переноса металлов и концентрирования, по существу, — центральные проблемы генезиса рудных месторождений. Без преувеличения можно сказать, что в отношении месторождений золота эти проблемы выглядят особенно трудными: вследствие ничтожной растворимости Au и его соединений в природных водных растворах и высокой плотности

золота перенос его представляется малоэффективным, возможным лишь в некоторых особых условиях.

Между тем, геологические данные свидетельствуют о том, что подобный перенос и концентрирование происходят даже в условиях сравнительно низких температур, причем есть предположения, что во многих случаях ведущим фактором этих процессов является органическое вещество земной коры.

По поводу механизма переноса (миграции) Au нет единства взглядов. Считается, что перенос золота возможен в виде ионов (сульфаты, галогениды), коллоидных растворов и комплексных соединений.

Кларк (среднее содержание) Au составляет в черных сланцах $7,6 \pm 3,9$ мг/т [1], горючих сланцах (кукерситах) 10 мг/т [2], нефтях 0,1–1,0 мг/т [3], почвах 0,5 г/т [4]. Содержание органического вещества (ОВ) в черных сланцах колеблется от десятых долей до 2–3%. Регионально повышенный уровень золотонности, связанный с рассеянным ОВ и сульфидами, — установленный факт для черных сланцев разного возраста [5]. Во многих случаях (но не всегда) наблюдается положительная корреляционная связь между Au и органическим углеродом ($C_{орг}$). Показано [6], что состав золотосодержащих черных сланцев разных регионов и возрастов близок между собой.

По мнению большинства исследователей ОВ черных сланцев имеет планктогенное происхождение, вместе с тем изучение микроскопическими и углехимическими методами показало, что в его составе присутствует вещество высших растений, которое в органической геохимии принято называть гумусовым [7].

Наличие сульфидов в черных сланцах свидетельствует о восстановительной среде осадконакопления, а состав пород — о глубоководных или прибрежноморских условиях формирования черных сланцев. Считается ([6] и другие работы), что источником Au в золоторудных месторождениях, залегающих в черносланцевых толщах, могут быть сами эти породы, где металл первоначально находился в рассеянном состоянии.

Участки с высоким содержанием золота представляют собой зоны с прожилково-вкрапленным распределением металла, не связанные явным образом с магматическими породами. Рудные концентрации Au приурочены к проницаемым трещиноватым зонам пород, благоприятным для перемещения флюидов, содержащих Au. Характерно отсутствие четких границ между рудными телами и вмещающими породами [5].

Роль ОВ в миграции и концентрировании золота в черных сланцах часто кажется неочевидной из-за того, что в самом органическом веществе содержание элементов бывает ниже, чем в окружающей минеральной массе. Однако в целом в породах, обогащенных ОВ, концентрация золота более высокая, чем в обедненных и тем более в вовсе не содержащих ОВ породах. Типичной является геохимическая ситуация, когда в золотоносных черносланцевых породах не обнаруживается прямой связи Au с ОВ: на одних и тех же месторождениях встречаются зоны, как обогащенные, так и обедненные ОВ по сравнению с зонами рудных концентраций [8].

В.А. Буряк [9] на большом геологическом материале по золотоносности черносланцевых (по его терминологии — углеродсодержащих) толщ установил, что содержание Au в черных сланцах, лишенных сульфидов, низкое, 1—5, редко 6—8 мг/т, в сульфидах этих пород содержание Au всегда выше, до 30—500 мг/т. Отмечено, что в сульфидах содержание Au возрастает в зонах вторичных преобразований с одновременным снижением концентраций во вмещающих породах. Эта тенденция усиливается с ростом давлений и температур (с усилением метаморфизма). Содержание Au в свободных и поровых водах, отжимаемых из этих пород (в экспериментах), при усилении метаморфизма возрастает. Это определенно указывает на вынос Au при метаморфизме, и в первую очередь Au, находящегося в ассоциации с органическим веществом (химически связанного или сорбированного). Наибольшее количество Au (40—70%) выносятся уже в условиях начального метаморфизма, вследствие чего месторождения Au в черносланцевых породах в основном приурочены к слабо метаморфизованным толщам [9]. Таким образом, Au (как и другие металлы — Pb, Zn, Cu, V) переходит при метаморфизме в водные флюиды, способные к дальнейшей миграции, а содержание металла в первичных черносланцевых породах соответственно снижается.

Считается [9], что основная масса золота первично сносятся с континента и накапливается в морском планктогенном ОВ. В дальнейшем при нарастающем метаморфизме вследствие окисления ОВ золото переходит в раствор и мигрирует вместе с ним в рудовмещающие породы. К аналогичным следствиям приводит идущий параллельно процесс разрушения золотоносных осадочных сульфидов. Образующиеся при этом растворы участвуют в процессах формирования вторичных сульфидов, обогащенных Au в тем большей степени, чем выше концентрация Au в водно-флюидной системе.

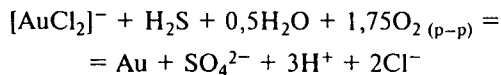
Источники золота в черносланцевых толщах

В различных физико-химических условиях золото ведет себя как типичный халькофильный, сидерофильный или биофильный элемент [10, 11]. Полагают, что Au мигрирует в природных средах благодаря способности образовывать комплексные соединения с ионами-аддентами, в роли которых чаще всего выступает Cl^- . Указывается на возможность растворения Au под действием кислорода в слабокислых хлорсодержащих растворах с образованием устойчивых хлоридных комплексов Au^{I} и Au^{III} [12].

В морской воде золото присутствует в коллоидной, ионной и металлокомплексной формах. Его содержание здесь составляет $4 \cdot 10^{-10}\%$ (0,004 мкг/л) [13, 14]. В

речных водах содержание Au составляет $2 \cdot 10^{-10}\%$ (0,002 мкг/л) [15].

По [5, 16—18] преобладающей формой Au в морских и поровых водах донных осадков является комплексный ион хлороурат $[\text{AuCl}_2]^-$. При взаимодействии этого иона с морскими водами, содержащими H_2S , последний разрушает его с выделением свободного Au в виде металлозоля, сорбируемого глинистым материалом и ОВ илов или флокулирующегося и оседающего на дно бассейна:



Ранее высказывалось мнение, что Au в морской воде находится в виде мельчайших взвешенных частичек металла (цитируется по [17]).

В морских водорослях концентрация Au составляет $0,01—0,012 \cdot 10^{-4}\%$ [19]. По данным [40] в морских организмах (без указания видов) в среднем содержится $0,01 \cdot 10^{-4}\%$ Au (в расчете на сухое вещество).

Н.Н. Ляликова и Л.Я. Мокеичева [21] показали, что способностью переводить в раствор Au обладают многие автотрофные и гетеротрофные бактерии. Так, сообщается, что при воздействии на золото наиболее активной культуры, выделенной из породы золоторудного месторождения, близкой к *Bacillus alvei*, в течение трех недель был получен раствор с содержанием Au 500—600 мкг/л. Согласно данным других исследователей, активность бактерий оказалась в 5—7 выше.

Описания микробиологических экспериментов с Au приводятся в [22]. Установлено, что аэробная грамположительная бактерия *Micrococcus luteus* обладает способностью связывать Au в средах, содержащих его в высокой концентрации. При этом Au накапливается на поверхности клеток, между ними и внутри клеток. Авторы выделяют четыре стадии биохимического взаимодействия бактерий с Au: 1) разрушение минералов-носителей золота и его вынос; 2) растворение золота, в ходе которого микроорганизмы поставляют органические лиганды, связывающие Au; 3) образование коллоидных растворов Au; 4) укрупнение и осаждение коллоидного Au. Последняя стадия приводит к образованию оболочек «биогенного» высокопробного Au на поверхности частичек золота.

Показана возможность осаждения и концентрирования коллоидного Au на клетках бактерии *Bacillus subtilis* и некоторых споровых культур, выделенных из придонной взвеси морских металлоносных осадков [23]. Чистые культуры бактерий смешивались с гидрозолям Au, методами световой и электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа наблюдали взаимодействие бактерий с Au. Установлено, что живые бактериальные клетки способны притягивать коллоидные частицы Au. Процесс развивается следующим образом. Вначале поверхность клеток покрывается слоем частиц металла, причем более интенсивная адгезия Au наблюдается в местах соприкосновения отдельных клеток, затем поверхность освобождается от дисперсных частиц Au вследствие их агрегирования в более крупные частицы неправильной или дендритовидной формы. В результате в течение 45 суток размеры частиц Au возрастают от 30—40 нм в исходном золе до 300—400 нм, т.е. масса частиц увеличивается на три порядка. Процесс укрупнения коллоидных частиц Au происходит, по-видимому, за счет

разности потенциалов на поверхности малых и более крупных частиц, возникающей в результате их окисления в водных растворах белков и аминокислот [24]. Последующее восстановление Au в укрупненных агрегатах осуществляется под воздействием продуктов метаболизма и электрического поля в оболочке клетки. Образующиеся агрегаты могут отторгаться от поверхности клеток. Перекристаллизация коллоидных частиц золота подтверждается значительным уменьшением ширины дебаевских линий Au на дифрактограммах. Авторы [23] считают, что изученные ими процессы осаждения, растворения и перекристаллизации коллоидного Au могут рассматриваться в качестве модели начальной стадии формирования золотосодержащих черносланцевых пород. Продуктивные формы *Bacillus subtilis* выявлены в илах современных морей. Предполагается, что полученные результаты объясняют также известные факты укрупнения частиц Au в речных и техногенных месторождениях. Высокая эффективность микробиологических процессов при наличии больших концентраций Au в среде может привести к формированию скоплений металла промышленного значения.

Установлено, что грибы способны концентрировать Au, а также переводить его из ионной формы в коллоидную [24]. В экспериментах мицелий плесени в контакте с коллоидным и истинным раствором Au за 2 часа извлекал более 99% коллоидного и 90% растворенного металла. При этом в грибной массе наблюдались сравнительно крупные конгломераты Au.

Способностью растворять и ассимилировать золото обладают некоторые высшие растения [4, 25]. Содержание Au в золе растений в пределах одной изученной рудной зоны составляло 3–300 мг/т, в золе березы 500–10000 мг/т. Зафиксировано повышенное содержание Au в растениях и животных района рудной аномалии [26]. Содержание Au в торфяниках, расположенных в этой зоне, составляет 0,01–0,1 г/т.

По данным [27] кукуруза и хвощ являются специфическими концентраторами Au. Частицы золота в форме дендритов размером ~ 0,1 мкм были обнаружены в золе растений [4]. Автор [4] считает, что Au является «пылевым» материалом, механически захваченным растениями из почв, а не поглощенным из почвенных растворов.

Изучение донных морских осадков, которые по условиям накопления могут считаться близкими к черным сланцам, например на дне Черного моря, показало повышенное против кларковых содержание Au. Сравнительно высокое содержание золота было отмечено также на участках шельфа, прилегающих к устьям Днепра, Днестра и других рек черноморского бассейна в зонах, обогащенных органическими остатками. Наблюдалась зависимость концентрации Au от гранулометрического состава донных осадков. Для донных отложений Черного моря характерна прямая корреляция содержания Au с содержанием глинистой фракции и $S_{орг}$. Для осадков других водоемов (в частности Средиземного моря) эта зависимость проявляется менее отчетливо. На примере донных отложений северной части Атлантического океана авторы [28] указывают на прямую корреляцию содержания Au и ОВ, что приводит их к выводу о возможности осаждения Au из морской воды биогенным путем. Повышенные концентрации Au в донных осадках могут создаваться в результате осаждения мельчайших час-

тиц самородного и коллоидного Au, а также за счет включений Au в обломочном материале осадков.

Для оценки содержания в ОВ золота биогенного происхождения обратимся к гипотезе накопления урана в морских отложениях С.Г. Неручева [29], которую он выдвинул исходя из предположения о первичном концентрировании этого элемента планктонными водорослями из морской воды — среды их обитания. Воспользуемся логикой расчета, предлагаемой С.Г. Неручевым в отношении урана, для оценки концентраций Au в ископаемом ОВ, которые могли создаться в результате прижизненного накопления морскими организмами. Правомерность распространения таких расчетов, выполненных для урана, на другие элементы, в том числе на Au, отмечает и сам С.Г. Неручев.

Содержание Au в морской воде, как указывалось выше, оценивается в $4 \cdot 10^{-10}\%$ [13, 18], коэффициент обогащения для морских растений по отношению к морской воде равен 1200 (в пересчете на сухую массу) [30], что составит $4,8 \cdot 10^{-7}\%$ Au в сухом веществе. Результаты прямых определений Au в водорослях дают несколько большее значение — $1,0–1,2 \cdot 10^{-6}\%$ [31]. Отдадим ему предпочтение.

Потери ~ 90% ОВ при переходе осадков в породы приводят к относительному увеличению содержания Au в остаточном ОВ на порядок, т.е. оно составит около $1,0–1,2 \cdot 10^{-5}\%$. В результате метаморфических преобразований (давление, температура) пород в углеродистые сланцы остаточная масса ОВ составит примерно третью часть от массы, перешедшей в ископаемое состояние. Значит, относительное содержание Au в ОВ возрастет до $3,0–3,6 \cdot 10^{-5}\%$ ($0,30–0,36$ г/т). При пересчете на всю массу вещества черных сланцев, в которых содержание ОВ составляет несколько процентов, получим величину от n до $10n$ мг/т, что близко к фоновому содержанию Au в черных сланцах [6, 9]. Этот расчет, не претендующий на точность, позволяет, тем не менее, прийти к выводу о вполне вероятной биологической природе фонового Au в этих породах.

Следуя С.Г.Неручеву [29], можно предполагать существование геологических эпох повышенного поступления золота в воды океана из глубинных источников. При этом концентрация Au могла повышаться (так же, как и урана) в десятки и сотни раз и сопровождаться соответствующим биогенным обогащением морских организмов — источника ОВ черных сланцев. Повышение приведенных выше оценок фонового золота для черных сланцев даже на один порядок приводит к рудным концентрациям элемента.

Концентрационные возможности гумусового ОВ по отношению к Au могут быть проиллюстрированы на примере углей. По данным [19], в болгарских угольных месторождениях содержание Au в угле колеблется в пределах от $0,7 \cdot 10^{-3}$ до $0,033 \cdot 10^{-3}$ г/т, в золе — от $3,8 \cdot 10^{-3}$ до $171 \cdot 10^{-3}$ г/т.

По словам В.И.Вернадского [32], мы встречаемся на этом этапе геохимии Au с проявлением «концентрационной функции живого вещества», которая реализуется в накоплении химических элементов в процессе жизнедеятельности организмов.

Перенос золота к зонам концентрирования

Способность золота образовывать устойчивые соединения с кислородсодержащими органическими лигандами обеспечивает принципиальную возможность

концентрирования и миграции Au в составе органо-минеральных соединений. Заметим, что комплексообразование золота используется для извлечения металла в гидрометаллургическом производстве, а также в аналитической практике [33]. Подобным образом извлекается золото из битуминозных сланцев и нефтей [10].

Миграция золота в виде комплексных соединений с органическими лигандами является объектом многих исследований [34]. Показано, что взаимодействие Au с гуминовыми кислотами и образование растворимых гуматов Au способствует увеличению миграционной способности металла. Напомним, что гуминовые кислоты (нерастворимые при $\text{pH} < 2$) и фульвокислоты (растворимые во всем интервале pH), представляющие собой сложную систему природных органических соединений, способны к комплексообразованию с поливалентными металлами, причем фульвокислоты, более обогащенные кислородсодержащими функциональными группами, обладают этой способностью в большей степени [35]. Содержание Au в гуминовых кислотах, экстрагированных из морских осадков, в 2,2–10,8 раз превосходит концентрацию металла в самих осадках и составляет $15,30\text{--}28,46 \cdot 10^{-6}\%$ (0,5–15,7% валового Au) [36].

В присутствии гуминовых кислот возрастает сорбция Au глинами. Имеются сведения о возможной связи Au с ароматической частью молекулы гуминовых кислот [20], но чаще указывается на взаимодействие Au с функциональными группами фульвокислот [14, 37, 38].

Э.И. Фишер с соавт. [14] экспериментальным путем показал, что гумусовые кислоты не растворяют элементное золото. Однако если золото находится в коллоидно-дисперсном состоянии, то оно способно сорбировать кислород, переходить в окисленную растворимую форму и связываться с органическими лигандами по ионному или донорно-акцепторному механизму. Образующийся Au-гумусовый (преимущественно Au-фульватный) комплекс очень устойчив. В цитируемой работе показано, что во вторичных ореолах рассеяния одного изученного рудного поля золото в основном было связано с гумусовыми кислотами: 50% с фульво- и 40% — с гуминовыми кислотами. Экспериментально установлено [37], что в умеренно нагретых глубинных растворах, образовавшихся в результате просачивания поверхностных вод, обогащенных гуминовыми кислотами, содержание Au в различных органических комплексах составляет более 10% от общего содержания в растворе.

Г.М. Варшал и сотр. [34, 38] также считают, что основными формами переноса Au являются растворимые комплексные соединения с природными органическими веществами, среди которых главную роль они отводят гуминовым кислотам и фульвокислотам. Исследователи экспериментально показали наличие прямой зависимости перехода Au^{3+} в растворенное состояние от концентрации фульвокислот в растворе, что, по их мнению, однозначно свидетельствует о процессе комплексообразования. Показано также, что устойчивость фульватных комплексов с увеличением pH от 3,5 до 7,5 возрастает на три порядка и превышает устойчивость хлоридных комплексов $[\text{Au}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]^-$ — обычную форму золота в природных водах. Авторы допускают участие комплексов Au в глубинных процессах при высоких температурах. Это подтверждается и данными Л.А. Банниковой [39], которая считает, что Au—ОВ-комплексы устойчивы при температурах 100—

200 °С. Показательным примером комплексообразования Au—гуминовые кислоты является известное золоторудное месторождение Карлин (США), в котором более 50% Au находится в виде комплексов, что препятствует извлечению металла по методу цианирования. При разрушении этих комплексов щелочной обработкой достигается повышение степени извлечения Au до 80% [34].

В ряде работ приводятся результаты экспериментов, указывающие на возможность миграции золота в составе битумного природного ОВ — продукта глубокого преобразования нефти в геологических процессах. Экстракция и отдельный анализ показывают, что наибольшая концентрация Au приходится на спирто-бензольную фракцию битумов [8]. К аналогичному заключению приводят результаты многих работ [7, 39–42], свидетельствующие о преимущественном концентрировании Au (а также Ag, Mn, Cu) в спирто-бензольных битумоидах, где металлы связаны с асфальтенами и асфальтеновыми кислотами и в значительно меньшей степени со спирто-бензольными смолами. Это дает основание заключить о связи Au и других металлов с этими компонентами битумов через атомы O, N, S функциональных групп. Возможность образования подобных связей подтверждается экспериментально [33]. Наличие в асфальтенах конденсированных ароматических азот- и серосодержащих фрагментов определяет их экстракционную способность по отношению к многим металлам (Co, Zn, V, Hg, Tl, Ag, Fe) [43]. Содержание асфальтенов в некоторых нефтях, по данным [44], составляет 0,99–8,41% массы нефти, в продуктах нарастающего окисления нефти — асфальтах 25,84–32,31%, асфальтитах 59,09–84,76%.

И.Д. Фридман с соавт. [45] полагает, что главная роль в сорбции Au природными органическими соединениями принадлежит карбонильным группам, способным к комплексообразованию. «Убедительно показано, — отмечают авторы, — что концентраторами Au в породах являются именно те компоненты углеродсодержащих веществ пород, в составе которых имеются кислородсодержащие функциональные группы».

По современным представлениям нефть — это коллоидная система с масляной фракцией, состоящей из насыщенных углеводородов, выступающей в качестве дисперсионной среды, и с асфальтенами и смолами в качестве дисперсной фазы [46]. Асфальтены — наиболее высокомолекулярные компоненты нефти. Предполагается, что они являются продуктами конденсации нефтяных смол.

Установлено, что молекулы асфальтенов имеют тенденцию к ассоциированию с образованием мицеллы (плотность порядка 1220 кг/м^3 , молекулярная масса $10^4\text{--}10^5$, диаметр 10–20 нм). Последующее объединение мицелл в кластеры приводит к образованиям размером до 200 нм. Согласно данным ЯМР по периметру асфальтенового ядра приблизительно равномерно распределены фенольные ОН-группы. Таким образом, асфальтены имеют в своем составе структуры, способные к взаимодействию с металлами.

На одно асфальтеновое ядро может приходиться в среднем 2,4 молекулы солей или ионов металлов [46]. Если предположить, что таким металлом является золото, то теоретическое содержание Au в мицелле асфальтена может достигать 1,0%. В природных асфальтенах и асфальтеновых кислотах содержание Au составляет $12,4 \cdot 10^{-3}\%$ (12,4 г/т) [8]. Процессы выветривания и окисления нефти ведут к росту содержания

асфальтенов — компонентов, способных взаимодействовать с Au.

Л. Я. Кизильштейном [47] было высказано предположение, что заметную специфичность ассоциации металлов, находящихся в ископаемом органическом веществе разного происхождения — планктогенного или гумусового — можно объяснить с позиций принципа жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).

Напомним, что основу принципа ЖМКО составляет простая формулировка: жесткие кислоты предпочтительно связываются с жесткими основаниями, мягкие кислоты — с мягкими основаниями, образуя наиболее устойчивые соединения (комплексы). Применительно к геохимическим процессам принцип ЖМКО был развит в ряде работ [35, 48—50].

По Р. Пирсону (автору принципа ЖМКО [51]) кислоты и основания разделяются на жесткие, мягкие и промежуточные в соответствии со способностью ионов формировать наиболее устойчивые комплексы при парном взаимодействии. Следуя принципам ЖМКО, к природным жестким кислотам можно отнести: Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} , Ge^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , UO_2^{2+} ; к мягким кислотам — Cu^+ , Ag^+ , Tl^+ , Hg^+ , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , Te^{4+} ; к промежуточным — Au^+ , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} [51].

Сопоставление приведенных групп с геохимическими классификациями показывает, что литофильные элементы образуют жесткие кислоты, сидеро- и халькофильные — мягкие и промежуточные.

К природным основаниям жесткого типа относятся моно-, ди- и полифункциональные лиганды, включающие в качестве донорных центров OH^- , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , а также органические кислородсодержащие функциональные группы, широко представленные в природном ОВ. В качестве мягких оснований в геохимических объектах могут выступать преимущественно серо- и фосфорсодержащие лиганды, а также π -донорные системы ароматических и гетероароматических углеводов.

Анализ с позиций ЖМКО характерных особенностей основных типов природного органического вещества — гумусового и планктогенного — был предпринят А. Д. Гарновским и Л. Я. Кизильштейном [49]. Генетические ряды природных органических соединений и их функциональные группы, способные к взаимодействию с металлами, приведены в [35].

Гуминовые кислоты — продукт преобразования вещества высших растений, трансформирующегося в геологических процессах в ископаемый уголь, — являются органическими основаниями жесткого типа вследствие высокой концентрации кислородсодержащих функциональных групп. Они содержат до 30% COOH -групп, 35—36% OH -групп, 16—17% карбонильных групп; в сумме содержание жестких доноров составляет ~ 80%. Следовательно, гуминовые кислоты с позиций ЖМКО представляют собой систему жестких оснований, способных к преимущественному взаимодействию с жесткими кислотами.

Алифатические соединения, слагающие основную часть органического вещества планктогенного происхождения горючих сланцев, нефтей и рассеянного ОВ (черных сланцев), имели в качестве биохимических предшественников соединения, содержащие более мягкие кислородные и азотные донорные центры.

Действительно, в липидах (основной компонент планктогенного органического вещества) кислород преимущественно (80%) входит в состав карбонильной (30%) и сложнэфирной (50%) групп. Вследствие этого планктогенное ОВ практически целиком состоит из соединений, являющихся промежуточными и мягкими основаниями. Это ароматические углеводороды, азот- и серосодержащие соединения, а также сложные конденсированные гетероароматические системы, среди которых находятся и порфирины, входящие в состав смол. Имеющие планктогенное происхождение алифатические углеводороды по существу лишены донорных свойств и в связи с этим не могут являться лигандами.

По классификации кислот и оснований Р. Пирсона [51] Au^+ является промежуточной кислотой, способной связываться с N, S-донорными центрами соединений нефти и битумов. Экспериментально установлено, что нефтепродукты, содержащие сероорганические соединения, обладают высокой экстрагирующей способностью, емкостью и селективностью по отношению к золоту [52]. По-видимому, Au^{3+} является более жесткой кислотой по сравнению с Au^+ и вследствие этого способно связываться с функциональными группами гуминовых кислот — факт, как указывалось выше, отмеченный во многих работах [11, 14, 20, 34, 36—38]. Возможно, главную роль в связывании играет группа $\text{C}=\text{O}$ [45].

Обратим внимание на весьма важное следующее обстоятельство. Экспериментально установлено [53], что при нагреве (окислении) ОВ, извлеченного из углеродсодержащих пород, увеличивается число карбоксильных групп, ответственных за образование комплексов с ионами металлов.

Роль окисленности органического вещества в миграции и концентрировании Au показана Л.А. Банниковой с соавт. [54]. Результаты экстрагирования и анализа битумной фракции свидетельствуют о значительно большем содержании Au в рудах с окисленным ОВ, обогащенном кислородсодержащими группами. Повышение активности гумусового ОВ при окислении по отношению к металлам исследовано во многих работах [44, 55, 56].

Аналогичный механизм миграции позволяет объяснить транспорт Au к местам концентрирования (образования месторождений) в толщах черных сланцев.

Обобщая приведенный выше материал, выделим основные положения. В процессе миграции битумного ОВ происходит его окисление и полимеризация, в результате чего снижается содержание масляных компонентов и растет концентрация асфальтово-смолистых веществ; в гумусовых компонентах при окислении увеличивается концентрация функциональных групп. В результате возможно дополнительное накопление Au (относительно начального). Однако далеко зашедшее, тем более полное окисление приводит в конечном счете к разрушению комплексов Au—ОВ и освобождению металла в элементной форме, которое становится участником вторичных процессов перераспределения.

Таким образом, имеются убедительные наблюдения, указывающие на возможность взаимодействия Au с природными органическими веществами и переноса Au в составе органо-минеральных соединений. Природное ОВ в этом случае играет (по В.И. Вернадскому [32]) «транспортную функцию».

Концентрирование золота и образование месторождений

На основании предположения о миграции золота в составе органо-минеральных соединений гумусового или битумного рядов можно заключить, что концентрирование элемента и образование его месторождений должно происходить в условиях, когда перенос сменяется осаждением вследствие разрушения носителей. Такие условия наиболее вероятны в зонах повышения температуры.

Температурные условия подобного концентрирования можно ориентировочно оценить, исходя из того, что термическая стабильность карбоновых, гуминовых и фульвокислот не превышает 100–200 °С. Как отмечается в [39], наиболее активный комплексообразователь — фульвокислота при 200 °С распадается на 90% уже за 10 суток, при 100 °С за то же время на 20–30%.

Показано также [39], что разрушение органо-минеральных комплексов и накопление остаточных минеральных фаз может происходить и при низкотемпературном окислении органического вещества.

Г.М. Варшал с соавт. [53] считает, что механизм концентрирования золота в результате химического взаимодействия с ОВ действует до тех пор, пока в органическом веществе сохраняются кислородсодержащие группы. Потеря функциональных групп при метаморфизме объясняет экспериментально установленный факт снижения концентрационной емкости ОВ в ряду: торф—каменный уголь—антрацит [57]. Аналогичным образом действует метаморфизм на нефтяные битумы, которые обедняются золотом вследствие потери функциональных групп [7, 57].

В [58] описаны наблюдения, выясняющие роль ОВ в зонах высокотемпературного преобразования химического состава пород (метасоматоза). С помощью нейтронно-активационной автордиографии установлено, что вне зоны метасоматоза среднее содержание Au в породах низкое, $10^{-5}\%$, в ОВ — $3 \cdot 10^{-4}\%$. В зоне метасоматоза в рудоносных породах концентрация золота возрастает, достигая 10^{-4} – $10^{-2}\%$. При этом ОВ, содержащееся в породах, вытесняется из них и образует жильные тела, состоящие из сильно измененного графитизированного материала, концентрация Au в котором снижается по сравнению с ОВ неизмененных пород до $4 \cdot 10^{-6}\%$. Авторы заключают, что исходное ОВ играло значимую роль в качестве носителя Au, но метасоматоз сопровождался выносом золота из ОВ и его перераспределением в минеральную составляющую рудоносных пород.

Таким образом, в условиях термической деструкции ОВ золота переходит в элементное состояние, приобретая способность к последующей миграции, но уже в составе минеральных фаз. «Транспортная», по В.И. Вернадскому [32], функция ОВ на этом завершается. Можно полагать, что органическое вещество в качестве носителя золота — более эффективный носитель, чем водные растворы, т.е. перемещение сравнимых масс металла достигается перемещением меньших масс носителя.

Приведенные в работе соображения, разумеется, не исчерпывают всех аргументов относительно роли природного органического вещества в металлогении золота. Однако вполне очевидно, что эта роль значительна

и в ряде случаев, возможно, определяющая. В заключение сформулируем основные выводы работы.

1. Не вызывает сомнения возможность первичного накопления Au морскими организмами (более всего — водорослями) в результате извлечения в процессе их жизнедеятельности из морской воды. Поскольку не исключается периодическое увеличение концентраций золота в морской воде вследствие глобальных геологических событий, концентрация Au в организмах моря может синхронно возрастать предположительно на 1–2 порядка.

2. Окислительное разложение органического вещества в толще пород земной коры сопровождается потерей массы и относительным увеличением концентрации Au не менее, чем на порядок.

3. Наличие в молекулярной структуре органического вещества кислородсодержащих групп, способных к взаимодействию с металлами, дает основание полагать, что ОВ является вполне реальным транспортером золота к рудным зонам.

4. Разложение органического вещества в зонах повышенных температур (в зонах рудообразования) освобождает золото в элементной форме из состава ОВ и вовлекает его в сферу эндогенных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юдович Я.Э. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1994, 304 с.
2. Пец Л.И., Ваганов П.А., Кнот И. и др. Горючие сланцы, 1985, № 2/4, с. 379–390.
3. Пуанова С.А. Геохимия, 1998, № 9, с. 959–972.
4. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: изд. АН СССР, 1957, 235 с.
5. Вилор Н.В. Геохимия, 1983, № 4, с. 560–568.
6. Масленников В.В. Литология и полезные ископаемые, 1993, № 2, с. 88–98.
7. Волкова И.Б., Богданова М.В. Советская геология, 1980, № 10, с. 90–93.
8. Виленкин В.А., Фридман И.Д. Геохимия, 1983, № 10, с. 1487–1491.
9. Буряк В.А. Геология рудных месторождений, 1986, № 6, с. 31–42.
10. Иванкин П.Ф., Иншин П.В., Назарова Н.И. Сов. геология, 1985, № 11, с. 52–60.
11. Щербина В.В. Геохимия, 1956, № 5, с. 54–61.
12. Пешевицкий Б.И., Белеванцев В.И., Земсков С.В. Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук, 1976, № 4, с. 24–45.
13. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967, 213 с.
14. Фишер Э.И., Фишер В.Л., Миллер А.Д. Сов. геология, 1974, № 7, с. 142–146.
15. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983, 160 с.
16. Росляков Н.А., Пешевицкий Б.И., Непейна Л.А., Цимбалит В.Г. Тез. докл. Межд. геохимич. конгр., т. 2, 1971, с. 720–721.
17. Пешевицкий Б.И., Аношин Г.Н., Еренбург А.М. Докл. АН СССР, 1965, т. 162, № 4, с. 915–917.
18. Хорн Р. Морская химия. М.: Мир, 1972, 308 с.
19. Eskenezu G. Geologica Balcanica, 1992, v. 22, № 2, p. 47–58.
20. Пашкова Е.А., Данилова Е.А., Василевская Н.А. Докл. АН СССР, 1988, т. 301, № 3, с. 697–699.

21. *Ляликова Н.Н., Мокеичева Л.Я.* Микробиология, 1969, т. 38, вып. 5, с. 805—810.
22. *Моисеенко В.Г., Эйриш Л.В.* Золоторудные месторождения Востока России. Владивосток: Дальнаука, 1996, с. 257—264.
23. *Овчаренко Ф.Д., Ульберг З.Р., Гарбара С.В. и др.* Докл. АН СССР, 1985, т. 284, № 3, с. 711—713.
24. *Минеев Г.Г.* Геохимия, 1976, № 4, с. 577—582.
25. *Кашпар Я., Гудец И., Шиллер П. и др.* I Международный геохимический конгресс, т. 4, кн. 2. Осадочные процессы. М.: изд. АН СССР, 1973, с. 195—202.
26. *Тайсаев Т.Т.* Докл. АН СССР, 1988, т. 301, № 4, с. 972—976.
27. *Bowen H.J.M.* The Handbook of Environmental Chemistry. Berlin, 1985, p. 1—27.
28. *Аношин Г.Н., Емельянов Е.М., Пережогин Г.А.* Геохимия, 1969, № 9, с. 1120—1129.
29. *Неручев С.Г.* Уран и жизнь в истории Земли. Л.: Недра, 1982, 208 с.
30. *Disnar J.R., Sureau J.F.* Organic Geochemistry, 1990, v. 16, № 1—3, p. 577—599.
31. *Савенко В.С.* Геохимия, 1988, № 8, с. 1084—1089.
32. *Вернадский В.И.* Проблемы биогеохимии. Тр. биогеохим. лаборатории Ин-та геохимии им. В.И. Вернадского, т. 16. М.: изд. АН СССР, 320 с.
33. *Бусев А.И., Иванов В.М.* Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973, 38 с.
34. *Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Баранова Н.Н.* Геохимия, 1990, № 3, с. 316—327.
35. *Войткевич Г.В., Кизильштейн Л.Я., Холодков Ю.И.* Роль органического вещества в концентрации металлов в земной коре. М.: Недра, 1983, 160 с.
36. *Пашкова Е.Д., Данилова Е.А., Василевская Н.А.* Геохимия, 1989, № 6, с. 798—805.
37. *Баранова Н.Н., Варшал Г.М., Велюханова Т.К.* Там же, 1991, № 12, с. 1799—1804.
38. *Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Баранова Н.Н.* Там же, 1984, № 3, с. 413—420.
39. *Банникова Л.А.* Органическое вещество в гидротермальном рудообразовании. М.: Наука, 1990, 207 с.
40. *Брадинская Е.М., Развозжаева Э.А., Виленкин В.А.* Докл. АН СССР, 1981, т. 260, № 2, с. 462—465.
41. *Воронцов А.Е., Развозжаева Э.А., Амиржанов А.А., Хлебникова А.А.* Докл. АН СССР, 1984, т. 279, № 6, с. 1483—1485.
42. *Пучков Е.В., Лагунов Р.М., Матвеев М.А. и др.* Докл. АН СССР, 1983, т. 270, № 6, с. 1438—1441.
43. *Грачев И.А., Посадов И.А., Розенталь Д.К.* Ж. прикл. химии, 1982, т. 55, № 1, с. 37—40.
44. *Успенский В.А., Радченко О.А., Глебовская Е.А. и др.* Основные пути преобразования битумов в природе и вопросы их классификации. Ленинград. Тр. ВНИГРИ, вып. 185, 1961, 314 с.
45. *Фридман И.Д., Файзулина Е.М., Ключева Н.Д., Тарасова Т.А.* Ж. прикл. химии, 1982, т. 55, № 1, с. 7—11.
46. *Йованович Й.А.* Росс. хим. ж. (Ж. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1995, т. 39, № 5, с. 39—46.
47. *Кизильштейн Л.Я.* Химия твердого топлива, 1980, № 5, с. 109—113.
48. *Кизильштейн Л.Я., Перетяцько А.Г., Гофен Г.И.* Там же, 1989, № 2, с. 132—138.
49. *Гарновский А.Д., Кизильштейн Л.Я.* Изв. Сев.-Кавказ. науч. центра высшей школы. Сер. естеств. наук, 1985, № 1, с. 46—50.
50. *Мискиджьян С.П., Гарновский А.Д.* Введение в современную теорию кислот и оснований. Киев: Вища школа, 1979, 152 с.
51. *Пирсон Р.Дж.* Успехи химии, 1971, т. 11, вып. 7, с. 1256—1282.
52. *Николаев А.В., Торгов В.Г., Михайлов В.А. и др.* Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук, 1970, № 9, с. 54—59.
53. *Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошелева И.Я. и др.* Геохимия, 1994, № 6, с. 814—823.
54. *Банникова Л.А., Барсуков В.Л., Григорян С.С., Волков В.В.* Там же, 1982, № 7, с. 961—970.
55. *Кухаренко Т.А.* Окисленные в пластах бурые и каменные угли. М.: Недра, 1972, 216 с.
56. *Манская С.М., Дроздова Т.В.* Геохимия органического вещества. М.: Наука, 1964, 315 с.
57. *Буряк В.А.* Метаморфизм и рудообразование. М.: Недра, 1982, 256 с.
58. *Хорошилов В.Л., Флициян Е.С., Ермолаев Н.П., Чиненов В.А.* Геология рудных месторождений, 1984, № 1, с. 52—60.