

Биогенные апатиты нижнего палеозоя Восточно-Европейской платформы – новый тип золоторудного сырья

С. Б. Фелицын (руководитель проекта), Е. С. Богомолов

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН

Цель проекта заключается в установлении природы обогащения золотом биогенных апатитов нижнего палеозоя Прибалтийско-Ладожского фосфоритоносного бассейна для оценки перспектив промышленного извлечения золота из фосфоритового сырья.

В 2009 г. получены данные по распределению золота в 75 пробах биогенных апатитов из пограничных кембрий-ордовикских отложений по траверсу Южное Приладожье – группа месторождений ракушняковых фосфоритов Кингисеппского района – Южная Швеция. Выбор стратиграфического уровня определен приуроченностью повышенных концентраций золота в фосфатных брахиоподах и конодонтовых элементах к тремадокскому ярусу. В раннеордовикских биогенных апатитах из кварцевых песков грабена Веттерн (Южная Швеция) и южного Приладожья содержание золота достигает десятков г/т. Частицы золота на поверхности биогенных апатитов имеют уплощенную форму, размер – от 5 до 30 мкм, поверхность отдельных частиц сглаженная, часто встречаются сростки остроугольных кристаллов со следами нарастания, следов окатанности не наблюдается. Пробность золота от 875 до 990 по данным микронзондового анализа, среди примесей присутствуют серебро, медь и свинец.

В результате исследований 2009 г. установлено, что максимальные содержания золота в обломках фосфатных брахиопод и конодонтовых элементах из отложений нижнего ордовика на северо-западе Восточно-Европейской платформы наблюдаются в районах пересечения продуктивной толщи с крупными линейными зонами – Транскандинавским рифтогенным поясом и Ладожско-Ботнической шовной зоной (рис. 1).

Проведенные совместно с палеонтологами из Уппсальского (Швеция) и Кардиффского (Великобритания) университетов исследования показали отсутствие связи между концентрацией золота и составом вмещающих пород, а также с типом структуры раковины, тафономией (автохтонные или переотложенные) и средним видовым размером раковины. При этом обнаружена связь между размером обломков раковин фосфатных брахиопод и конодонтовых элементов и содержанием золота: чем меньше размер фрагментов биогенных апатитов, тем выше в них концентрация золота (рис. 2). Результаты растровой электронной микроскопии и зависимость содержания золота от размера обломков брахиопод позволяют сделать вывод о сорбционной природе.

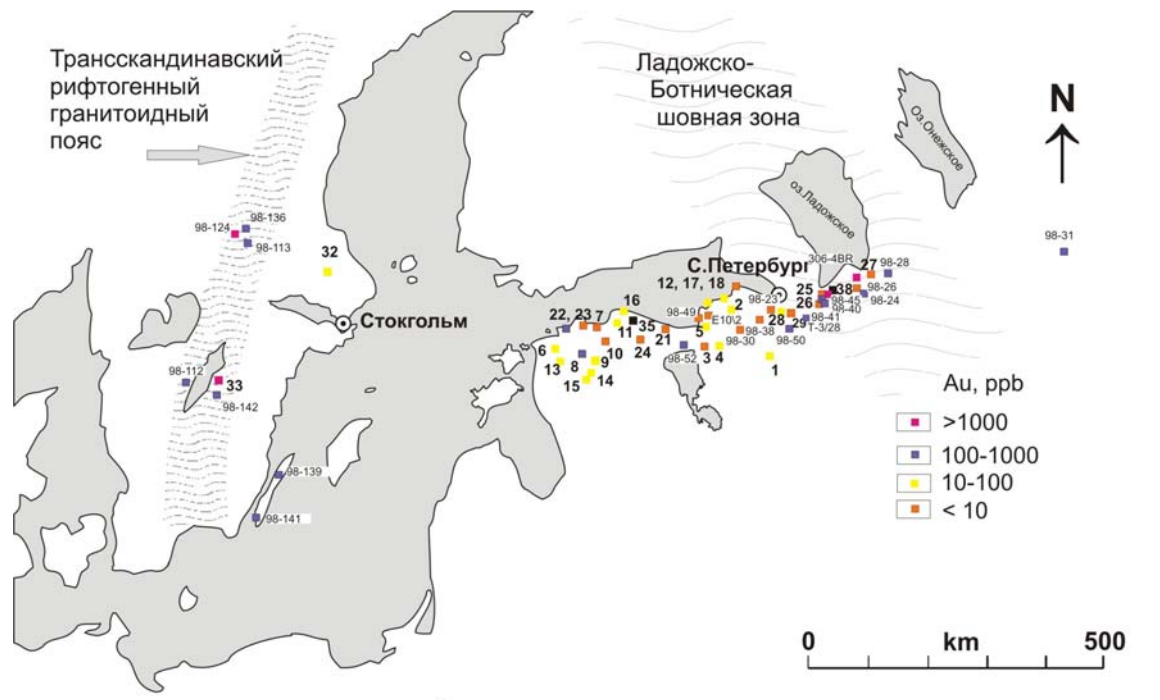


Рис. 1. Содержание золота в раковинах фосфатных брахиопод из отложений нижнего ордовика. Цифры – номера проб.

Имеет место корреляция между величиной отношения Th/U и содержанием золота в биогенных апатитах (рис. 3). Накопление тория и урана биогенными фосфатами происходит исключительно на *post mortem* стадии и связано с замещением кальция на Th и U в решетке франколита при его перекристаллизации. U^{4+} легко окисляется до U^{6+} и выщелачивается из апатита при контакте с окислительными растворами, поэтому корреляцию между Au и Th/U следует рассматривать в качестве свидетельства обогащения золотом биогенных апатитов на стадии позднего диагенеза/эпигенеза.

Исследования Rb-Sr и K-Ag систематик валовых проб глинистых сланцев из разреза верхнего докембрия – нижнего палеозоя центральной части Русской плиты выявили отличия изотопно-геохимического состава аргиллитов нижней и верхней частей разреза, которые могут быть объяснены эпигенетическими преобразованием пород верхней части разреза под воздействием флюидов на рубеже 390 млн. лет. Появление подобных флюидов связывается с этапом тектоно-магматической активизации Восточно-Европейской платформы на заключительном этапе каледонского цикла и/или в начале герцинской эпохи. Данные по распределению золота в рассеянном органическом веществе осадочного чехла Восточно-Европейской платформы в сочетании с изотопно-геохимическими характеристиками керогенов и органических макрофоссилий подтверждают предположение об эпигенетических преобразованиях на герцинском этапе.

Распределение содержания золота в биогенных апатитах по площади, корреляция Au с величиной Th/U и размером обломков фосфатных брахиопод позволяют считать причиной обогащения золотом биогенных апатитов перераспределение золота в толще осадка во время герцинского этапа тектоно-магматической активизации Восточно-Европейской платформы. Вероятным механизмом обогащения золотом биогенных апатитов является сорбционный.

Задачей последующих исследований по настоящему проекту будет получение ответа на вопрос об источнике золота в фосфатных брахиоподах и конодонтовых элементах – поступало ли ювенильное золото в составе низкотемпературных флюидов в осадочный

чехол по системе разломов Транскандинавского пояса и Ладожско-Ботнической шовной зоны, или источником золота были золотоносные комплексы Балтийского щита (рудопроявления Au в Северном Приладожье), осадочные породы типа кварцевых сланцев Южной Швеции и т. п. источники.

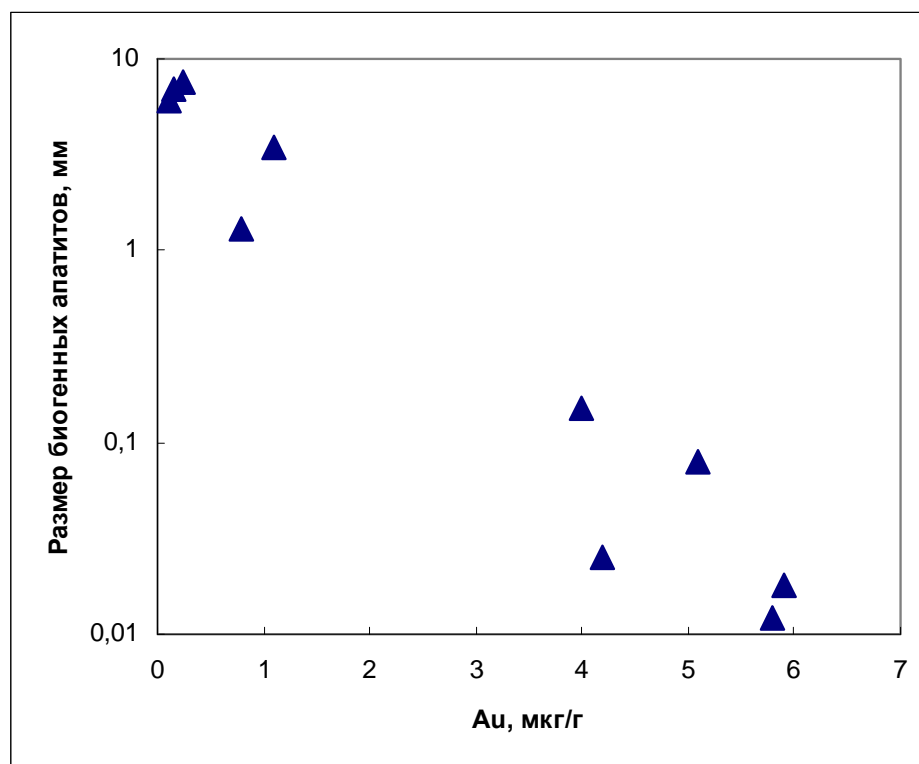


Рис. 2. Зависимость содержания золота от размера фрагментов раковин фосфатных брахиопод.

Для оценки подвижности золота в гипергенных условиях проведены эксперименты по выщелачиванию золота слабокислыми растворами из пород различного состава. В 2009 г. осуществлена серия экспериментов с породами гранитоидного состава. Измельченные до крупности 10 – 0,1 см гранитоиды с содержанием Au 5 нг/г подвергались воздействию 0,01 N смеси серной и соляной кислот при комнатной температуре. Установлено, что максимальные концентрации золота в растворе (5–7 нг/л) наблюдаются при времени взаимодействия порода/раствор 0,1–1,0 мин. По мере увеличения времени экспозиции до 10^5 мин содержание Au в растворе прогрессивно уменьшается до 0,05 нг/л. Полученные результаты соответствуют данным по устойчивости хлоридных и сульфатных комплексов Au и будут использованы при установлении источников золота в биогенных апатитах нижнего палеозоя Восточно-Европейской платформы.

В лабораторных условиях было извлечено золото из обломков фосфатных брахиопод фосфоритовой руды Кингисеппского месторождения. Для этого в емкость объемом 20 дм³ поместили 5 кг обломков фосфатных брахиопод и подавали хлор-воздушную смесь в соотношении 1:5 при температуре 120° С в течение 72 часов. Затем в полученный солянокислый раствор загрузили на 15 часов ионообменную смолу АМ-2Б10П в качестве сорбента. После отжига сорбента провели анализ остатка с использованием метода индуктивно-связанной плазмы, который показал степень экстракции золота в лабораторных условиях 70–75%.

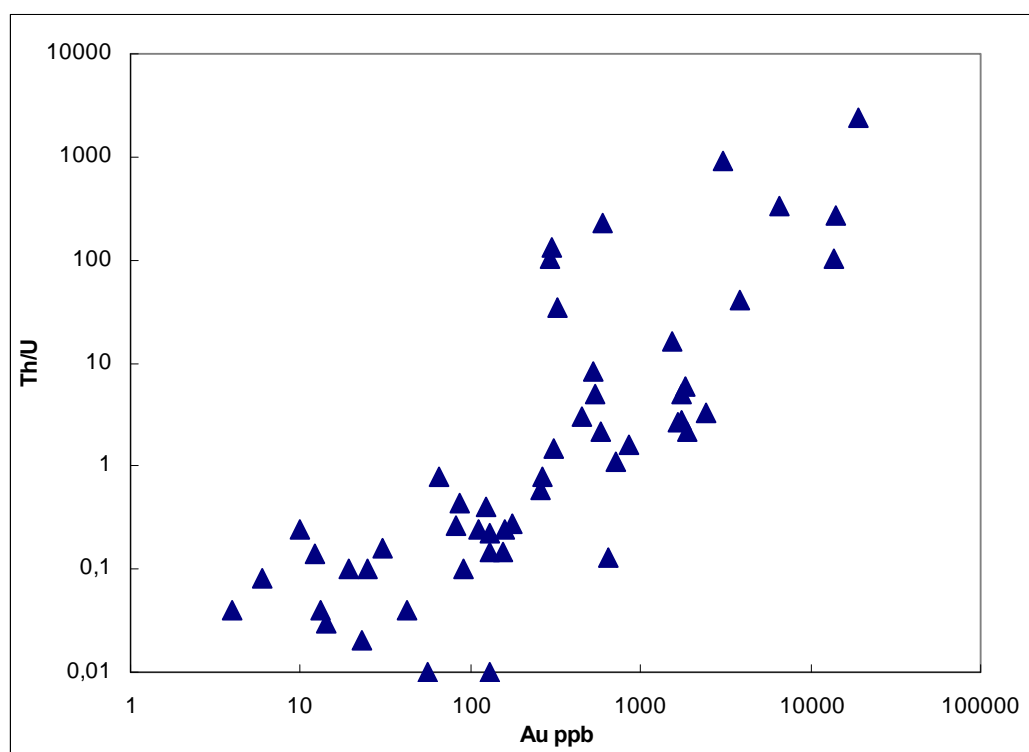


Рис. 3. Th/U отношение и содержание золота в биогенных апатитах (конодонтные элементы и фосфатные брахиоподы) из нижнепалеозойских отложений Балтоскандии.

В 2010 г. в соответствии с целями и задачами проекта проведено исследование состава частиц золота на поверхности биогенных апатитов (раковины фосфатных брахиопод и конодонтные элементы) из отложений нижнего ордовика северо-запада Восточно-Европейской платформы. Установлено, что максимальное обогащение золотом биогенных апатитов имеет место в районах пересечения продуктивной толщи ракушняковых фосфоритов с разломами Транскандинавского пояса и Ладожско-Ботнической шовной зоны. Золотины на поверхности биогенных апатитов из указанных районов имеют размер до 30 мкм и пробность 850–960 при валовом содержании золота в биогенных апатитах до 17 г/т. На основании 350 определений элементного состава подтверждена ранее установленная положительная корреляция ($r=0,84$) между величиной Th/U отношения и содержанием золота в раннепалеозойских биогенных апатитах – максимальные концентрации золота (более 1,0 г/т) наблюдаются в раковинах брахиопод и конодонтных элементах со значениями Th/U более 100. Причиной столь высоких значений Th/U отношения является крайне низкое содержание урана (менее 0,2 мкг/г) в биогенных апатитах с повышенным содержанием золота. В биогенных апатитах с низким содержанием золота (менее 0,01 г/т) содержание урана достигает 8000 мкг/г. Согласно современным представлениям о модификации состава биогенных апатитов на *post mortem* стадии, торий и уран обогащают биогенные апатиты в результате позднедиагенетических и эпигенетических процессов, потеря урана происходит при взаимодействии с окислительными флюидами.

Проведенные в ИГГД РАН эксперименты по выщелачиванию золота из магматических и осадочных пород в различных средах (окислительная и восстановительная) и при значениях pH от 3 до 10 показали максимальную мобильность золота в щелочных окислительных растворах. Содержание золота в подобных выщелоках на порядок превосходит таковую в кислых растворах, максимальные значения (0,55 мкг/л) обнаружены в растворах с величиной pH от 9 до 10 и времени взаимодействия порода/раствор от 100 до 1000 мин. По мере увеличения времени взаимодействия свыше

1000 мин, концентрация золота в подобных растворах уменьшается до 0,09 мкг/л. Результаты лабораторных экспериментов и материалы натуральных наблюдений позволяют предположить перераспределение золота в толще нижнепалеозойских осадков (преимущественно карбонатных) при циркуляции грунтовых вод на эпигенетической стадии. Косвенным подтверждением возможности подобного механизма является крайне низкое содержание золота (менее 1,0 нг/г) в нижнеордовикских отложениях северо-запада Восточно-Европейской платформы, включая граптолитовые и куккерситовые сланцы с содержанием $C_{орг}$ до 15% вес. Проведенные балансовые расчеты показали возможность аккумуляции золота на биогенных апатитах при выщелачивании золота из нижнепалеозойских отложений при наблюдаемом содержании золота во вмещающих породах, их мощности, содержании биогенных апатитов в продуктивной толще и среднего содержании (0,62 г/т) в них золота. Минеральный состав нижнеордовикских отложений северо-запада Восточно-Европейской платформы позволяет рассматривать биогенные апатиты в качестве наиболее эффективного природного сорбента мобилизованного в толще осадков золота. Проведенное в 2010 г. исследование распределения золота в оксидах и гидрооксидах железа из осадочного чехла северо-запада Восточно-Европейской платформы (венд, нижний палеозой и современный почвенный покров) показало, что содержание золота в перечисленных минеральных фазах составляет от 0,022 до 0,16 г/т (по 28 определениям), что на 1–2 порядка меньше по сравнению с содержанием золота в биогенных апатитах.

В 2011 г., в соответствии с целями и задачами проекта, проведено исследование состава частиц золота на поверхности биогенных апатитов (раковины фосфатных брахиопод и конодонтовые элементы) из отложений нижнего ордовика северо-запада Восточно-Европейской платформы (Восточная Эстония, Кингисеппская группа месторождений ракушняковых фосфоритов). Изучен состав 240 частиц золота размером от 7 до 38 мкм на поверхности конодонтовых элементов и фрагментов раковин фосфатных брахиопод с помощью растровой электронной микроскопии и микрозондового анализа. Установлено сходство состава золотин на поверхности биогенных фосфатов раннего ордовика из различных районов (Южная Швеция, Эстония, Ленинградская обл.). Среднее содержание золота в изученных золотилах составляет 97% вес., среди примесей обнаружены свинец, серебро и медь (максимальные концентрации – до 2% вес.), мышьяк и сурьма не обнаружены ни в одном образце. Полученные результаты свидетельствуют о (а) едином механизме обогащения золотом биогенных апатитов во всех районах развития нижнеордовикских отложений, и (б) низкотемпературных условиях мобилизации золота в нижнепалеозойских толщах северо-запада Восточно-Европейской платформы.

Проведено исследование возможности использования биогенных апатитов нижнеордовикского возраста из продуктивной пачки фосфоритового горизонта для датирования с помощью (U-Pb)/He метода. Образцы брахиопод размером не менее 15x20x2 мм с плотной текстурой (типа *Schmidtites celatus*) из пакеророртского горизонта подвергались ступенчатому отжигу на масс-спектрометрическом комплексе МСУ-Г-01-М. Полученная величина энергии активации гелия для всех образцов (n=6) составляет ~15 ккал/моль, что означает потерю гелия биогенным апатитом при температурах ниже 60° С. Диффузия гелия из образцов при подобных температурах свидетельствует о невозможности использования биогенных апатитов для датирования с помощью (U-Pb)/He метода.

Анализ распределения величины $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в 52 образцах золотоносных апатитов позволил установить связь между изотопным составом стронция и содержанием золота: в образцах с величиной $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0,7087–0,7093 среднее содержание золота составляет 0,1 г/т (n=21), в пробах с $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ от 0,7064 до 0,7069 среднее содержание золота существенно выше –0,98 г/т (n=28). Согласно многочисленным исследованиям, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ океанического резервуара в позднем кембрии-раннем ордовике составлял ~ 0.7091, поэтому полученные результаты указывают на наличие процесса, приведшего к модификации изотопного

состава стронция и сопровождавшегося накоплением золота на поверхности биогенных апатитов. Установлена связь между содержанием натрия и изотопным составом стронция конодонтовых элементов и фосфатных брахиопод – уменьшение значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ происходит совместно с уменьшением содержания натрия в биогенных апатитах (рис. 4).

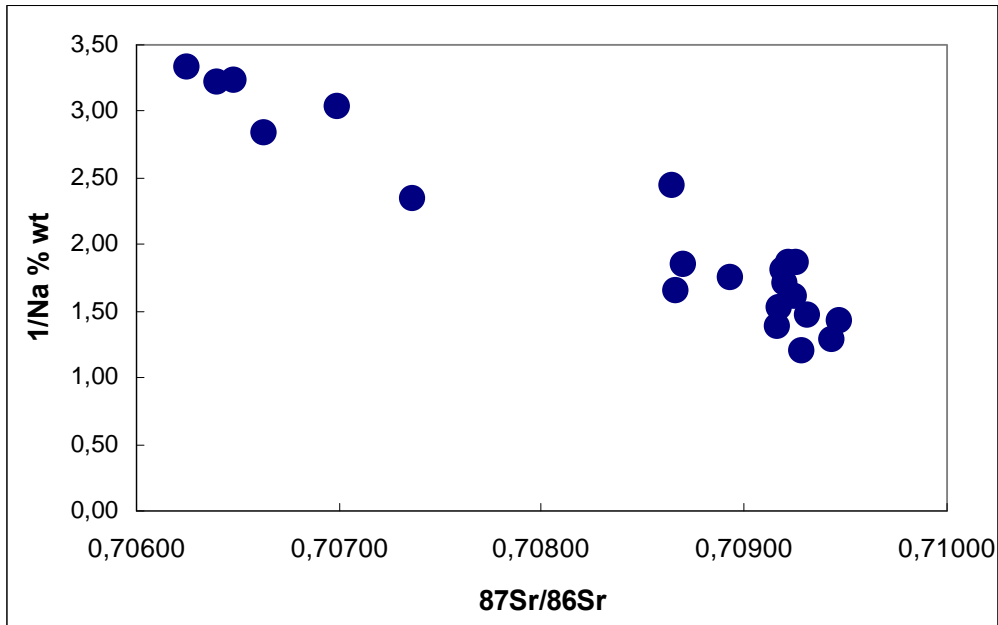


Рис. 4. Изотопный состав стронция и содержание золота в раковинных фосфатных брахиопод из нижнепалеозойских отложений Балтоскандии.

Замещение кальция натрием в решетке морских биогенных гидроксилфторапатитов давно известно и рассматривается в качестве индикатора при палеогидрофациальном анализе; потеря натрия франколитом морского происхождения указывает на постседиментационное изменение состава биогенных апатитов. На основе многочисленных опубликованных данных и ~420 оригинальных определений, среднее содержание натрия в биогенных апатитах морского происхождения составляет 0,78% вес. В свете этого, наблюдаемая связь между изотопным составом стронция, содержанием натрия и золота свидетельствует о наличии процесса, приведшего к выносу натрия, снижению величины $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и накоплению золота на поверхности биогенных апатитов из нижнепалеозойских отложений северо-запада Восточно-Европейской платформы. Региональный характер подобного события позволяет считать активизацию сети авлакогенов на пост-каледонском этапе истории ВЕП (вероятнее всего, герцинском) и циркуляцию флюидов с $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0,703$ наиболее вероятной причиной перераспределения золота в толще осадочного чехла.

Проведенные в ИГГД РАН в 2008–2011 гг. эксперименты по выщелачиванию пород различного состава при взаимодействии с растворами с величиной pH от 3,0 до 10,5 в окислительной и аргоновой средах показали, что наиболее эффективно мобилизация золота происходит в условиях щелочной бескислородной среды. В подобных условиях до 50% валового содержания золота переходит в раствор за время взаимодействия порода-раствор 10^4 – 10^5 мин при соотношении порода/раствор 1/100. Результаты экспериментов опубликованы.

Таким образом, полученные в 2011 г. результаты подтверждают предположение о мобилизации кластического золота, поступившего в эпиконтинентальный бассейн на окраине плиты Балтика в раннем палеозое во время длительной эпохи пенепленизации областей сноса. Вынос натрия и урана, изменение изотопного состава стронция биогенных апатитов и накопление золота на их поверхности имели место на

эпигенетической стадии. Определение возраста и масштаба данного события представляет задачу дальнейших исследований.

Список патентов, основных научных работ, докладов, публичных выступлений выполненных в ходе выполнения проекта

Патенты

Результаты исследований признаны открытием (изобретением) с выдачей патента № 2386708 (зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 20 апреля 2010 г., автор и заявитель – С. Б. Фелицын). Формула открытия: Способ извлечения золота из концентрата, включающий, отличающийся тем, что в качестве исходного концентрата используют концентрат фосфоритовой руды ракушнякового типа Прибалтийско-Ладожского бассейна.

В журналах перечня ВАК

1. Алфимова Н. А., Фелицын С. Б., Матреничев В. А. Подвижность Се в экзогенных обстановках Балтийского щита 2.8 – 2.1 млрд лет назад: данные по корам выветривания и осадочным карбонатам // Литология и полез. ископаемые. 2011. № 5. С. 451–463.
2. Фелицын С. Б., Алфимова Н. А., Климова Е. В. Фракционирование РЗЭ при кислотном выщелачивании гранитоидов // Литология и полез. ископаемые. 2011. № 4. С. 439–442.

В других изданиях

3. Фелицын С. Б., Алфимова Н. А., Матреничев В. А., Климова Е. В. Распределение редкоземельных элементов в палеопротерозойских корях выветривания Балтийского щита // Палеопочвы и индикаторы континентального выветривания в истории биосферы. М.: ПИН РАН. 2010. С. 23–35.

Статья подготовлена по результатам работ по проекту 2.1.5 Программы Президиума РАН № 14–23–24 «Научные основы инновационных энергоресурсосберегающих экологически безопасных технологий оценки и освоения природных и техногенных ресурсов» (координаторы: ак. Леонтьев Л. И., ак. Рундквист Д. В.) 2009-2011 гг.