

УДК 553.2:549.283 (571.56)
DOI: 10.18799/24131830/2024/2/4462
Шифр специальности ВАК: 1.6.10

Особенности определения металлоорганических соединений в углеродистых веществах черносланцевых отложений с применением ИК-спектроскопии диффузного отражения

В.П. Иванов, Т.В. Тимкин[✉], Д.А. Болдина, М.Г. Пахтаева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

[✉]timkin@tpu.ru

Аннотация. Актуальность. Проблема изучения металлоорганических соединений в углефицированных и углеродистых веществах является частью глобальной проблемы строения природных материалов из растительных остатков и проявления рудогенеза в органических осадочных отложениях. Данная проблема охватывает ряд вопросов, среди которых особо остро стоит вопрос форм нахождения тонкодисперсного золота в виде металлоорганических соединений в металлоносных углях и сланцах, и особенно это касается крупных золоторудных месторождений черносланцевых толщ. **Цель:** и изучить взаимосвязи седиментации органических образований и рудогенеза в черносланцевых отложениях на примере Вернинского месторождения (Патомское нагорье, Иркутская область). С помощью аппаратно-программного комплекса СКАУФВ совместно с методами ИСП-МС и ИНАА, позволяющими оценить степень концентрации Au в углеродистом веществе, обосновать возможность определения металлоорганических соединений золота, значимого в процессах седиментогенеза, литогенеза и эпигенеза. **Методы:** методы ИК-спектроскопии, инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). **Результаты.** Установлено, что аппаратно-программный комплекс СКАУФВ совместно с методами ИСП-МС и ИНАА позволяет более достоверно обозначить роль органического вещества в процессе проявления метасоматизма. В рудной зоне намечена температурная зональность и связанная с ней повышенная концентрация золота. Для определения металлоорганических соединений Au были выбраны структурно-генетические показатели (Пм, Ко, P_{V+L} , Pl), отражающие степень влияния процессов седиментации, диагенеза, катагенеза и эпигенеза на концентрацию Au в углеродистом веществе. По этим показателям определяли уровень температурного воздействия на осадочные отложения процессов регионального метаморфизма и околорудного метасоматизма. В связи с этим в рудной зоне были установлены подзоны концентрации Au, обусловленные температурной зональностью в виде проявления локального метасоматизма, на который оказывал влияние белково-жировой состав растений – образователей углеродистого вещества.

Ключевые слова: металлоорганические соединения, углеродистое вещество, золото, черные сланцы, ИК-спектроскопия

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-27-00013.

Для цитирования: Особенности определения металлоорганических соединений в углеродистых веществах черносланцевых отложений с применением ИК-спектроскопии диффузного отражения / В.П. Иванов, Т.В. Тимкин, Д.А. Болдина, М.Г. Пахтаева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 2. – С. 141–156. DOI: 10.18799/24131830/2024/2/4462

UDC 553.2:549.283 (571.56)
DOI: 10.18799/24131830/2024/2/4462

Features of determining organometallic compounds in organic matters of black shale using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy

V.P. Ivanov, T.V. Timkin[✉], D.A. Boldina, M.G. Pakhtaeva

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

[✉]timkin@tpu.ru

Abstract. Relevance. The problem of studying organometallic compounds in carbonized and carbonaceous substances is a part of the global problem of the structure of natural materials from plant remains and manifestation of ore genesis in organic sedimentary deposits. This problem covers a number of issues. The most pressing one among them is the form of occurrence of finely dispersed gold in the form of organometallic compounds in metal-bearing coals and shales. This is especially true for large gold deposits of black shale strata. **Aim.** To study the relationship between sedimentation of organic formations and ore genesis in black shale deposits using the example of the Verninskoe deposit (Patom Highland, Irkutsk Region). Using the SKAUFV hardware and software complex together with ICP-MS and INAA methods, which allow one to assess the degree of Au concentration in organic matter, to substantiate the possibility of determining organometallic compounds of gold that are significant in the processes of sedimentogenesis, lithogenesis and epigenesis. **Methods.** IR spectroscopy, instrumental neutron activation analysis (INAA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Results.** The authors have determined that the SKAUFV hardware and software complex, together with the ICP-MS and INAA methods, makes it possible to establish the role of organic matter in metasomatism and to identify temperature zonality and the associated gold concentration in the ore zone. To determine the organometallic compounds of Au, structural and genetic indicators (Pm, Ko, P_{Vt+L} , P_f) were selected. These indicators reflect the significance of sedimentation, diagenesis, catagenesis and epigenesis on Au concentration in organic matter. These indicators made it possible to assess the level of temperature impact on sedimentary deposits of regional metamorphism and near-ore metasomatism. In this regard, subzones of Au concentration were established in the ore zone, determined by temperature zoning in the form of a manifestation of local metasomatism. The latter was influenced by the protein-fat composition of plants that form organic matter.

Keywords: organometallic compounds, organic matter, gold, black shales, IR spectroscopy

Acknowledgements: The research was supported by the Russian Science Foundation grant no. 23-27-00013.

For citation: Ivanov V.P., Timkin T.V., Boldina D.A., Pakhtaeva M.G. Features of determining organometallic compounds in organic matters of black shale using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 2, pp. 141–156. DOI: 10.18799/24131830/2024/2/4462

Введение

Черные сланцы – это мелкозернистые, тонкослоистые осадочные породы, обогащенные органическим углеродистым веществом, в которых неорганическая фракция может быть практически любого состава [1–4]. Черносланцевые отложения, представленные углеродистыми образованиями, имеют «сквозное» осадконакопление от раннего протерозоя до позднего мезозоя [5]. В них содержатся высокие концентрации металлов золота, платины, серебра, однако, например, чёрные сланцы баженовской свиты являются перспективным объектом для добычи углеводородов в категории «сланцевая нефть», оставаясь привлекательным объектом для изучения закономерностей их металлоносности [6–9]. Основная проблема в изучении черносланцевых толщ – это отсутствие комплексного изучения углеродистых

веществ (УВ) в них, которые могут содержать рассеянное органическое вещество (РОВ) до 5 % или более 5 %, например, в упомянутой баженовской свите (до 15 %). В свою очередь, само органическое вещество (ОВ) различается по мацеральному составу, т. к. формировалось в разных условиях седиментации и претерпевало различные структурно-химические преобразования в ходе катагенеза [10].

При переработке золоторудных месторождений черносланцевых толщ основное внимание уделяется золоту, связанному с сульфидами, тогда как тонкодисперсное золото, связанное с углеродом, в настоящее время слабо изучается и не извлекается. Более того, образующиеся органоминеральные битуминозные отходы после извлечения золота становятся опасным фактором загрязнения окружающей среды [11].

Другим аспектом является отсутствие более чёткого понимания в таких вопросах, как: реконструкция седиментационных механизмов образования органического вещества и возникновения процессов рудообразования; определение форм золота и их нахождения в структуре ОБ; роль металлоорганических соединений, их связи с органическими соединениями, состоящими из комбинаций связей C, N, H, O. К этому можно добавить ограниченное применение методов на основе ИК-спектроскопии (ИКС) в изучении органических сланцев, однако этот метод используется в качестве экспресс-анализа для оценки качества углей на коксохимических производствах.

Под термином «металлоорганические соединения (МОС)» авторы понимают соединения, содержащие надмолекулярные связи металл–углерод в виде кластеров. Они относятся к междисциплинарной области изучения углефицированных и углеродистых веществ, позиционируемых на стыке неорганической и органической химии и молекулярной и супрамолекулярной химии. Поскольку надмолекулярные комплексы демонстрируют уникальные связи и структуры металлов с ОБ [12], детальное исследование МОС значительно продвигает понимание многообразия химических связей в виде кластеров.

Установление биогеохимического преобразования ОБ в виде металлоносности тонкодисперсного золота и других микроэлементов с помощью ИКС [13] становится менее затруднительным при исследовании УВ, как и изучение в углеродистых веществах МОС наряду со структурным строением ОБ. Этот подход является актуальным, т. к. вопрос образования тонкодисперсного золота до сих пор остаётся дискуссионным. Так, например, считается, что в результате хемосорбции золота и платины в УВ образуются металлоорганические комплексы за счёт кислородсодержащих (карбонильных и карбоксильных) соединений при активном участии углеводов [14, 15]. При этом аргументация [16], что появление металлофуллеренов происходит за счёт окислительно-восстановительной среды золота с фуллеренами, весьма убедительна, как и металлогенические черты наиболее крупных проявлений антраксолита [17], которые прослеживаются в углеродистых веществах.

В целом, по мнению авторов, можно обеспечить контроль рудообразования золота по результатам изменения структуры органоминеральных вмещающих пород и руд черносланцевого типа и содержания Au на таких месторождениях, как Сухой Лог, Вернинское и Чёртово Кoryто. В геологическом отношении структуры данных месторождений имеют сходство, поэтому в данной статье приводятся результаты исследования рудной зоны Вернинского месторождения.

Направление данной работы – это изучение проблемы взаимосвязи седиментации органических отложений и рудогенеза в черносланцевых отложениях на примере Вернинского месторождения. В ней особое внимание уделяется (1) возможностям применения авторского аппаратно-программного комплекса СКАУФВ, позволяющего определять количественно кластеры органической части структуры и МОС; (2) поиску взаимосвязей функциональных структурных единиц (ФСЕ) и МОС, представляющих в структуре УВ кластерные образования, типа клатраты – формы связи функциональных групп (C-N, C-C, C-H) с золотом.

Месторождения чёрных сланцев и роль золота в углеродистых веществах

Орогенные месторождения золота, связанные с формированием метаморфических складчатых поясов, такие как Сухой Лог, Кумтор, Мурунтау, Калгурли, Колар и др., являются основными источниками запасов золота, которые в настоящее время добываются в России и в мире [18–24]. В то же время ведущая роль в мировой добыче золота принадлежит орогенным месторождениям, связанным с углеродисто-терригенными комплексами черных сланцев, из-за их широкого распространения и более высокого рудного потенциала [25]. Несмотря на долгую историю изучения таких месторождений, их происхождение по-прежнему остается предметом научных дискуссий [26–31]. Бодайбинский район, расположенный в Иркутской области России, является одной из крупнейших золотодобывающих провинций в мире. За более чем 200-летнюю историю поисковых работ здесь было добыто более 1500 т золота. В настоящее время его потенциальные ресурсы оцениваются примерно в 4000 т, а годовая добыча золота превышает 20 т [32]. Основные запасы коренного золота локализованы в докембрийских отложениях черносланцевой формации Байкало-Патомской складчатой зоны. Здесь обнаружено более десятка крупных (например, Вернинское месторождение с запасами около 400 т), средних (например, Чёртово Кoryто с запасами около 100 т) и мелких (например, Ожерелье – 5 т) месторождений золота, в том числе гигантское месторождение Сухой Лог (около 2000 тонн золота и 1500 тонн серебра) (рис. 1) [33–36]. В данных месторождениях выделяются два типа оруденения, первый в виде прожилково-вкрапленных сульфидных штоков и второй – кварцево-жильный с самородным золотом. Оба типа руд часто пространственно связаны в месторождениях, поэтому им свойственны отдельные генетические признаки и характеристики, и некоторые из них рассматриваются в данной статье, несмотря на обширные геологические исследования, модели рудообразования для месторождений золота черносланцевого типа в Бодайбинском районе остаются спорными.

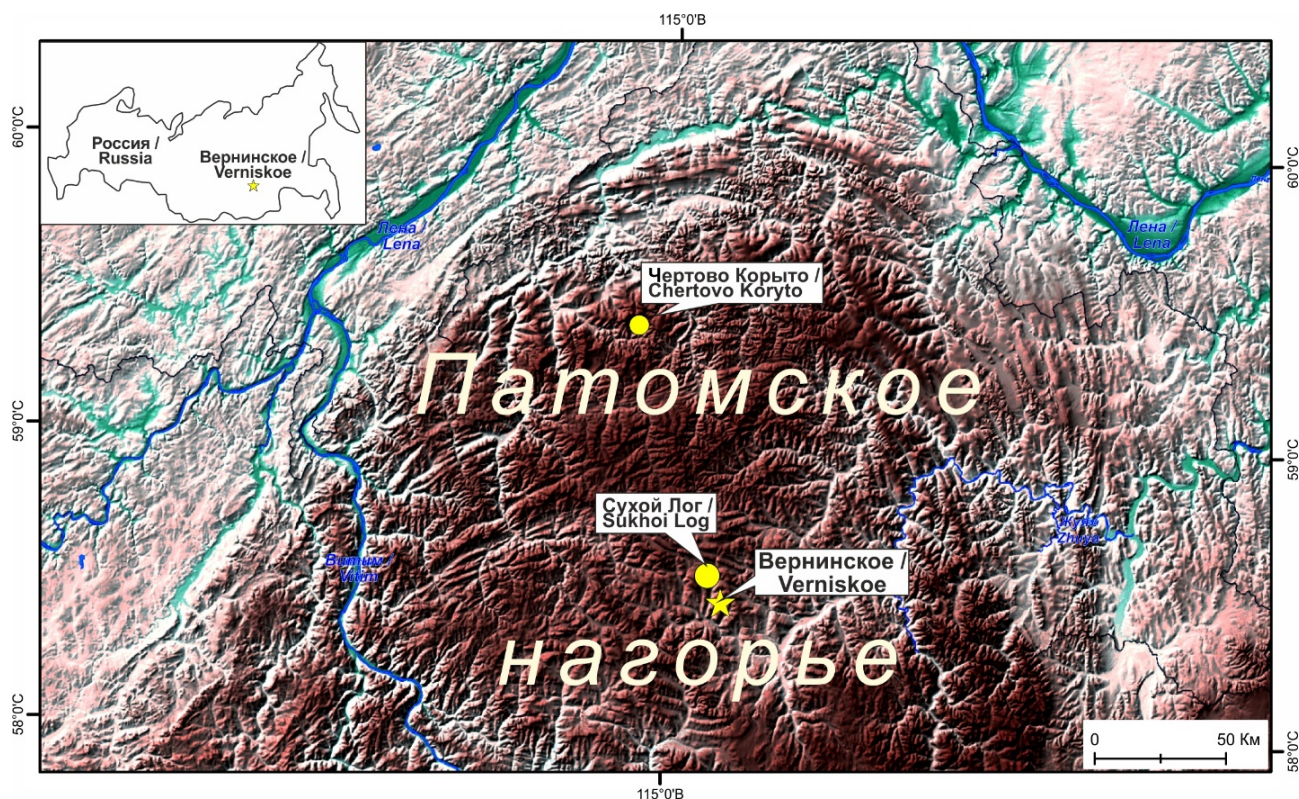


Рис. 1. Схема местоположения объектов изучения (месторождения: Вернинское, Сухой Лог, Чертovo Кoryto) в пределах Патомского нагорья

Fig. 1. Location diagram of study objects (deposits: Verninskoye, Sukhoi Log, Chertovo Koryto) within the Patom Highlands

В настоящее время существуют две основные гипотезы, включающие магматогенно-гидротермальное и метаморфогенно-гидротермальное рудообразование. Согласно магматогенно-гидротермальной гипотезе, золотое оруденение генетически связано с палеозойским гранитоидным магматизмом, послужившим источником гидротермальных флюидов и металлов [27, 37–41]. Метаморфогенно-гидротермальная гипотеза предполагает ведущую роль регионального метаморфизма на регрессивном его этапе, при котором образовывались рудообразующие растворы, а основные концентрации золота и связанных с ним компонентов накапливались в породном субстрате сланцев и осадочно-диагенетическом пирите [31, 42–45].

Существующие разногласия по поводу происхождения месторождений черносланцевого типа в значительной степени вызваны тем, что до сих пор остается нерешенным важный вопрос о взаимосвязи седиментации органических отложений и образования золотого оруденения (источнике золота).

С точки зрения роли ОВ в образовании месторождений золота в черносланцевых толщах можно отметить следующие особенности [46, 47]. Во-первых, типичной является геохимическая ситуация, когда в золотоносных черносланцевых породах не обнаруживается прямой связи золота с ОВ,

на одних и тех же месторождениях встречаются зоны, как обогащенные, так и обедненные ОВ по сравнению с зонами рудных концентраций. Во-вторых, в сульфидных зонах содержание золота возрастает в зонах вторичных преобразований с одновременным снижением концентраций во вмещающих породах. В-третьих, определено, что при метаморфизме происходит вынос золота, находящегося в ассоциации с ОВ (химически связанного или сорбированного).

Также установлено, что в морской воде за счёт водорослей происходит накопление золота в высокой концентрации, в частности, аэробных грамположительных бактерий *Micrococcus luteus*, обладающих способностью связывать Au в средах [46]. При этом выделяют четыре стадии биохимического взаимодействия бактерий с золотом: 1) разрушение минералов 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 «биогеенного» высокопробного Au на поверхности частичек золота.

Отмечается, что концентрирование Au и образование его месторождений должно происходить в условиях, когда перенос сменяется осаждением

вследствие разрушения носителей в зонах повышения температуры. А именно, при участии карбоновых, гуминовых и фульвокислот в структуре УВ формируются (200 °С) активные комплексообразователи. Это происходит за счет миграции золота в составе органоминеральных соединений гумусового и битумного происхождения при термической стабильности, которая не превышает 100–200 °С.

С помощью нейтронно-активационной автордиографии установлено, что в зонах проявления высокотемпературного преобразования химического состава пород и в зоне метасоматизма в рудоносных породах концентрация золота возрастает, достигая 10^{-4} – 10^{-2} %. Вне зоны метасоматизма в породах среднее содержание Au низкое (10^{-5} %), в ОВ – $3 \cdot 10^{-4}$ % [46].

Часто в породах ОВ вытесняется и образует жильные тела, в которых ОВ – это сильно изменённый графитизированный материал и в нём концентрация золота снижается до $4 \cdot 10^{-6}$ % в сравнении с ОВ неизменённых пород. То есть исходное ОВ играло роль носителя Au, а метасоматизм сопровождался выносом золота из ОВ и его перераспределением в минеральную составляющую рудоносных пород. Таким образом, в условиях термической деструкции ОВ золото переходит в элементное состояние, приобретая способность к последующей миграции, но уже в составе минеральных фаз, и по В.И. Вернадскому [48], «транспортная» функция ОВ на этом завершается.

Фактический материал и методы исследования

На Вернинском месторождении был выбран блок разработки рудной зоны (рис. 2, а), на котором по схеме были отобраны образцы (рис. 2, б). Интервал рудной зоны составляет 128 м, а интервал опробования – 168 м, поэтому по рудной зоне отобрано 18 образцов и два оконтуривающих образца с интервалом между точками отбора 1 м. Вне рудной зоны в интервале 20 м от южной и северной границ были отобраны ещё два образца на расстоянии 10 м (рис. 2, б).

Отбор аналитических навесок производился методом препарирования путём скалывания от образца углеродистого вещества с последующим его истиранием и просеиванием через сито для отделения класса <0,2 мм, требуемого для анализа ИК-спектроскопии диффузного отражения (в порошке). Далее из этой же аналитической пробы отделялась навеска с последующим её истиранием до крупности 0,074 мм для проведения количественного инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

ИК-спектроскопия проводилась в лаборатории исследования углей отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Томского политехнического университета, а ИНАА – в ядерно-геохимической лаборатории международного исследовательского научно-образовательного центра «Урановая геология» при Томском политехническом университете (Томск, Россия).

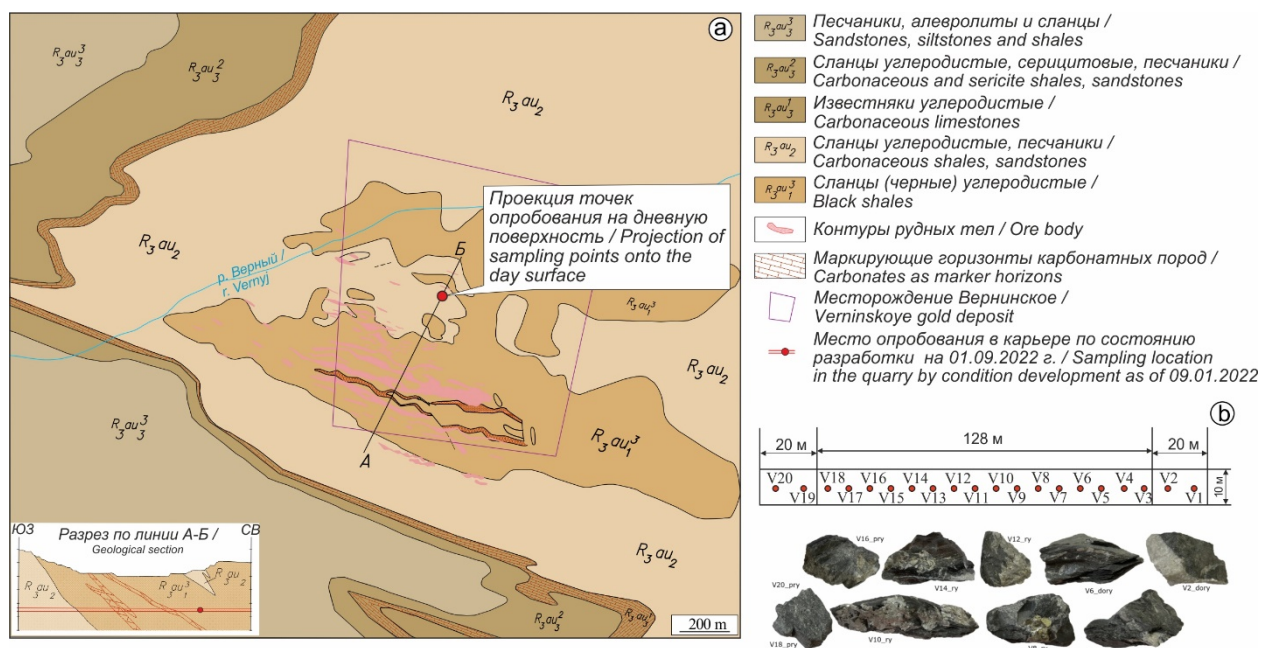


Рис. 2. а) геологическая карта и разрез Вернинского золоторудного месторождения; б) схема расположения точек отбора образцов по рудному блоку и их фотографии

Fig. 2. а) geological map and section of the Verninskoe gold deposit; б) diagram of the location of sampling points for the ore block and their photographs

Химические анализы проводились с использованием метода ИСП-МС в Аналитическом центре «Плазма», г. Томск. Содержание на 62 элемента в черных сланцах оценивали без предварительного озоления методом открытого кислотного разложения ($\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HF}$). Авторы отталкивались от утверждения, что корреляция между результатами ИСП-МС и ИНАА является удовлетворительной [49].

ИК-спектрометрические исследования золота, находящегося в углеродистом веществе в свободной (в виде зерна) и ультрадисперсной форме, проводились по спектру в диапазоне волновых чисел от 350 до 7500 см^{-1} с помощью спектрометра IRAffinity-1 с преобразователем Фурье (DRIFTS) производства Shimadzu Corp. (Япония).

Для получения спектральной визуализации используется порошок крупностью <0,2 мм, помещающийся в семь кювет, которые располагаются на металлическом держателе, а в целом спектральный анализ одного образца выполняется в параллельных измерениях, т. е. сканируется 14 аналитических навесок – это не менее 5000 сканирований. Такой подход позволяет получать спектры отражения, сопоставимые со спектрами пропускания инфракрасного луча.

Обработка ИК-спектра проводилась аппаратно-программным комплексом (АПК «СКАУФВ») [50, 51], позволяющим одновременно проводить четыре вида анализов. *Структурно-групповым анализом* (СГА) оценивать на атомарно-молекулярном уровне состав структурообразующих функциональных групп в виде валентных связей на полосе 7500 см^{-1} винилокси соединения (OCHCH_2), на 4000 см^{-1} – оксетаны ($>\text{C}=(\text{CH}_2)_2=\text{O}$), на полосах 3400 и 3300 см^{-1} – INH_2 и NH -группы, на полосе 3040 см^{-1} – CH -ненасыщенные группы, на полосах 2920 и 2860 см^{-1} – CH_2 и CH_3 метиленовые и метильные группы, на полосе 2000 см^{-1} – кумулированные группы ($\text{C}=\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{N}-\text{S}$), на полосе 1690 см^{-1} – карбоксильные группы (COOH , OH), на полосе 1600 см^{-1} – каркасные $\text{C}-\text{C}$ -группы. В виде *деформационных связей* на полосах 1650 и 1550 см^{-1} – это амид I ($\text{NC}=\text{O}$), свободные амиды с H -связью, лактамы с 6, 7 членными циклами, и амид II – это полипептиды, на полосах 1450 и 1375 см^{-1} – метиленовые и метильные группы, на полосе 1260 см^{-1} – эфирные группы ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). На полосах 1090 см^{-1} – простые спирты и сложные эфиры, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ – кремнийорганические соединения, $\text{P}-\text{H}$ {пример, фосфины ($\text{RO}_2\text{HP}=\text{O}$)}, а на 1030 см^{-1} – сложные спирты, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{R}-\text{SO}_2$ – кремний и сераорганические соединения. Все они в виде валентных и деформационных связей представляют неорганические соединения.

Структурно-кластерным анализом (СКА) определять по структурообразующим функциональным группам ФСЕ, которые в изометрии позиционируются клатратами [51]. Они состоят из плоскостных (νOCO , νNH , νCH , νCCN и/или νCNS , νCC), межплоскостных (δNH , δCH , δCOC), а также комбинированных связей ($\nu+\delta_{\text{inorg}}$), отражающих формы неметаллов – элементов органической части углеродистого вещества.

Структурно-генетическим анализом (СГП) определять параметры Пм, Пг, $\text{P}_{\text{I}+\text{L}}$ к P_I , Пв, Ко с использованием частот D4000, D3040, D2920, D2860, D2000, D1690, D1600, D1260 см^{-1} [52], отражающих влияние геологических факторов (седиментацию, диагенез, катагенез, эпигенез) на структуру УВ. Показатель метаморфизации (Пм) в виде отношения интенсивности диффузного отражения (ДО) на полосах $3040/0,1(2920+2860+1260)$ позволяет устанавливать степень воздействия температуры на органическую массу растительного осадка или сформированного углеродистого вещества. Показатель гелификации (Пг) характеризуется отношением показателя $\text{P}_{\text{I}+\text{L}}$ к P_I и оценивает степень преобразования растительных осадков в органический сланец. Показатель $\text{P}_{\text{I}+\text{L}}$, а это отношение интенсивно ДО на полосах $0,3*2860+2920+\text{D}2860/\text{D}1260$, оценивает наличие активной (углеводородной) органической части УВ, а показатель P_I в виде отношения интенсивности на полосах $(1600+3040)-((2920+2860)/1260)$ – инертную (карбоновую) органическую часть УВ. Показатель восстановленности (Пв) отношением на полосах $3040+2860/2920+(4000-2000)$ отражает биогеохимическую обстановку преобразования растительных осадков в органический сланец, а показатель окисленности (Ко) отношением полос $1690/1260+3040$ позволяет определять накопление кислорода в виде карбоксильных групп в структуре, образовавшихся на стадии седиментации или в процессе вторичного изменения УВ.

Структурно-кластерный анализ металлоорганических соединений (СКАМОС) направлен на выявление и измерение степени концентрации МОС золота. Они хорошо диагностируются на ИК-спектре по справочным таблицам [53] на полосах 2163, 2130, 2053, 1088, 775, 700, 667, 652, 590, 586, 583, 571, 570, 561, 550, 545, 540, 526, 517, 474, 458, 444, 430, 413 см^{-1} (рис. 3). Наиболее характерные полосы для диагностики золота представлены в табл. 1.

Установлено [53], что золото в структуре УВ может быть в форме кластеров $[(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{NCS})]_2$ или $[(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}]_2$, т. е. в основном тиоциановая и галогенная формы золота, которая по энергии связи совпадает с метильной в виде мостиков, тогда форма золота азотная (табл. 1).

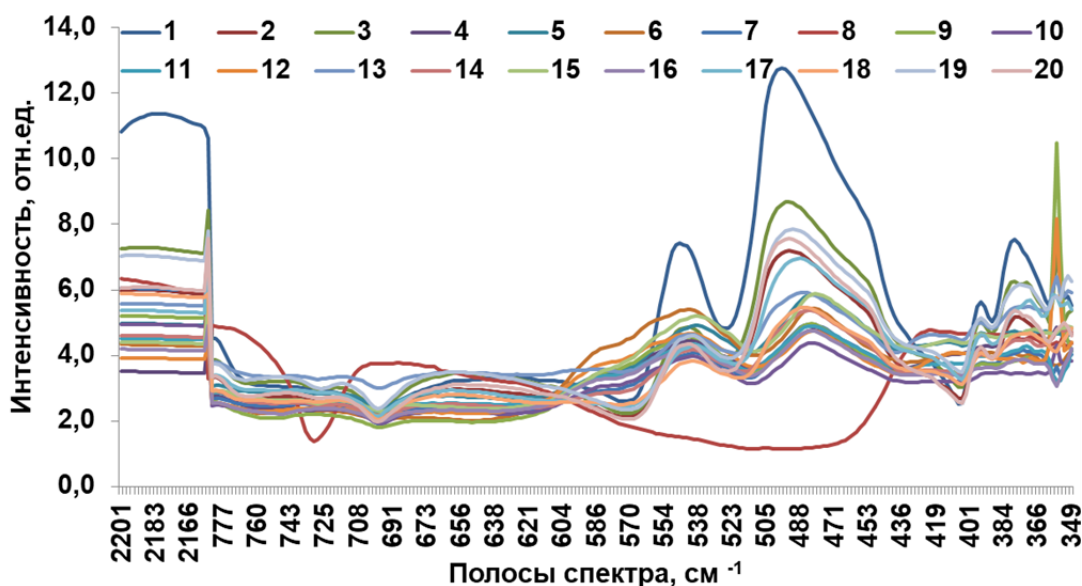


Рис. 3. Спектральная характеристика образцов №№ 1–20 в интервалах 2201–2166, 777–350 см⁻¹
Fig. 3. Spectral characteristics of samples no. 1–20 in the intervals 2201–2166, 777–350 cm⁻¹

Таблица 1. Характеристика металлоорганических соединений золота
Table 1. Characteristics of gold organometallic compounds

Форма координации Form of coordination	Название МОС и металл комплексов, формула Name of organometallic compounds and metal complexes, formula	Пример в изометрии Isometric example	Полосы ИК спектра, см ⁻¹ IR spectrum bands, cm ⁻¹
Плоская квадратная – плоскостные связи Flat square – planar connections	Традиционные и изотиоцианатные Traditional and isothiocyanate [(CH ₃) ₂ Au(NCS) ₂]		2163 ν(CN) 775 ν(CS)
Плоскостная квадратная в цис-положении – межплоскостные связи Planar square in cis position – interplanar connections	Тиоцианатные и изотиоцианатные через N-мостики – ν(AuN) / Thiocyanate and isothiocyanate through N-bridge – ν(AuN)		444, 430 δ(CNS)
Плоская квадратная – плоскостные связи тетрамерной структуры Flat square – planar bonds of tetrameric structure	Мостиговые метильные -цис-[(CH ₃) ₂ AuX ₂] Bridging methyl -cis-[(CH ₃) ₂ AuX ₂]		571, 561 совпадают с 444, 430 571, 561 are the same as 444, 430
Плоская квадратная – плоскостные связи Flat square – planar connections	Метилгалогенидные – общая формула цис- Methyl halide – general formula cis- [(CH ₃) ₂ AuX ₂] [(CH ₃) ₂ AuCl] ₂		571, 561, 550, 545
Цис и транс NCS или SCN – плоскостные и межплоскостные связи Cis and trans NCS or SCN – planar and interplanar connections	Псевдогалогенидные комплексы – K[Au(-SCN) ₄] Pseudo-halide complexes – K[Au(-SCN) ₄]		2130, 1088, 700, 458, 413

МОС золота в виде кластера [(CH₃)₂Au(NCS)]₂ на спектре идентифицируется на полосе 2163 см⁻¹ в виде валентной связи νCN, на полосе 775 см⁻¹ – νCS, которые характеризуют связи в плоскости молекул, на полосах 444 и 430 см⁻¹ это межплоскостные связи соединений δNCS или δCH. МОС золота кластера [(CH₃)₂AuCl]₂ идентифицируются как валентные колебания связи ν(MC) на полосах 571,

561, 550, 545 см⁻¹, т. е. отображаются связи фрагмента данного соединения в виде Au(CH₃)₂, если атом золота образует плоскую квадратную конфигурацию с двумя метильными группами цис-положения. Однако нередко возникают псевдогалогенидные комплексы K[Au(-SCN)₄], часто на полосах 2130, 700 см⁻¹ (табл. 1).

Результаты и обсуждения

Рассматриваемые результаты исследования образцов, отобранных в рудной зоне на участке Вернинского месторождения, могут являться основой для нового подхода в изучении концентрации золота, форм его нахождения в углеродистом веществе. Для этого использовались методы ИСП-МС, ИНАА и АПК СКАУФВ на базе ИК спектрометра с преобразователем Фурье.

Увязку результатов и их интерпретацию, изложенные в данной статье, следует рассматривать как попытку авторов предложить новый взгляд на выделение рудных подзон, учитывая роль ОВ в эпигенетическом наложении в виде вторичного прогрева сланцевых отложений биогенного происхождения, тем самым шире понимать метасоматизм и его влияние на образование рудного золота.

Таблица 2. Результаты изменения концентрации Au в разрезе рудной зоны/блока (по данным ИСП-МС, ИНАА, СГА, СКА, СГП, СКАМОС и температурной зональности)

Table 2. Results of changes in Au concentration in the section of the ore zone/block (according to ICP-MS, INAA, SGA, SKA, SGP, SKAMOS data and temperature zoning)

№ образца Sample no.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Содержание золота, г/т/Gold content, g/t																				
ИСП-МС	0,1	1,4	0,7	23,6	119,8	3,3	6,2	0,2	0,2	1,0	19,9	0,9	54,9	201,5	6,8	0,9	6,9	8,2	1,3	0,4
ИНАА	0,0	0,0	0,0	1,4	0,2	0,7	0,3	0,0	0,1	3,3	16,3	0,5	29,9	2,4	0,1	0,1	2,2	0,0	0,3	0,0
Структурно-групповой анализ (СГА)/Structural group analysis (SGA), %																				
D7500	2,4	7,9	7,0	15,7	10,4	8,3	4,7	6,9	11,7	5,9	12,0	10,9	19,6	11,8	9,9	10,3	9,2	5,6	6,2	8,2
D4000	0,5	5,7	4,8	11,9	6,9	6,8	0,9	2,0	9,6	2,4	7,5	6,9	14,9	10,7	8,6	8,4	8,4	4,1	4,4	7,1
D3400	3,6	1,1	1,2	0,1	0,5	0,0	0,5	3,3	0,2	0,4	0,3	0,4	0,5	0,5	0,1	0,2	0,6	0,7	1,0	0,8
D3300	2,8	2,8	2,4	4,2	5,0	4,5	7,8	2,8	5,1	7,7	6,1	6,3	3,4	4,5	4,5	5,2	3,0	4,8	2,3	1,8
D3040	0,6	1,1	0,9	2,0	2,0	1,8	3,3	1,7	2,1	3,1	2,6	2,4	1,5	1,7	2,0	2,4	1,1	2,3	1,0	0,6
D2920	0,3	1,4	1,7	1,5	0,9	0,1	1,2	6,6	0,3	0,6	0,7	0,2	1,4	0,7	1,1	0,9	0,5	1,9	2,0	0,9
D2860	0,4	1,5	2,0	1,6	1,0	0,0	1,2	6,1	0,2	0,6	0,7	0,2	1,6	0,8	1,1	0,7	0,6	2,0	2,3	1,0
D2000	20,8	19,0	19,4	19,9	16,6	14,3	12,1	0,9	17,8	11,5	17,3	15,0	21,9	20,1	17,9	17,7	18,6	16,0	17,2	19,7
D1690	4,5	7,4	7,9	9,4	9,4	6,0	11,4	15,2	7,1	9,3	8,8	7,1	6,2	8,2	10,2	9,1	6,4	10,4	8,8	6,4
D1650	3,8	5,7	6,5	8,5	6,3	3,6	5,7	17,0	3,7	3,4	4,3	2,8	3,6	4,8	8,4	6,4	4,7	7,4	7,4	5,3
D1600	9,2	10,6	11,1	6,8	11,0	7,7	14,4	8,7	9,0	12,1	10,7	8,7	7,1	10,7	8,9	10,6	9,8	12,6	11,6	10,0
D1550	3,6	0,8	0,1	0,1	0,1	4,3	0,1	0,0	1,6	0,2	0,2	1,4	0,1	-0,1	0,1	0,1	2,5	0,1	1,0	1,7
D1450	9,7	10,3	9,0	5,5	14,5	14,8	18,7	7,3	14,1	17,9	13,9	13,6	7,0	13,1	10,6	13,8	11,6	12,9	11,7	9,6
D1375	22,1	12,5	13,2	8,6	12,4	10,6	13,7	14,0	10,6	11,1	9,4	7,6	5,5	11,4	9,9	12,2	12,1	12,4	12,5	13,5
D1260	15,7	12,2	12,8	4,1	3,1	17,2	4,2	7,5	6,8	13,7	5,5	16,5	5,7	1,0	6,9	1,8	10,7	6,8	10,6	13,2
Структурно-кластерный анализ органической части (СКА)/Structural cluster analysis of organic part (SCA), %																				
vOCO	2,9	13,6	11,9	27,6	17,3	15,1	5,6	8,9	21,3	8,4	19,5	17,8	34,5	22,5	18,5	18,7	17,6	9,7	10,6	15,4
vNH	6,4	3,9	3,6	4,3	5,5	4,6	8,3	6,1	5,3	8,1	6,5	6,7	3,8	4,9	4,6	5,5	3,7	5,5	3,3	2,6
vCH	1,3	4,0	4,6	5,1	3,8	1,9	5,7	14,4	2,7	4,3	3,9	2,8	4,5	3,3	4,2	4,0	2,2	6,2	5,3	2,6
vCCN, vCNS	20,8	19,0	19,4	19,9	16,6	14,3	12,1	0,9	17,8	11,5	17,3	15,0	21,9	20,1	17,9	17,7	18,6	16,0	17,2	19,7
vCC	13,7	18,1	19,0	16,2	20,4	13,7	25,8	23,8	16,1	21,4	19,6	15,7	13,3	18,9	19,0	19,7	16,2	23,0	20,3	16,4
δNH	7,4	6,5	6,5	8,6	6,5	7,8	5,8	17,0	5,4	3,6	4,5	4,2	3,7	4,7	8,5	6,5	7,2	7,5	8,4	7,1
δCH	31,8	22,8	22,2	14,1	26,9	25,4	32,4	21,3	24,7	29,0	23,2	21,2	12,6	24,6	20,4	26,0	23,8	25,3	24,2	23,1
δCOC	15,7	12,2	12,8	4,1	3,1	17,2	4,2	7,5	6,8	13,7	5,5	16,5	5,7	1,0	6,9	1,8	10,7	6,8	10,6	13,2
Структурно-генетический анализ (СГП), отн. ед./Structural genetic analysis (SGP), rel. units																				
Пм	0,36	0,71	0,56	2,84	4,06	1,08	4,97	0,84	2,92	2,13	3,80	1,44	3,11	7,05	2,17	8,61	0,94	2,15	0,68	0,42
Пв	0,05	0,18	0,18	0,40	0,28	0,24	0,36	1,02	0,28	0,37	0,32	0,32	0,40	0,25	0,30	0,31	0,15	0,31	0,22	0,12
Пг	0,09	0,38	0,52	0,71	0,19	0,01	0,19	0,00	0,06	0,10	0,14	0,04	0,61	0,16	0,29	0,16	0,12	0,41	0,61	0,26
Ко	0,28	0,56	0,58	1,56	1,90	0,32	1,55	1,66	0,80	0,57	1,12	0,37	1,62	3,02	1,15	2,47	0,55	1,14	0,76	0,47
П _{Уг-с}	0,05	0,27	0,34	0,98	0,72	0,01	0,69	1,95	0,10	0,11	0,30	0,03	3,14	1,81	0,37	2,02	0,12	0,67	0,47	0,17
П _л	0,58	0,73	0,65	1,39	3,80	0,55	3,74	0,00	1,56	1,05	2,23	0,65	5,97	11,10	1,25	14,49	0,93	1,62	0,78	0,66
Структурно-кластерный анализ металлоорганических соединений (СКАМОС) Structural cluster analysis of organometallic compounds (SCAOMC), %																				
2163	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
1088	0,04	0,04	0,04	0,00	0,03	0,01	0,07	0,10	0,05	0,06	0,05	0,00	0,04	0,05	0,01	0,05	0,06	0,05	0,03	0,03
775	0,44	0,34	0,34	0,27	0,27	0,37	0,26	-0,53	0,30	0,23	0,22	0,28	0,19	0,28	0,28	0,29	0,30	0,28	0,32	0,36
700	0,72	0,74	0,68	0,68	0,66	0,73	0,74	0,46	0,78	0,74	0,68	0,70	0,56	0,72	0,67	0,73	0,70	0,72	0,65	0,74
667	0,54	0,35	0,35	0,33	0,30	0,46	0,29	-0,40	0,38	0,27	0,26	0,33	0,21	0,33	0,35	0,33	0,33	0,29	0,32	0,39
652	0,52	0,34	0,34	0,34	0,30	0,48	0,29	-0,38	0,39	0,27	0,26	0,33	0,21	0,33	0,36	0,33	0,33	0,29	0,31	0,37
571	0,63	0,50	0,54	0,13	0,20	0,09	0,20	-0,12	0,13	0,13	0,14	0,09	0,21	0,25	0,18	0,17	0,42	0,34	0,50	0,55
570	0,63	0,50	0,54	0,12	0,20	0,09	0,20	-0,12	0,13	0,13	0,14	0,08	0,20	0,24	0,18	0,16	0,42	0,34	0,50	0,55
561	0,46	0,42	0,45	0,08	0,15	0,04	0,16	-0,09	0,09	0,09	0,10	0,05	0,17	0,19	0,13	0,12	0,36	0,29	0,43	0,46
540	0,19	0,20	0,21	0,03	0,07	0,00	0,08	-0,04	0,04	0,04	0,05	0,01	0,09	0,10	0,05	0,06	0,19	0,15	0,20	0,21
526	0,35	0,28	0,30	0,08	0,11	0,07	0,13	0,02	0,10	0,09	0,10	0,06	0,14	0,14	0,09	0,11	0,24	0,20	0,28	0,30
430	0,40	0,28	0,28	0,12	0,14	0,16	0,14	-0,53	0,16	0,13	0,12	0,11	0,11	0,17	0,13	0,15	0,21	0,18	0,25	0,30
Степень проявления температуры в углеродистых веществах/Degree of temperature manifestation in carbonaceous substances, °C																				
Т	77	95	87	192	244	112	281	101	195	160	232	129	204	365	162	425	106	161	93	80

Примечание: цветовые обозначения приведены на рис. 5.

Note: color designations are shown in Fig. 5.

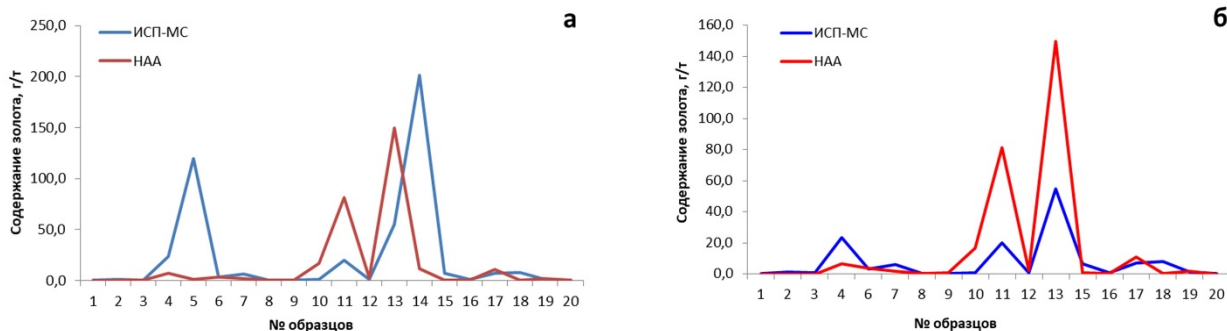


Рис. 4. Количество Au в УВ по данным ИСП-МС и ИНАА (увеличенные в 5 раз): а) с вихревыми значениями образцов №№ 5 и 14; б) без вихревых значений образцов №№ 5 и 14

Fig. 4. Au amount in organic matter by ICP-MS and INAA methods (increased by 5 times): а) with vortex values of samples no. 5 and 14; б) without vortex values of samples no. 5 and 14

В табл. 2 представлены результаты изменения концентрации Au методами ИСП-МС и ИНАА и показателей СГА, СКА, СГП, СКАМОС в углеродистом веществе в виде температурной зональности ($T^{\circ}\text{C}$) в разрезе рудной зоны/рудного блока.

Все значения представленных видов анализов получены путём измерения, за исключением температуры прогрева рудной зоны/рудного блока, получение которой описано ниже. Сравнительный анализ содержания золота в образцах с удалением и без удаления органики методами ИСП-МС и ИНАА необходим для последующей интерпретации их с ИК спектрометрическими данными. Надо отметить, что методы ИСП-МС и ИНАА отражают единую тенденцию изменения Au в рудной зоне (рис. 4, а, б), тогда вихревые значения содержания Au, полученные методом ИСП-МС в образцах №№ 5 и 14 (рис. 4, а), следует относить к ошибке ($r=0,17$). Тогда после исключения данных образцов корреляция становится на уровне $r=0,90$ (рис. 4, б), а это как раз показывает, что эти методы отражают тенденцию концентрации золота в рудной зоне/рудном блоке по профилю отбора образцов.

Однако разный уровень значений золота в пробах, если применять одновременно два метода, указывает на то, что физическое различие этих методов необходимо учитывать. В частности, при определении золота в УВ. Например, важным аспектом, связанным с концентрацией золота, является характер проявления метасоматизма, который в виде взаимодействия горячих гидротермальных парогазовых растворов с органической частью углеродистых веществ чёрных сланцев приводил к их прогреву и изменению атомарно-молекулярной и надмолекулярной (кластерной) организации. По сути, это явление носит характер эпигенетического процесса, т. е. локальный метасоматизм имеет черты контактового метаморфизма [27] в виде углефикации ОВ.

С этой целью были использованы результаты исследований [51] по определению палеотемпературы. В этом исследовании приводятся два уравнения, одно – для определения показателя отражения витринита сингенетических каустобиолитов сапропелевого происхождения:

$$Ro=0,4862Pm+0,4776,$$

где Ro – показатель отражения витринита; Pm – показатель метаморфизации.

Другое уравнение – для оценки палеотемпературы через показатель Ro:

$$T^{\circ}\text{C}=112,02Ro^{0,8683}.$$

Преобразуя эти два уравнения методом подстановки, авторы получили формулу определения температурного воздействия на углеродистое вещество вследствие воздействия на них геологических процессов:

$$T^{\circ}\text{C}=112,02(0,4862Pm+0,4776)^{0,8683}.$$

Наличие температуры воздействия метасоматизма на УВ даёт лучшее восприятие для выделения в рудной зоне/рудном блоке разнотемпературных интервалов (табл. 2), которые, обусловлено, отражают химическую неоднородность УВ по групповому составу белков, жиров, углеводов (целлюлозы), реже лигнина, низших растений – образователей донных осадков, которые в последующем преобразуются в сапропелевый материал. Несомненно, это повлияло в процессе литификации сапропелевых веществ на характер полимеризации органической части УВ.

Подтверждается это корреляцией показателя P_{I+L} с содержанием Au методами ИСП-МС ($r=0,42$) и ИНАА ($r=0,54$), и видно (табл. 2), что она обусловлена возрастанием значений этого показателя в образцах №№ 4, 5, 7, 11, 13, 14, 16, 18 однонаправленно с температурой прогрева. Изменчивость показателей Pm ($r=0,53$), Ko ($r=0,70$),

P_1 ($r=0,53$) дополняет особенности структурного преобразования ОБ под влияние метасоматизма и отражает разные стороны температуры прогрева УВ гидротермальными растворами. В свою очередь корреляционная связь концентрации Au методом ИСП-МС с показателем $T^{\circ}\text{C}$ – на уровне 0,53, тогда как с методом ИНАА $r=0,17$.

Такая же корреляционная связь отмечается между содержанием Au (метод ИНАА) с кластерами νOCO ($r=0,60$) и δCH ($r=0,50$) и с кластером δCOC ($r=0,54$), при оценке золота методом ИСП-МС. Кластеры: νOCO – винилокси и оксетан соединения, δCH – метильные группы и δCOC – простые эфиры, указывают на то, что золото связано с кислородом и метильными группами в плоскости атомов и молекул и в надмолекулярном пространстве в виде координационных соединений металла с органическими лигандами и кластерами МОС.

Обобщая наблюдения (табл. 2), было проведено их ранжирование по температуре возрастания, и выяснилось, что она обуславливается групповым составом растений-образователей УВ, а именно белковыми и жировыми соединениями, которые в структуре характеризуются количеством связей углерода с углеродом (C-C), азотом (C-N, C=N), водородом (C-H) и кислородом (C-O).

С температурой коррелируют связи углерода с азотом, водородом и кислородом в виде соединений: C-C ($r=0,51$), C-N ($r=0,49$), C=N ($r=0,42$), C-H ($r=0,50$), C-O ($r=0,65$). Чтобы установить их местоположение в структуре УВ, был сделан расчёт каркасных связей углерода, а именно, отношение суммы атомов углерода с азотом, кислородом и водородом к количеству связей углерод–углерод. Также определено количество связей сопряжения (π -связи) через отношение суммы атомов углерода с азотом, кислородом и водородом к количеству связей C=C=N (кумулены).

Выяснилось, что влияние температуры обуславливает доминирование связей C-N в большей мере

в местах сопряжения кластеров C=C=N, меньше в углеродном каркасе (C-C), при этом отмечается концентрация связей C-O. Роль белков и жиров отражают азотные и водородные связи с углеродом, которые доминируют в структуре УВ. Через их отношения между собой показано, что в интервале $87\text{--}162^{\circ}\text{C}$, из-за повышенного содержания азотных связей с углеродом, не происходит активного метасоматизма в части концентрации золота в УВ. Тогда как в интервале $192\text{--}366^{\circ}\text{C}$ разрыв этих связей обеспечивал проявление восстановительных каталитических реакций с участием углеводородов с концентрацией золота в разных состояниях.

В связи с этим были выделены подзоны с участием/неучастием органических соединений (рис. 5).

Третьей составляющей проведённого эксперимента было наблюдение изменчивости корреляционной связи перечисленных выше спектральных полос, предназначенных для идентификации МОС золота. Путём разделения образцов на высококонцентрированные ($\text{Au}>1,0\%$) и низкоконцентрированные ($\text{Au}<1,0\%$) УВ по содержанию золота были выделены полосы 2163, 1088, 775, 700, 667, 652, 571, 570, 561, 540, 526, 430 см^{-1} .

Методом ИНАА установлено, что с высоким содержанием золота коррелирует интенсивностью полос 775 ($r=-0,75$), 700 ($r=-0,84$), 667 ($r=-0,69$), 652 ($r=-0,67$), 430 ($r=-0,54$). Методом ИСП-МС – с низким содержанием Au с полосами 2163 ($r=-0,84$), 1088 ($r=-0,56$), 700 ($r=-0,72$), 652 ($r=0,31$), и методом ИНАА – с полосами 571, 570, 561, 540, 526 ($r=-0,30\text{--}0,35$). В целом полосы 2163, 1088, 775, 700, 430 см^{-1} обращают на себя внимание, особенно полоса 700 см^{-1} , у которой полосы 667 и 652 являются дуплетными, а значит, кластеры МОС данной формы однозначно идентифицируются на спектре. Поэтому, сопоставляя выявленные критерии оценки форм клатратов ОБ и МОС с показателями СГП, авторы обозначили следующие корреляционные связи между ними приведённые в табл. 3.

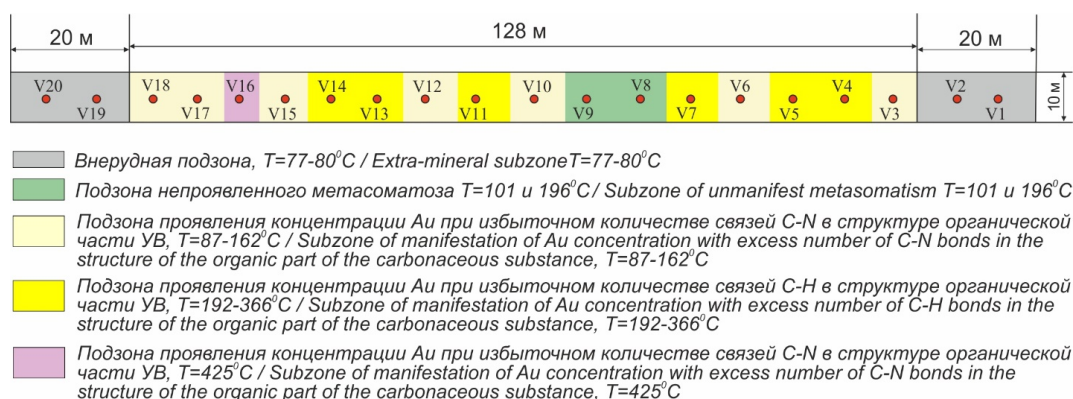


Рис. 5. Температурная зональность выявленных подзон в пределах рудной зоны/рудного блока Вернинского месторождения. Остальные условные обозначения – на рис. 2

Fig. 5. Temperature zoning of identified subzones within the ore block of the Verninskoe deposit. The rest symbols are in Fig. 2

Во-первых, плоская форма координации МОС Au в виде клатрата $[(CH_3)_2Au(NCS)_2]$ имеет связи с концевыми фрагментами ОБ в виде винилокси $(OCHCH_2)$ или оксетан $(>C=(CH_2)_2=O)$ соединений. Это кластерное сопряжение $[(CH_3)_2Au(NCS)]$ с νOCO , которое хорошо регистрируется на полосе 2163 см^{-1} не зависимо от содержания золота в УВ. При высоких содержаниях могут образовываться связи νOCO с AuN, что фиксируется на полосе 430 см^{-1} .

В местах нахождения межплоскостных связей в форме δCH (в основном метильные группы) могут возникать сопряжения с псевдогалогенидными комплексами в виде клатрата $K[Au(-SCN)_4]$, который плоскостными и межплоскостными связями NCS или SCN групп образует мостики металла с ОБ. Такие формы регистрируются на полосах 540 и 526 см^{-1} , при низких содержаниях золота их можно видеть на полосах 1088 , 667 , 652 (область полосы 700 см^{-1}), но это уже плоскостные связи метилгалогенидов в виде *цис*- $[(CH_3)_2AuX_2]$ или кластеров $[(CH_3)_2Au(NCS)]$ при наличии полосы 775 см^{-1} .

В местах простых эфиров в виде межплоскостных связей δCOC также могут возникать вышеупомянутые сопряжения, но их отличительной чертой является только надмолекулярное местоположение.

Во-вторых, показатели Пм, Ко, P_{Vt+L} , P_L , отражающие процессы седиментогенеза, диагенеза, катагенеза и эпигенеза в разной степени проявления, обуславливают разные содержания золота в УВ. Это будет проявляться на ИК-спектре дуплет 540 и 526 см^{-1} , который указывает на высокое содержание золота. Когда же появляется триплет 571 , 540 , 526 и полоса 1088 , то следует ожидать в основной массе УВ низкое содержание золота, которое находится в атомарно-молекулярной системе организации его структуры.

В целом обозначенная взаимосвязь показателей СГП с содержанием золота требует более детального изучения, которое позволит определять их как факторы геологических процессов, а именно, разделять с их помощью проявление регионального метаморфизма и локального метасоматизма (с позиции изменчивости УВ).

Таблица 3. Критерии оценки форм клатратов ОБ, МОС и структурно-генетических показателей

Table 3. Criteria for assessing forms of clathrates of organic matter, organometallic compounds and structural and genetic indicators

Полосы (см ⁻¹) для идентификации МОС золота Bands (cm ⁻¹) for identification of organometallic compounds of gold												Показатели СКА и СГП SKA and SGP indicators
2163	1088	775	700	667	652	571	570	561	540	526	430	
Общая выборка (20 образцов)/Total sample (20 samples)												
-0,56	-0,54	-	-	-	-	-	-	-0,33	-0,63	-0,53	-	νOCO
-	0,49	-	-	-	-	-	-	-	0,43	0,50	-	δCH
-	-	-	-	-	-	-	0,36	0,42	0,42	-	-	δCOC
-0,50	-	-	-	-	-	-0,35	-0,49	-0,49	-0,51	-	-	Пм
-	-	-	-	-	-	-	-0,42	-0,57	-0,61	-	-	Ко
-	-	-	-	-	-	-	-	-0,39	-0,80	-0,39	-	ΠVt+I
-0,34	-	-	-	-	-	-0,47	-0,55	-0,65	-0,84	-0,37	-	Π
Выборка из образцов №№ 2, 4–7, 10, 11, 13, 14, 17–19 (Au>1 г/т) Selection from samples no. 2, 4–7, 10, 11, 13, 14, 17–19 (Au>1 g/t)												
-0,53	-0,54	-	-	-	-	-	-	-0,64	-0,67	-0,71	-0,70	νOCO
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,46	0,63	0,41	δCH
-	-	0,46	-	-	-	-	-	0,58	0,52	-	0,47	δCOC
-0,57	-0,63	-0,45	-	-	-	0,51	-	-0,81	-0,62	-	-	Пм
-0,45	-0,43	-0,50	-	-	-	0,49	-	-0,84	-0,65	-	-	Ко
-	-	-0,63	-	-	-	-	-0,60	-0,93	-0,91	-0,96	-	ΠVt+I
-	-	-	-	-	-	0,40	-	-0,95	-0,85	-0,83	-	Π
Выборка из образцов №№ 1, 3, 8, 9, 12, 15, 16, 20 (Au<1 г/т) Selection from samples no. 1, 3, 8, 9, 12, 15, 16, 20 (Au<1 g/t)												
-0,74	-0,91	-0,85	0,81	0,76	-	-0,41	-0,55	-0,57	-1,00	-1,00	-	νOCO
-	-0,83	0,44	-	0,97	-0,60	-	-	-	1,00	1,00	0,74	δCH
-	0,87	-	-	-0,62	-	0,83	0,67	0,62	1,00	-1,00	-0,57	δCOC
-0,48	-0,96	0,41	0,81	0,98	-0,94	-0,96	-0,69	-0,82	-1,00	1,00	-	Пм
-	0,97	-	-	0,62	м	-0,99	-0,63	-	-1,00	1,00	-	Ко
-	0,87	-	-0,88	-	0,67	-0,99	-	-	-1,00	1,00	0,79	ΠVt+I
-	-0,90	-	0,49	0,98	-0,79	-1,00	-0,64	-0,82	-1,00	1,00	0,45	Π
	Кластеры C–O связей/Clusters of carbon–oxygen bonds							Кластеры C–H связей/Carbon–hydrogen bond clusters				

Заключение

Предлагаемый подход определения металлоорганических соединений, в частности соединений золота с функциональными группами органической части УВ, позволяет утверждать, что разное приготовление проб, а главное – разный физический эффект оценки состояния структуры исследуемого вещества открывают новые возможности изучения углеродистых веществ черносланцевых отложений.

Оценка концентрации Au в УВ методом ИСП-МС строится на электрохимическом анализе по концентрации ионов и электронов, методом ИНАА – на радиоактивном распаде ядер элемента, а методом СКАУФВ – на колебательных связях элементов. Столь разные объекты наблюдения дают основание сделать следующие выводы.

Методом ИСП-МС хорошо определяются формы золота в надмолекулярной части структуры УВ, т. е. формы Au с межплоскостными связями, методом ИНАА – в атомарно-молекулярной части, т. е. формы Au с плоскостными связями. С помощью этих методов установлены доминирующие органические кластеры νOCO , δCH , δCOC , с которыми имеются сопряжения клатратов в виде $\text{K}[\text{Au}(\text{-SCN})_4]$ с плоскостными и межплоскостными связями NCS-или SCN-групп, и клатратами в виде *цис*- $[(\text{CH}_3)_2\text{AuX}_2]$ или $[(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{NCS})]$, характеризующимися как металлоорганические соединения (МОС).

Другой особенностью определения МОС Au является выявление генетических факторов структурно-генетическими показателями (Пм, Ко, $\text{P}_{\text{I+L}}$, P_{I}) значимости процессов седиментогенеза, диаге-

неза, катагенеза и эпигенеза при концентрации в УВ. В частности, дуплет полос МОС Au 540 и 526 cm^{-1} указывает на высокое содержание золота, а триплет 571, 540, 526 и полоса 1088 будут указывать на то, что в основной массе УВ низкое содержание золота.

В целом через показатель Пм можно определить уровень температурного воздействия на осадочные отложения процессов регионального метаморфизма и околорудного метасоматизма – внедрение горячих гидротермальных растворов, обуславливающих вторичный прогрев по зонам трещиноватости пород в осадочные органоминеральные отложения чёрных сланцев.

Эпигенетическое наложение, проявленное вторичным прогревом по указанным выше зонам, в конечном итоге оставило след – это образование подзон в рудной зоне, в которых протекали термохимические процессы при взаимодействии углефицированного ОВ сапропелевого характера образования с гидротермальными флюидами (парогазовыми и водными растворами). В результате этих реакций, обусловленных оптимальной температурой, миграция золота в системе «полимер-минерал» проходила разной степенью концентрации Au в формах МОС.

В связи с этим в рудной зоне были установлены подзоны концентрации Au, обусловленные температурной зональностью в виде проявления локального метасоматизма, на который оказывал влияние белково-жировой состав растений – образователей УВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huyck H.L.O. Proposed definition of “black shale” and “metalliferous black shale” for IGCP# 254 // Eighth IAGOD Symposium, Geological Survey of Canada. – Ottawa, 1990. – P. A183–A184.
2. Wignall P.B. Black shales. – USA: Oxford University Press, 1994. – 172 p.
3. Ketris M.P., Yudovich Y.E. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals // International Journal of Coal Geology. – 2009. – Vol. 78. – № 2. – P. 135–148.
4. Rogov M., Shchepetova E., Zakharov V. Late Jurassic – earliest Cretaceous prolonged shelf dysoxic–anoxic event and its possible causes // Geological Magazine. – 2020. – Vol. 10. – № 157. – P. 1622–1642.
5. Рафаилович М.С. Крупнотоннажные месторождения золота и цветных металлов Казахстана // Руды и металлы. – 2011. – № 1. – С. 23–35.
6. Gavshin V.M., Zakharov V.A. Geochemistry of the Upper Jurassic-Lower Cretaceous Bazhenov Formation, West Siberia // Economic Geology. – 1996. – Vol. 91. – P. 122–133.
7. Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Эдер В.Г. Халькофильные элементы в черных сланцах баженовской свиты Западно-Сибирского морского бассейна // Геология и геофизика. – 2016. – Т. 57. – № 4. – С. 771–781.
8. Геохимические особенности пород баженовской и абалакской свит (Западная Сибирь) / А.Ю. Бычков, Г.А. Калмыков, И.А. Бугаев, Н.А. Балущкина, А.Г. Калмыков // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2016. – № 6. – С. 86–93.
9. Черные сланцы баженовской свиты / Л.П. Рихванов, Д.Г. Усольцев, М.В. Шалдыбин, Б.Р. Соктоев // Деловой журнал NEFTEGAZ.RU. – 2019. – Т. 90. – № 6. – С. 32–39.
10. Волкова И.Б. Связь состава и метаморфизма органического вещества с металлоносностью черных сланцев // Руды и металлы. – 1993. – № 1–2. – С. 29–31.
11. Обзор техногенных и вторичных золотосодержащих отходов и способы извлечения из них золота / С.А. Федоров, А.М. Амдур, А.Н. Малышев, П.Ф. Каримова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2021. – № 11-1. – С. 346–365.
12. Crabtree R.H. The organometallic chemistry of the transition metals. – New Haven: John Wiley & Sons, 2009. – 546 p.
13. Опыт сопряженного анализа изотопного состава углерода и азота в углеродистых веществах разного происхождения / В.И. Силаев, И.В. Смолева, А.И. Антошкина, И.И. Чайковский // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Материалы научных чтений памяти П.Н. Чирвинского. – Пермь: Изд-во ПГУ, 2012. – № 15. – С. 342–366.

14. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Лихойдов Г.Г. Влияние серы на хемосорбцию золота углеродистым веществом при 200–400 °C и $P_{\text{общ}}=1$ кбар // Доклады Академии наук. – 2009. – Т. 429. – № 6. – С. 806–808.
15. Кузьмина Т.В., Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г. Экспериментальное исследование взаимодействия платины с углеродистым веществом и серой при 200–400 °C и 1 кбар // Доклады Академии наук. – 2013. – Т. 452. – № 6. – С. 653–657.
16. Марченко Л.Г. Наноминералогия золота, платины и углерода – инновационный критерий комплексной оценки и переоценки золоторудных месторождений «черносланцевого» типа // Золото и технологии. – 2018. – № 1 (39). – С. 114–125.
17. Опыт исследований природных углеродистых веществ и некоторых их синтетических аналогов методом рамановской спектроскопии / В.И. Силаев, В.П. Лютоев, В.А. Петровский, А.Ф. Хазов // Минералогический журнал. – 2013. – Т. 35. – № 3. – С. 33–47.
18. Groves D.I. The crustal continuum model for late-Archaeon lode-gold deposits of the Yilgarn Block, Western Australia // Mineralium Deposita. – 1993. – Vol. 28. – P. 366–374.
19. Orogenic gold deposits: a proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types / D. Groves, R. Goldfarb, M. Gebre-Mariam, S. Hagemann, F. Robert // Ore Geology Reviews. – 1998. – Vol. 13. – № 1–5. – P. 7–27.
20. Goldfarb R.J., Groves D.I., Gardoll S. Orogenic gold and geologic time: a global synthesis // Ore Geology Reviews. – 2001. – Vol. 18. – № 1–2. – P. 1–75.
21. Distribution, character, and genesis of gold deposits in metamorphic terran / R.J. Goldfarb, T. Baker, B. Dubé, D. Groves, C.J.R. Hart, P. Gosselin // One Hundredth Anniversary Volume. – Denver: Society of Economic Geologists, 2005. – P. 407–450.
22. Phanerozoic continental growth and gold metallogeny of Asia / R.J. Goldfarb, R.D. Taylor, G.S. Collins, N.A. Goryachev, O.F. Orlandini // Gondwana Research. – 2014. – Vol. 25. – № 1. – P. 48–102.
23. Goldfarb R.J., Groves D.I. Orogenic gold: common or evolving fluid and metal sources through time // Lithos. – 2015. – Vol. 233. – P. 2–26.
24. ^{40}Ar - ^{39}Ar and Rb-Sr age constraints on the formation of Sukhoi-Log-style orogenic gold deposits of the Bodaibo District (Northern Transbaikalia, Russia) / A.V. Chugaev, A.E. Budyak, Y.O. Larionova, I.V. Chernyshev, A.V. Travin, Y.I. Tarasova, B.I. Gareev, G.A. Batalin, I.V. Rassokhina, T.I. Oleinikova // Ore Geology Reviews. – 2022. – Vol. 144. – P. 1–20.
25. Large R.R., Bull S.W., Maslennikov V.V. A carbonaceous sedimentary source-rock model for Carlin-type and orogenic gold deposits // Economic Geology. – 2011. – Vol. 106. – P. 331–358.
26. Буряк В.А. Метаморфизм и рудообразование. – М.: Недра, 1982. – 256 с.
27. Кучеренко И.В. Магматогенная концепция гидротермального рудообразования в черносланцевых толщах // Руды и металлы. – 1993. – № 3–6. – С. 17–24.
28. Изотопный состав свинца по данным высокоточного MC-ICP-MS-метода и источники вещества крупномасштабного благороднометалльного месторождения Сухой Лог (Россия) / И.В. Чернышев, А.В. Чугаев, Ю.Г. Сафонов, М.Р. Сароян, М.А. Юдовская, А.В. Еремина // Геология рудных месторождений. – 2009. – Т. 51. – № 6. – С. 550–559.
29. Groves D.I., Santosh M. The giant Jiaodong gold province: the key to a unified model for orogenic gold deposits? // Geoscience Frontiers. – 2016. – Vol. 7. – № 3. – C. 409–417.
30. Mineralogical and isotope-geochemical ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$ and Pb-Pb) characteristics of the Krasniy gold mine (Baikal-Patom Highlands): constraining ore-forming mechanisms and the model for Sukhoi Log-type deposits / Y.I. Tarasova, A.E. Budyak, A.V. Chugaev, N.A. Goryachev, V.L. Tauson, S.Y. Skuzovatov, V.N. Reutsky, V.D. Abramova, B.I. Gareev, N.N. Bryukhanova, A.V. Parshin // Ore Geology Reviews. – 2020. – Vol. 119. – P. 1–24.
31. Goldfarb R.J., Pitcairn I. Orogenic gold: is a genetic association with magmatism realistic? // Miner Deposita. – 2023. – Vol. 58. – P. 5–35.
32. Yakubchuk A. Russian gold mining: 1991 to 2021 and beyond // Ore Geology Reviews. – 2023. – Vol. 153. – P. 105287.
33. Золоторудные гиганты России и мира / М.М. Константинов, Е.М. Некрасов, А.А. Сидоров, С.Ф. Стружков / под ред. М.З. Зиннатуллина, Ю.В. Прусс. – М.: Научный мир, 2000. – 272 с.
34. Золоторудное месторождение Сухой Лог – переоценка и оценка прогноза рудного поля и района / И.Ф. Мигачев, И.А. Карпенко, А.И. Иванов, А.А. Черемисин, Д.А. Куликов // Отечественная геология. – 2008. – № 2. – С. 55–67.
35. Gold mineralisation and orogenic metamorphism in the Lena province of Siberia as assessed from Chertovo Koryto and Sukhoi Log deposits / M.A. Yudovskaya, V.V. Distler, V.Y. Prokofiev, N.N. Akinfiyev // Geoscience Frontiers. – 2016. – № 3 (7). – C. 453–481.
36. Савчук Ю.С., Волков А.В. Крупные и суперкрупные орогенные золотые месторождения: геодинамика, структура, генетические следствия // Литосфера. – 2019. – Т. 19. – № 6. – С. 813–833.
37. Этапы формирования Бодайбинского золоторудного района / И.К. Рундквист, В.А. Бобров, Т.Н. Смирнова, М.Ю. Смирнов, М.Ю. Данилова, А.А. Ащеулов // Геология рудных месторождений. – 1992. – Т. 34. – № 6. – С. 3–15.
38. Модель рудно-магматической системы золото-платинового месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь, Россия) / Н.П. Лаверов, Э.Н. Лишневский, В.В. Дистлер, А.А. Чернов // Доклады Академии наук. – 2000. – Т. 375. – № 5. – С. 652–656.
39. Околорудный метасоматизм терригенных углеродистых пород в Ленском золоторудном районе / В.Л. Русинов, О.В. Русинова, С.Г. Кряжев, Ю.В. Щегольков, Э.И. Алышева, С.Е. Борисовский // Геология рудных месторождений. – 2008. – Т. 50. – № 1. – С. 3–46.
40. Соотношение процессов метаморфизма и рудообразования на золотом черносланцевом месторождении Сухой Лог по данным U-Th-Pb-изотопного SHRIMP-датирования акцессорных минералов / М.А. Юдовская, В.В. Дистлер, Н.В. Родионов, А.В. Мохов, А.В. Антонов, С.А. Сергеев // Геология рудных месторождений. – 2011. – Т. 53. – № 1. – С. 32–64.
41. Петролого-геохимические черты околорудного метасоматизма в золоторудном месторождении Сухой лог (Ленский район). Ч. 3. Геохимия золота и серебра / И.В. Кучеренко, Р.Ю. Гаврилов, В.Г. Мартыненко, А.В. Верховин // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 1. – С. 33–40.
42. Буряк В.А., Михайлов Б.К., Цымбалюк Н.В. Генезис, закономерности размещения и перспективы золото- и платиноносности черносланцевых толщ // Руды и металлы. – 2002. – № 6. – С. 25–36.

43. Metallogeny of gold deposits of China / J. Shao, H. Defeng, K. Xiangmin, S. Naiwu // *Geology and Resources*. – 2004. – Vol. 13. – № 4. – P. 246–250.
44. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena gold province, Russia / R.R. Large, V.V. Maslennikov, F. Robert, L.V. Danyushevsky, Z. Chang // *Economic Geology*. – 2007. – Vol. 102. – № 7. – P. 1233–1267.
45. Age and pyrite Pb-isotopic composition of the giant Sukhoi Log sediment-hosted gold deposit, Russia / S. Meffre, R.R. Large, R. Scott, J. Woodhead, Z. Chang, S.E. Gilbert, L.V. Danyushevsky, V. Maslennikov, J.M. Hergt // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2008. – Vol. 72. – № 9. – P. 2377–2391.
46. Кизильштейн Л.Я. Роль органического вещества в образовании месторождений золота (на примере черных сланцев) // *Российский химический журнал*. – 2000. – Т. XLIV. – № 3. – С. 108–114.
47. Distribution of trace elements between carbonaceous matter and sulfides in a sediment-hosted orogenic gold system / Y.-F. Wu, K. Evans, L.A. Fisher, M.-F. Zhou, S.-Y. Hu, D. Fougereuse, R.R. Large, J.-W. Li // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2020. – Vol. 276. – P. 345–362.
48. Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии. Труды Биогеохимической лаборатории. – М: изд. АН СССР, 1935. – Т. 16. – 320 с.
49. Аналитические подходы к количественному определению содержаний химических элементов в углях и углистых породах с использованием методов ИСП-МС и ИНАА / Н.В. Зарубина, М.Г. Блохин, Д.С. Остапенко, И.Ю. Чекрызов, С.И. Арбузов, А.Ф. Судыко // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2021. – Т. 332. – № 3. – С. 99–112.
50. Возможности инфракрасной спектроскопии диффузного отражения для изучения органических веществ каустобиолитов / В.П. Иванов, А.А. Дмитриенко, И.В. Рычкова, Е.Р. Исаева, Т.В. Тимкин, Д.А. Болдина, М.Г. Пахтаева // *Кокс и химия*. – 2023. – № 5. – С. 1–14.
51. Иванов В.П., Дмитриенко А.А. Определение типов связей кремния с функциональными группами в структурах органических веществ растительного происхождения с помощью метода диффузного отражения инфракрасной спектроскопии // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 8. – С. 36–45.
52. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строение. Изд. 2-е. / отв. ред. И.И. Моисеев. – М.: Ленанд, 2020. – 362 с.
53. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry. – Hoboken: John Wiley & Sons. 2009. – 400 p.

Информация об авторах

Владимир Петрович Иванов, доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. ivp2005@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0001-7468-0174>

Тимофей Васильевич Тимкин, кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. timkin@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-8113-3555>

Дарья Александровна Болдина, студент Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. daboldina@gmail.com

Марина Геннадьевна Пахтаева, студент Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. mgp3@tpu.ru

Поступила в редакцию: 06.11.2023

Поступила после рецензирования: 21.11.2023

Принята к публикации: 25.01.2024

REFERENCES

1. Huyck H.L.O. Proposed definition of “black shale” and “metalliferous black shale” for IGCP# 254. *Eighth IAGOD Symposium, Geological Survey of Canada*. Ottawa, 1990. pp. A183–A184.
2. Wignall P.B. *Black shales*. USA, Oxford University Press, 1994. 172 p.
3. Ketris M.P., Yudovich Y.E. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*, 2009, vol. 78, no. 2, pp. 135–148.
4. Rogov M., Shchepetova E., Zakharov V. Late Jurassic – earliest Cretaceous prolonged shelf dysoxic–anoxic event and its possible causes. *Geological Magazine*, 2020, vol. 10, no. 157, pp. 1622–1642.
5. Rafailovich M.S. Large-tonnage deposits of gold and non-ferrous metals in Kazakhstan. *Ores and metals*, 2011, no. 1, pp. 23–35. (In Russ.)
6. Gavshin V.M., Zakharov V.A. Geochemistry of the Upper Jurassic–Lower Cretaceous Bazhenov Formation, West Siberia. *Economic Geology*, 1996. vol. 91. pp. 122–133.

7. Zanin Y., Zamirailova A.G., Eder V.G. Chalcophile elements in black shales of the Bazhenov formation, West Siberian sea basin. *Russian Geology and Geophysics*, 2016, vol. 57, no. 4, pp. 608–616.
8. Bychkov A.Y., Kalmykov G.A., Bugaev I.A., Balushkina N.A., Kalmykov A.G. Geochemical features of bazhenov and abalak formations (Western Siberia). *Moscow University Geology Bulletin*, 2016, no. 6, pp. 86–93. (In Russ.)
9. Rihvanov L.P., Usol'tsev D.G., Shaldybin M.V., Soktoev B.R. Black shales of the Bazhenov formation. *NEFTEGAZ.RU*, 2019, vol. 90, no. 6, pp. 32–39. (In Russ.)
10. Volkova I.B. Relationship between the composition and metamorphism of organic matter and the metal content of black shales. *Ores and Metals*, 1993, no. 1–2, pp. 29–31. (In Russ.)
11. Fedorov S.A., Amdur A.M., Malyshev A.N., Karimova P.F. Review of technogenic and secondary gold-containing waste and methods for extracting gold from them. *Mining information and analytical bulletin*, 2021, no. 11–1, pp. 346–365. (In Russ.)
12. Crabtree R.H. *The organometallic chemistry of the transition metals*. New Haven, John Wiley & Sons, 2009. 546 p.
13. Silaev V.I., Smoleva I.V., Antoshkina A.I., Chaykovskiy I.I. Experience of conjugate analysis of the isotopic composition of carbon and nitrogen in carbonaceous substances of different origin. *Problems of mineralogy, petrography and metallogeny. Proceedings of scientific readings in memory of P.N. Chirvinsky*. Perm, PGU Publ., 2012. No. 15, pp. 342–366. (In Russ.)
14. Plyusnina L.P., Kuzmina T.V., Likhoidov G.G. The influence of sulfur on chemisorption of gold by carbonaceous matter at 200–400 °C and Ptotal=1 kbar. *Doklady Earth Sciences*, 2009, vol. 429, no. 2, pp. 1587–1589. (In Russ.)
15. Kuzmina T.V., Plyusnina L.P., Likhoidov G.G. Experimental study of platinum interaction with carbonaceous matter and sulfur at 200–400 °C and 1 kbar. *Doklady Earth Sciences*, 2013, vol. 452, no. 2, pp. 1051–1055. (In Russ.)
16. Marchenko L.G. Nanomineralogy of gold, platinum and carbon is an innovative criterion for integrated assessment and revaluation of gold deposits of "black shale" type. *Gold and technology*, 2018, no. 1 (39), pp. 114–125. (In Russ.)
17. Silaev V.I., Lyutoev V.P., Petrovsky V.A., Khazov A.F. Experience in research of natural carbonaceous substances and some of their synthetic analogues by Raman spectroscopy. *Mineralogical Magazine*, 2013, vol. 35, no. 3, pp. 33–47. (In Russ.)
18. Groves D.I. The crustal continuum model for late-Archaeon lode-gold deposits of the Yilgarn Block, Western Australia. *Mineralium Deposita*, 1993, vol. 28, pp. 366–374.
19. Groves D., Goldfarb R., Gebre-Mariam M., Hagemann S., Robert F. Orogenic gold deposits: A proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types. *Ore Geology Reviews*, 1998, vol. 13, no. 1–5, pp. 7–27.
20. Goldfarb R.J., Groves D.I., Gardoll S. Orogenic gold and geologic time: a global synthesis. *Ore Geology Reviews*, 2001, vol. 18, no. 1–2, pp. 1–75.
21. Goldfarb R.J., Baker T., Dubé B., Groves D.I., Hart C.J.R., Gosselin P. Distribution, character, and genesis of gold deposits in metamorphic terran. In *One Hundredth Anniversary Volume*. Denver, Society of Economic Geologists, 2005. pp. 407–450.
22. Goldfarb R.J., Taylor R.D., Collins G.S., Goryachev N.A., Orlandini O.F. Phanerozoic continental growth and gold metallogeny of Asia. *Gondwana Research*, 2014, vol. 25, no. 1, pp. 48–102.
23. Goldfarb R.J., Groves D.I. Orogenic gold: common or evolving fluid and metal sources through time. *Lithos*, 2015, vol. 233, pp. 2–26.
24. Chugaev A.V., Budyak A.E., Larionova Y.O., Chernyshev I.V., Travin, A.V., Tarasova Y.I., Gareev B.I., Batalin G.A., Rassokhina I.V., Oleinikova T.I. 40Ar-39Ar and Rb-Sr age constraints on the formation of Sukhoi-Log-style orogenic gold deposits of the Bodaibo District (Northern Transbaikalia, Russia). *Ore Geology Reviews*, 2022, vol. 144, pp. 1–20.
25. Large R.R., Bull S.W., Maslennikov V.V. A carbonaceous sedimentary source-rock model for Carlin-type and orogenic gold deposits. *Economic Geology*, 2011, vol. 106, pp. 331–358.
26. Buryak V.A. *Metamorphism and ore formation*. Moscow, Nedra Publ., 1982. 256 p. (In Russ.)
27. Kucherenko I.V. Magmatogenous concept of hydrothermal ore formation in black shale strata. *Ores and metals*, 1993, no. 3–6, pp. 17–24. (In Russ.)
28. Chernyshev I.V., Chugaev A.V., Safonov Yu.G., Saroyan M.R., Yudovskaya M.A., Eremina A.V. Isotopic composition of lead according to the high-precision MC-ICP-MS method and the sources of the substance of the large-scale noble metal deposit Sukhoi Log (Russia). *Geology of ore deposits*, 2009, vol. 51, no. 6, pp. 550–559. (In Russ.)
29. Groves D.I., Santosh M. The giant Jiaodong gold province: the key to a unified model for orogenic gold deposits? *Geoscience Frontiers*, 2016, vol. 7, no. 3, pp. 409–417.
30. Tarasova Y.I., Budyak A.E., Chugaev A.V., Goryachev N.A., Tauson V.L., Skuzovatov S.Y., Reutsky V.N., Abramova V.D., Gareev B.I., Bryukhanov N.N., Parshin A.V. Mineralogical and isotope-geochemical ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$ and Pb-Pb) characteristics of the Krasniy gold mine (Baikal-Patom Highlands): constraining ore-forming mechanisms and the model for Sukhoi Log-type deposits. *Ore Geology Reviews*, 2020, vol. 119, pp. 1–24.
31. Goldfarb R.J., Pitcairn I. Orogenic gold: is a genetic association with magmatism realistic? *Miner Deposita*, 2023, vol. 58, pp. 5–35.
32. Yakubchuk A. Russian gold mining: 1991 to 2021 and beyond. *Ore Geology Reviews*, 2023, vol. 53, 105287.
33. Konstantinov M.M., Nekrasov E.M., Sidorov A.A., Struzhkov S.F. *Gold mining giants of Russia and the world*. Moscow, Nauchny Mir Publ., 2000. 272 p. (In Russ.)
34. Migachev I.F., Karpenko I.A., Ivanov A.I., Cheremisin A.A., Kulikov D.A. Sukhoi Log gold deposit - reassessment and evaluation of the ore field and district forecasts. *Domestic geology*, 2008, no. 2, pp. 55–67. (In Russ.)
35. Yudovskaya M.A., Distler V.V., Prokofiev V.Y., Akiniev N.N. Gold mineralisation and orogenic metamorphism in the Lena province of Siberia as assessed from Chertovo Koryto and Sukhoi Log deposits. *Geoscience Frontiers*, 2016, no. 3 (7), pp. 453–481.
36. Savchuk Yu.S., Volkov A.V. Large and super-large orogenic gold deposits: geodynamics, structure, genetic consequences. *Lithosphere*, 2019, vol. 19, no. 6, pp. 813–833. (In Russ.)
37. Rundquist I.K., Bobrov V.A., Smirnova T.N., Smirnov M.Y., Danilova M.Y., Ashcheukov A.A. Evolution stages of the Bodaibo gold region. *Geologiya Rudnykh Mestorozhdenii*, 1992, vol. 34, no. 6, pp. 3–15. (In Russ.)
38. Laverov N.P., Lishnevskii E. N., Distler V.V., Chernov A.A. Model of the ore-magmatic system of the Sukhoi Log gold-platinum deposit, Eastern Siberia, Russia. *Doklady Earth Sciences*, 2000, vol. 375, pp. 1362–1365.

39. Rusinov V.L., Rusinova O.V., Kryazhev S.G., Shchegolkov Yu.V., Alysheva E.I., Borisovsky S.E. Near-ore metasomatism of terrigenous carbonaceous rocks in the Lena gold ore region. *Geology of ore deposits*, 2008, vol. 50, no. 1, pp. 3–46. (In Russ.)
40. Yudovskaya M.A., Distler V.V., Rodionov N.V., Mokhov A.V., Antonov A.V., Sergeev S.A. Correlation of metamorphism and ore formation processes at the Sukhoi Log gold black shale deposit according to U-Th-Pb isotope SHRIMP dating of accessory minerals. *Geology of ore deposits*, 2011, vol. 53, no. 1, pp. 32–64. (In Russ.)
41. Kucherenko I.V., Gavrilov R.Y., Martynenko V.G., Verkhovzin A.V. Petrologo-geochemical features of near-ore metasomatism in the Sukhoi log gold deposit (Lensky district). Part 3. Geochemistry of gold and silver. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 321, no. 1, pp. 33–40. (In Russ.)
42. Buryak V.A., Mikhailov B.K., Tsymbalyuk N.V. Genesis, regularities of placement and prospects of gold and platinum bearing of black shale strata. *Ores and metals*, 2002, no. 6, pp. 25–36. (In Russ.)
43. Shao J., Hui D., Kong X., Shou N. Metallogeny of gold deposits of China. *Geology and Resources*, 2004, vol. 13, no. 4, pp. 246–250.
44. Large R.R., Maslennikov V.V., Robert F., Danyushevsky L.V., Chang, Z. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena gold province, Russia. *Economic Geology*, 2007, vol. 102, no. 7, pp. 1233–1267.
45. Meffre S., Large R.R., Scott R., Woodhead J., Chang Z., Gilbert S.E., Danyushevsky L.V., Maslennikov V., Hergt J.M. Age and pyrite Pb-isotopic composition of the giant Sukhoi Log sediment-hosted gold deposit, Russia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, vol. 72, no. 9, pp. 2377–2391.
46. Kizilstein L.Ya. The role of organic matter in the formation of gold deposits (on the example of black shales). *Russian Chemical Magazine*, 2000, vol. 44, no. 3, pp. 108–114. (In Russ.)
47. Wu Y.-F., Evans K., Fisher L.A., Zhou M.-F., Hu S.-Y., Fougereuse D., Large R.R., Li J.-W. Distribution of trace elements between carbonaceous matter and sulfides in a sediment-hosted orogenic gold system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, vol. 276, pp. 345–362.
48. Vernadsky V.I. *Problems of biogeochemistry. Proceedings of the biogeochemical laboratory*. Moscow, USSR Academy of Sciences Publ., 1935. 320 p. (In Russ.)
49. Zarubina N. V., Blokhin M. G., Ostapenko D. S., Chekryzhov I.Y., Arbuzov S.I., Sudyko A.F. Analytical approaches to the quantitative determination of the contents of chemical elements in coals and carbonaceous rocks using the ISP-MS and INAA methods. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2021, vol. 332, no. 3, pp. 99–112. (In Russ.)
50. Ivanov V.P., Dmitrienko A.A., Rychkova I.V., Isayeva E.R., Timkin T.V., Boldina D.A., Pahtaeva M.G. Analysis of organic matter in caustobioliths by diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy. *Coke and Chemistry*, 2023, vol. 66, no. 5, pp. 264–276.
51. Ivanov V.P., Dmitrienko A.A. Determination of the types of silicon bonds with functional groups in the structures of organic substances of plant origin using the diffuse reflection method of infrared spectroscopy. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 8, pp. 36–45. (In Russ.)
52. Gubin S.P. *Chemistry of clusters. Basics of classification and structure*. Moscow, Lenand Publ., 2020. 362 p. (In Russ.)
53. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*. Hoboken, John Wiley & Sons, 2009. 400 p.

Information about the authors

Vladimir P. Ivanov, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. ivp2005@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0001-7468-0174>

Timofey V. Timkin, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. timkin@tpu.ru; <http://orcid.org/000-0002-8113-3555>

Daria A. Boldina, Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. daboldina@gmail.com

Marina G. Pakhtaeva, Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. mgp3@tpu.ru

Received: 06.11.2023

Revised: 21.11.2023

Accepted: 25.01.2024