

УДК 549

Ассоциации микро- и наноразмерных обособлений благороднометалльного комплекса в рудах

Анатолий М. Сазонов*, Елена А. Звягина,
Сергей И. Леонтьев, Марина В. Вульф, Татьяна В. Полева,
Владимир С. Чекушин, Наталья В. Олейникова
*Сибирский федеральный университет,
660041 Россия, Красноярск, пр. Свободный, 79¹*

Received 1.02.2008, received in revised form 12.05.2008, accepted 30.05.2008

Охарактеризованы микро- и наноминеральные обособления в горных породах и рудах. Минералы благородных металлов наноразмерных обособлений широко распространены в рудах золото-сульфидных и особенно комплексных месторождений. Изучены микро- и наноминеральный комплексы благородных металлов в нефелиновых породах Кузнецкого Алатау, являющихся рудами глиноземного производства. Обращается внимание геологов на крупные и уникальные по объемам скопления благородных металлов в виде микронных и наноразмерных частиц минералов. Для промышленного освоения таких месторождений необходима разработка приемлемых технологий обогащения руд и металлургического передела концентратов. Наиболее перспективным направлением по обогащению руд с наноразмерной величиной минералов полезного компонента является адгезионная флотация. Организация промышленной разработки месторождений микро- и наноминеральных обособлений золота и платиноидов позволит значительно увеличить производство благородных металлов в России.

Ключевые слова: микроминералогия, наноминералогия, благородные металлы, золото, платиноиды, генетические и промышленные типы месторождений.

Введение

В настоящее время нанообъекты приобретают общенаучное значение. Проявление неоднозначных свойств материи в наносостоянии и макроскопических аналогах привело к формированию новых отраслей науки: нанохимии, нанофизики, наноминералогии и т.д. Стремительно развиваются нанотехника и нанотехнологии, которым принадлежит будущее. По оценке специалистов, уже в ближайшее время наноматериалы заменят в производстве и потреблении природные полезные ископаемые.

В минералогии, являющейся одной из ветвей химии, выделяют элементарные нанообъекты: наноиндивиды, наноструктуры, нанопространство. Нано (nano) – карлик и означает одну миллиардную часть чего-то ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-6} \text{ мм} = 10^{-3} \text{ мкм}$). Структура, состав и свойства наноиндивидов изучены ещё слабо; нет строгой классификации, не разработана терминология. В

* Corresponding author E-mail address: sazonov_am@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

качестве критерия принадлежности объекта к наноматериалам можно принять высокую степень влияния на обсуждаемые свойства именно наноразмерных элементов его реальной структуры. Может случиться, что для одних приложений это явно наноматериал, а для других – однородный материал [8]. Необходимо различать размеры и размерность наноматериала. Достаточно иметь малое значение размера только в одном из трех измерений, чтобы возникла наноспецифика поведения объекта [16].

Наноиндивиды представляют собой элементарные минеральные структуры, сложенные ограниченным числом структурообразующих частиц, находящимся в дальнем порядке. Их определяют четкие фазовые границы и часто кристаллические очертания. Конституция и форма наноиндивидов определяются только внутренними факторами и не зависят от внешних воздействий. Для многих наноиндивидов характерна структурная «небесконечность», они могут состоять из нескольких элементарных ячеек. Наночастицы могут быть полидисперсными, иметь поверхностные дефекты, обладать низкой степенью кристалличности. В научной практике широко распространена трансформация названий частиц нанометровых размеров, например: коллоидная частица → полупроводниковая кластерная молекула → квантовая точка. Образование из пары электрон-дырка, представляющей собой сферу, размер которой не превышает естественного расстояния между электроном и дыркой, называют экситроном, или квантовой точкой [9]. Принято выделять нольмерные частицы, которые имеют все три размера в нанометровом диапазоне. Известно, что диаметр атомов составляет в среднем 0,3 нм, но минимальный размер наночастицы $d = 0,3$ нм, в которой содержится около 8-16 атомов. Нанопроволоки, нановолокна, одностенные и многостенные нанотрубки, органические макромолекулы, двойные спирали ДНК, имеющие наноразмеры в двух направлениях и в третьем – макроскопический, относят к квазиодномерным, а пленки и гетероструктурные покрытия нанометровой толщины – к квазидвумерным объектам [16]. Квазидвумерность позволяет изменить свойства электронного газа, характеристики электронных переходов. Приповерхностные структуры с заданными свойствами (нанопористость, нанокompозиты) используются в производстве молекулярных фильтров и сит, катализаторов, адсорбентов, аккумуляторов газообразного топлива и высокопрочных конструкционных материалов, сред для высокоплотной записи и хранения информации, лазерных и светочувствительных элементов [16].

Нанообласти в структурной иерархии могут выделяться в любом объекте, ими являются примесные кластеры, границы зерен, ядра дислокаций в кристаллах, области упорядочения молекул в полимерах, глобулярные белки и мицеллы в биоматериалах.

Микро- и нанообразования в рудах

В составе геологических объектов распространенность микро- и наночастиц минералов слабо изучена. Интерес к микро- и наноминералогии природных объектов возрос в связи с проявлением их в рудах. Причем традиционные схемы обогащения «упорных» руд не дают удовлетворительных результатов по извлечению благородных металлов, распределенных в виде мельчайших частиц. На последнем совещании по прогрессивным методам обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов (Плаксинские чтения) «упорным» рудам посвящено около 20 % докладов. Отмечено, что около 30 % золота находится в месторождениях «упорных» руд (Олимпиадинское, Надеждинское, Майское, Ключюское, Албазинское,

Ведугинское, Итокинское) [26]. Невидимые формы золота концентрируются в арсенопирите, пирите, пирротине, оксидах металлов (кварц, хромит, магнетит), в меньшей степени – в силикатах, карбонатах и органическом веществе.

Представления о формах нахождения субмикронного золота остаются дискуссионными. Обсуждаются возможности изоморфного вхождения золота в сульфиды, наличие твердых растворов гипотетических сульфидов золота в пирите, существование нескольких форм нахождения золота в одном минерале. Предполагается изоморфное замещение золотом железа в решетке пирита, что приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки. Нами подробно исследовались типоморфные особенности пирита Саралинского месторождения [7]. На структурное состояние пирита оказывают влияние концентрации главных и второстепенных минералообразующих химических элементов. Можно утверждать, что Ni и Co занимают позиции Fe, а As – S в структуре минерала. Распределение Ag в пирите Саралинского месторождения более сложное. Нами предполагается, что Ag замещает Fe при его недостатке, а при его избытке – S. Установлено, что с уменьшением содержания серы содержание золота в пирите возрастает, что позволило предположить наличие в пирите изоструктурных соединений типа AuS_2 или Au_2S (рис. 1). Метаморфизм пирита, вызванный внедрением даек долерита, приводит к обособлению примесного золота в мельчайшие индивиды самородного золота. Это подтверждает известный прием обнаружения «невидимого» золота в сульфидах при их нагревании до 300-400 °С. При этом замечено, что «видимые» частицы становятся пористыми и диспергируются, а мельчайшие укрупняются – сегрегируются, отлагаясь в порах, трещинах, межзерновых, межблоковых пространствах минерала-хозяина. Совместно с сегрегированным золотом отмечаются выделения магнетита (в окислительной среде) и пирротина (при недостатке кислорода).

Большинство исследователей предполагают, что золото в пирите занимает вакансии в решетке минерала, а не замещает в нем железо. Особенно убедительны экспериментальные ис-

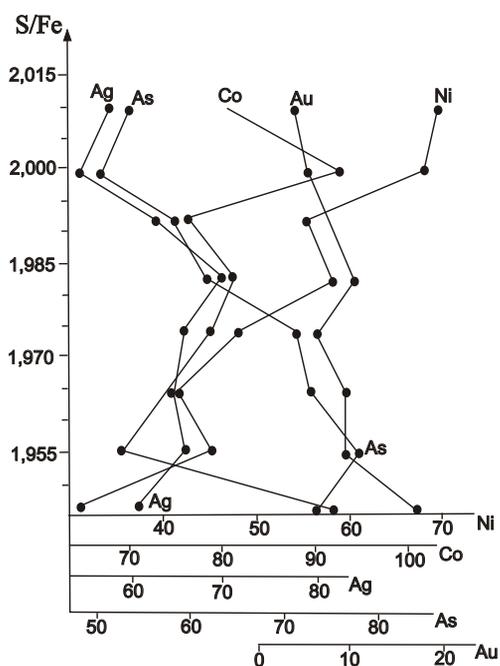


Рис. 1. Распределение изоструктурных примесей Co, Ni, As, Ag, Au в пирите переменного состава: S/Fe – показатель состава пирита, по оси абсцисс концентрации элементов-примесей в $n \cdot 10^{-3}$ мас. %

следования А.Г. Миронова с соавторами [15]. Они констатируют, что золото изоморфно входит в пирротин, галенит, халькопирит и борнит и не входит в пирит и сфалерит. В то же время Л.В. Антропова с соавторами [1] на основании экспериментальных исследований доказывает наличие золота в пирите в форме собственных сульфидов.

Сферические частицы золота со следами кристаллографических граней размером менее 1 мкм распространены в халцедоновидном кварце эпitherмальных месторождений золота. Скопления выделений микронного золота пигментируют скрытозернистые агрегаты кварца в желтый, бурый и коричневый цвета.

Сведения о распределении микронного золота в карбонатах, глинистых минералах и силикатах ограничены. Золотоносны анкериты, железо-магнезиальные и марганцовистые карбонаты. Приуроченность микронного золота к скоплениям глинистых минералов и кварца в доломитовых мергелях отмечена в месторождении Карлин.

Микронное золото в сульфидах, кварце имеет очень широкий диапазон пробыности даже в пределах одного месторождения (от 500 до 950 ‰). Главным примесным элементом является серебро. При распаде твердых растворов обычны выделения структурных и произвольно расположенных в матрице микро- и криптофаз. В Гулинском месторождении золота и платиновых металлов на севере Сибирской платформы нами исследованы структуры микровключений платиридорутения и рутениридосмина в изоферроплатине, каемок и решетчатого купроаурита в золоте, полигональных обособлений золота в электруме (рис. 2). Обычно в ассоциации с выделениями микронного золота присутствуют аналогичные по размерам нерудные минералы, сульфиды, арсениды, теллуриды и селениды Cu, Pb, Bi, Hg, Zn, Sb и платиновых металлов. В сланцах, вмещающих золотоносные кварцевые жилы Васильевского месторождения Енисейского кряжа, при помощи электронного сканирующего микроскопа нами обнаружена гидротермальная минерализация в виде совершенных кристаллических форм (рис. 3). Среди пластинчатых (квазидвумерных) агрегатов гидрослюд встречаются обособления микрогексаэдров пирита, призм кварца, микроглобулярных обособлений углеродистого (?) вещества и недиагностированных полых образований тригональной симметрии.

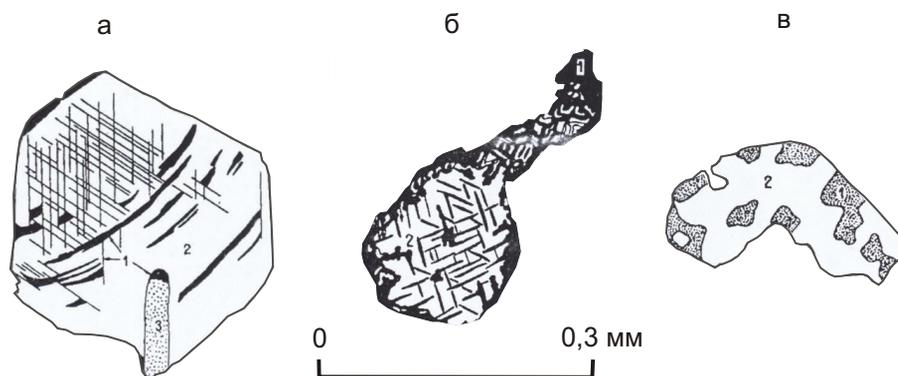


Рис. 2. Структуры распада твердых растворов: а – в системе Pt-Ir-Ru-Os-Fe. Изоструктурные пластинки платиридорутения (1) в изоферроплатине (2) с включениями рутениридосмина (3); б – каёмки и изоструктурные решетчатые выделения купроаурита (1) в самородном золоте (2); в – гранобластические срастания полигональных выделений золота (1) и электрума (2)

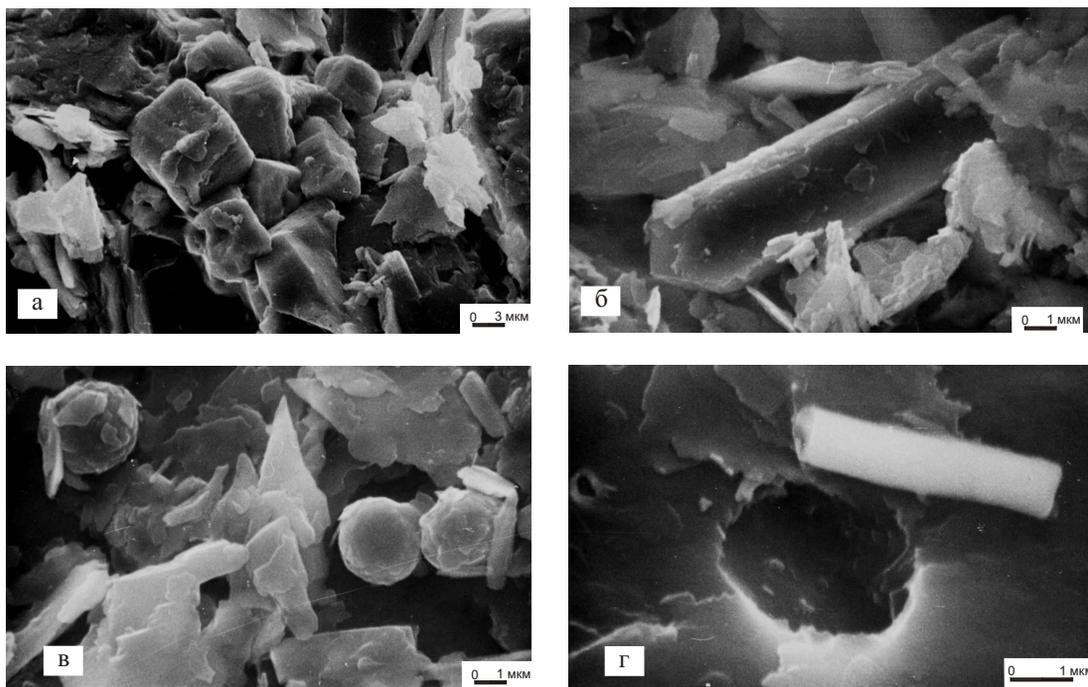


Рис. 3. Гидротермальная микроминерализация в околорудных сланцах Васильевского золоторудного месторождения Енисейского края: а – агрегат микрогексаэдров пирита среди чешуек гидрослюд; б – призматический микрокристалл кварца в гидрослюдистом агрегате; в – микроглобулярные образования углеродистого (?) вещества в сланце; г – полый недиагностированный микрокристалл тригональной симметрии

Образовавшиеся из растворов наночастицы часто бывают рентгеноаморфными. Для их кристаллизации необходима высокая температура. Кристаллические наночастицы при синтезе из растворов получают путем облучения реакционной смеси ультразвуком в течение определенного времени [9]. Грани кристаллов энергетически неравномерны. В то же время самые маленькие наночастицы всегда имеют сферическую форму. Наночастицы независимо от размера состоят из ядра и оболочки [9]. Оболочка (поверхностный слой) защищает ядро от внешних воздействий и может влиять на физические свойства материала. В поверхностном слое сосредоточены основные дефекты структуры (искажения углов и длин связей, нестехиометрия состава), примеси (атомы из окружающей среды). Близкое к единице соотношение числа поверхностных и внутренних атомов в наночастице определяет структурные и оптические характеристики (свойства) наночастиц. Величины энергии запрещенной зоны в поверхностных слоях и в ядре существенно различаются благодаря поверхностной нестехиометрии нескомпенсированными связями. Наночастицы могут быть изолированными, или окруженными газообразной жидкой или твердой средой. Исходя из представлений формирования кристаллического вещества из промежуточного (кватаронного) его состояния объясняют основные морфологические типы нанокристаллов [16]. Они могут иметь форму сфер, многогранников, чешуек, стержней, колец, комбинаций из этих простых форм и фрактальных агрегатов.

Распространенность микро- и нанообразований благородных металлов в рудах

Наиболее крупными запасами и «невидимым» золотом характеризуются золото-сульфидные месторождения вкрапленных руд. Основная форма нахождения золота в рудах связана с арсенопиритом. Исследованиями установлено наличие в рудах самородного и химически связанного в арсенопирите золота [5; 6]. В рудах месторождения «Мурунтау» самородное золото и платиноиды образуют микропарагенезисы с теллуридами, селенотеллуридами, сульфотеллуридами, сульфидами висмута в арсенопирите, пирите и шеелит-карбонат-хлорит-калишпат-кварцевых метасоматитах [4]. А.Г. Миронов [14] отмечает в золото-сульфидном месторождении «Каменное» полистадийное образование руд. Золото образует примесь в сульфидах и редко в свободной форме с пробностью от 920 до 580. В Озернинском рудном узле золоторудная минерализация проявляется в участках контактового метаморфизма и поздней гидротермальной проработке стратиформных руд [12]. В Юго-восточной части Восточного Саяна обнаружена золото-платиноидная микроминерализация в родингитах, ассоциирующая с сульфидами [10]. Предположительно изоморфное золото обнаружено в сульфидах субмаринных гидротермальных полей Срединно-Атлантического хребта [3]. Важнейшими носителями концентраций металла являются пирит, марказит, халькопирит.

В медно-никелевых рудах Норильского месторождения Э.М. Спиридонов и др. [23] описывают несколько поколений благороднометалльных минералов, представляющих собой сростки и продукты распада, собирательной перекристаллизации поликомпонентных интерметаллидов и сульфидов.

В железистых кварцитах КМА широко развита золото-платиноидная микроминерализация в ассоциации с сульфидами [27]. Титано-магнетитовые руды Пудожгорского месторождения содержат криптообособления Pd, Pt и Au [24].

Б.Л. Щербов и др. [28] в корах выветривания Казахстана охарактеризовали тонкодисперсное золото (до 3 мкм). Среди крипточастиц самородного золота выделено реликтовое, измененное и новообразованное. Измененное золото – пористое, высокопробное. Новообразованное золото – кристалломорфное, часто сдвойникованное, в нем почти полностью отсутствует Ag и отмечается устойчивый уровень концентраций Hg и Bi. Н.М. Риндзюнская [20] свидетельствует на материалах минералогического исследования золотоносных кор выветривания месторождения «Новогоднее – Монто» об образовании пленок оксида золота, влияющих на аккумуляцию тонкодисперсного золота в корах выветривания.

В.В. Середин [22] обращает внимание на необходимость изучения перспектив попутного извлечения благородных металлов из буроугольных месторождений и зол ТЭЦ, работающих на этих углях. В них обнаружены микрочастицы самородных металлов, интерметаллидов, галогенидов и сульфидов, большая часть которых относится к «невидимым» частицам. Ю.И. Бакулин и др. [2] отмечают промышленные концентрации Au и Pt в золо-шлаковых отвалах ТЭЦ г. Хабаровска, но для их извлечения требуется особая технология.

В.И. Казанский и др. [11] анализируют геологическое строение и золотоносность активизированных щитов Восточной Азии. Они пришли к выводу о высокой перспективности золотоороудения, связанного со щелочным магматизмом.

Таблица 1. Формации руд, содержащих микро- и нанообразования благородных металлов

Группа	Генетический тип	Категория	Важнейшие рудные формации с микро- и наноформами минералов благородных металлов
Эндогенные	Магматические	Кристаллизационные	Хром-платиноидная перидотитовая формация. Железо-титан-платиноидная габбро-пироксенит-дунитовая формация. Железо-фосфор-алюминиевая сиенитовая формация. Алмазная кимберлитовая формация
		Ликвационные	Медно-никелевая трапповая формация.
	Магматические сложные	Пегматитовые	Редкометалльная формация щелочных пегматитов
		Карбонатитовые	Железо-фосфор-титан-редкометалльная карбонатитовая формация
	Гидротермальные	Метасоматические	Редкометалльная формация микроклин-альбитовых метасоматитов. Золото-редкометалльно-полиметаллическая гумбеитовая формация. Редкоземельно-редкометалльная фенитовая формация. Редкометалльно-железо-полиметаллическая плутоногенная скарновая формация. Золото-пятиметалльно-полиметаллическая березит-лиственитовая формация. Медно-молибден-сурьмяно-ртутно-полиметаллическая формация вторичных кварцитов. Золото-колчедано-полиметаллическая пропиловитовая формация. Золото-редкометалльно-мышьяково-ртутная аргиллизитовая формация
			Метаморфические
	Эндогенные метаморфизованные		Колчеданные месторождения Карелии и Урала
Экзогенные	Образованные в корях выветривания	Остаточные	Каолиновая формация (каолин, никель – кобальт). Латеритная формация (железо, марганец, алюминий). Рудная формация элювиально-делювиальных россыпей (касситерит, колумбит – танталит, ортит, золото, барит, апатит, алмаз, графит, хромит)
		Инфильтрационные	Медно-железо-ванадий-урановая формация инфильтрационных месторождений
	Осадочные	Образованные в континентальных условиях	Рудная формация аллювиальных россыпей (золото, алмаз, платиноиды, касситерит и др.). Борно-редкометалльная озерная формация минеральных солей (бор, литий, вольфрам, соли)
		Образованные в морских (океанических) условиях	Рудная формация латеральных россыпей (золото, алмаз, монацит, ильменит, рутил, циркон и др.). Марганец-фосфор-алюминиевая геосинклинальная известняковая формация. Железо-марганцевая гидросиликатная геосинклинальная формация. Геосинклинальная формация минеральных солей (иногда с самородной серой). Железо-алюминий-марганцевая платформенная песчано-глинистая формация. Фосфорная платформенная песчаниковая формация
			Колчеданно-полиметаллическая формация
Полигенные	Гидротермально-осадочные		Колчеданно-полиметаллическая формация
	Экзогенные метаморфизованные		Рудная формация железистых кварцитов. Рудная формация медистых песчаников. Рудная формация золото-урановых конгломератов

Примечание к таблице. За основу взята классификация рудных формаций И.В. Кучеренко [13].

Полученная информация по рудам медно-цинковых месторождений колчеданной формации, кобальт-железо-марганцевым конкрециям осадочно-вулканогенного генезиса, месторождениям золота золото-кварцевой, золото-сульфидной и других формаций различного генезиса, месторождениям платиноидов, комплексных платино-медно-никелевых руд магматического генезиса показывает, что микро- и наноформы благородных металлов распространены в них в той или иной степени, образуя участками значительные концентрации (табл. 1).

Гигантские скопления микронного, нанозолота и платиноидов предполагаются в месторождениях угля, нефти, железа, нефелина.

Ассоциации микро- и наноминералов благороднометалльного комплекса нефелиновых руд

В нефелиновых рудах Средне-Сибирского региона (месторождения «Кия-Шалтырское», «Горячегогорское», «Кургусульское», «Андрюшкиной речки» в Кузнецком Алатау, «Средне-Татарское» в Енисейском крае, щелочных пород Маймеча-Котуйской провинции) нами обнаружено наличие крипточастиц самородного золота, серебра, сплавов золота с медью, ртутью, алюминием и оловом, самородной платины, осмий-рутений-иридиевых сплавов, сульфидов и арсенидов платины, многочисленных сульфидов и теллуридов серебра. Благороднометалльный комплекс минералов тесно ассоциирует с битумоидами и сульфидами, антимонидами и арсенидами Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Pb, образующихся в магматическую и постмагматическую стадии формирования нефелиновых пород (табл. 2).

Нами изучены морфология, химические составы, оптические свойства и ассоциации наиболее крупных обособлений минералов благороднометалльного комплекса, размеры которых составляют 0,01 – 0,08 мм [21]. Самородные металлы отмечаются в сростании с мышьяковыми минералами, сфалеритом, галенитом и халькопиритом. Морфология частиц пластинчатая, комковатая, проволочковидная, шаровидная и каплевидная.

На основании микронзондовых анализов частиц золотосеребряных минералов выявлен широкий диапазон соотношения Ag и Au с перерывами в 70-150 единиц пробности между серебром, кюстелитом, электрумом и золотом. Значительно меньшие разрывы в распределении главных минералообразующих фаз отмечаются в пределах выделенных минеральных видов. В самородном серебре обособляются два сплава с пробностью 8-32 и 62-93 ‰, кюстелит имеет состав, непрерывно изменяющийся от 201 до 221 ‰. Наибольшим распространением среди золотосеребряных соединений пользуется электрум, в составе которого обособляются индивиды с пробностью: 297-320, 344-352, 368-370, 406-426, 455-461, 485-518, 550 и 685 ‰. В каждом классе состава минерала частные значения изменяются на 2-5 единиц. К собственно золоту отнесены сплавы с пробностью выше 700 ‰. По частоте встречаемости зерен золота с определенным составом выделено четыре класса: 846-861, 888-898, 925-930, 953-994 ‰. В золотосеребряных минералах отмечаются примеси Pt, Cu, Fe, Al, As, S, Hg, Sn, Te, Se, Rh, Pd, содержания которых находятся в пределах чувствительности метода (0, n-0, 0n ‰), а в сумме обычно составляют около 1 ‰. Они являются главными минералообразующими элементами микро- и наноминералов, включенных в матрицу золотосеребряных сплавов, обычно имеющих размеры менее 0,1 мм.

В нефелиновых сиенитах, плагиоклазовых ийолитах Горячегогорской интрузии и скарнах Кия-Шалтырского массива отмечаются крипточастицы золотосеребряного состава с повышен-

Таблица 2. Рудные микро- и наноминеральные ассоциации нефелиновых руд

Магматические ассоциации		Постмагматические ассоциации	
раннемагматическая окисная	позднемагматическая сульфидная	флюидная догидротермальная	гидротермальная
Титаномагнетит Магнетит Ильменит	Пирротин Пентландит Халькопирит Сфалерит Магнетит Аваруит Железо самородное Никель самородный Золото самородное Латунь никелистая Сплав $AuAl_2$ Графит Медь никелистая самородная Платина железистая самородная Рутениридосмин	Пирротин Пентландит Халькопирит Сфалерит Сафлорит Леллингит Герсдорфит Станнин Сперрилит Кобальтин Магнетит Гематит Касситерит Торианит Бадделеит Вольфрамит Шеелит Золото самородное Электрум Кюстелит Самородное серебро Медь самородная Латунь Висмут самородный Свинец самородный Олово самородное Кремний самородный Сплав Au_2Al Сплав $AuSn$	Пирротин Пирит Халькопирит Арсенопирит Сфалерит Галенит Марказит Мельниковит Маккинавит Теннантит Джемсонит Тиллит Полибазит Пирсеит Брейтгауптит Ульманит Стистаит Акантит Гессит Смитит Агвиларит Айтенбогардит Амальгамы Au и Ag Au самородное

ной концентрацией Hg. В кюстелитах Горячегорских нефелиновых пород примесь Hg составляет 1,45-2,4 вес. % при пробности минерала на Au 194-199 ‰. В электруме (431 ‰) из скарна концентрация Hg – 52,16 вес. %. Согласно классификации самородных металлов [29] соединения с ртутью называют природной амальгамой золота и серебра.

Особый интерес представляют обнаруженные нами *сплавы золота с алюминием и оловом*. Согласно соотношениям главных минералообразующих элементов мы имеем субстехиометричные фазы Au_2Al и $AuAl_2$. По материалам, изложенным М.Хансеном и К.Андерко [25], соединение $AuAl_2$ в металлургической практике установлено достоверно с началом кристаллизации при 1060 °С. Фаза Au_2Al предположительно образуется по периферической реакции при температуре ниже 625 °С. Золото-алюминиевые сплавы составов Au_2Al и $AuAl_2$ были обнаружены среди рудных минералов плагиоклазовых ийолитов Горячегорского массива в количестве нескольких зерен. Причем сплав состава Au_2Al находится в тесном срастании с металлическим (самородным) кремнием. $AuAl_2$ под микроскопом имеет сиренево-розовый цвет, заметное двуотражение, анизотропия отчетливая до сильной с цветовым эффектом от темно-буро-красного до зеленовато-серого. Зерна имеют явно повышенную, по сравнению с другими сплавами Au, твердость, высокий рельеф, слабо трещиноваты. Размеры зерен невелики – 0,02-0,03 мм, форма, в основном, изометричная, округлая. Микронзондовые анализы фиксируют в составе сплава по-

вышенную примесь железа, кремния, незначительное количество селена и полное отсутствие серебра. Сплав Au_2Al имеет бело-желтый цвет (похож на золото), низкую твердость (содержит борозды, царапины), двуотражение не заметно. При скрещенных николях сплав отчетливо анизотропен. Размеры зерна – $0,09 \times 0,04$ мм. В отличие от $AuAl_2$ в нем присутствуют примеси серебра (до 2,35 вес. %) и меди. Несмотря на срастание Au_2Al с металлическим кремнием, примесь последнего в минерале отсутствует.

Сплав $AuSn$ обнаружен в составе берешитов Андриюшкиной речки. Зерно имеет небольшие размеры ($0,046 \times 0,029$ мм), овальную форму. По цвету бело-желтое, напоминает обычное высоко-серебристое золото состава кюстелита-электрума; оптически отчетливо анизотропно со слабым цветовым эффектом в сине-розовых тонах, двуотражение не заметно. Сканирование с помощью электронного зонда показало устойчивый однородный состав сплава с присутствием незначительных примесей Fe, Pb и Te (рис. 4). В природе отмечаются находки оловянистого золота, содержащего не более 8.4 ат. % Sn. Исследование бинарной системы Au-Sn [25] свидетельствует о возможности кристаллизации обнаруженного сплава ($AuSn$) при температуре ниже 418 °С.

В породах Горячегогорского массива и берешитах Андриюшкиной речки выявлено несколько зерен медистого золота, которые, судя по составу и оптической анизотропии, относятся к *тетраурикуприду* (Cu_3Au). Согласно экспериментальному изучению системы Au-Cu, кристаллизация сплава протекает в узком интервале $930-910$ °С.

Самородная медь – распространенный минерал рудного комплекса в породах Кия-Шалтырского и Горячегогорского массивов. Минерал образует изометричные, часто округлые формы зерен, с наиболее крупными размерами от 10×10 до 100×125 мкм. Отмечаются срастания

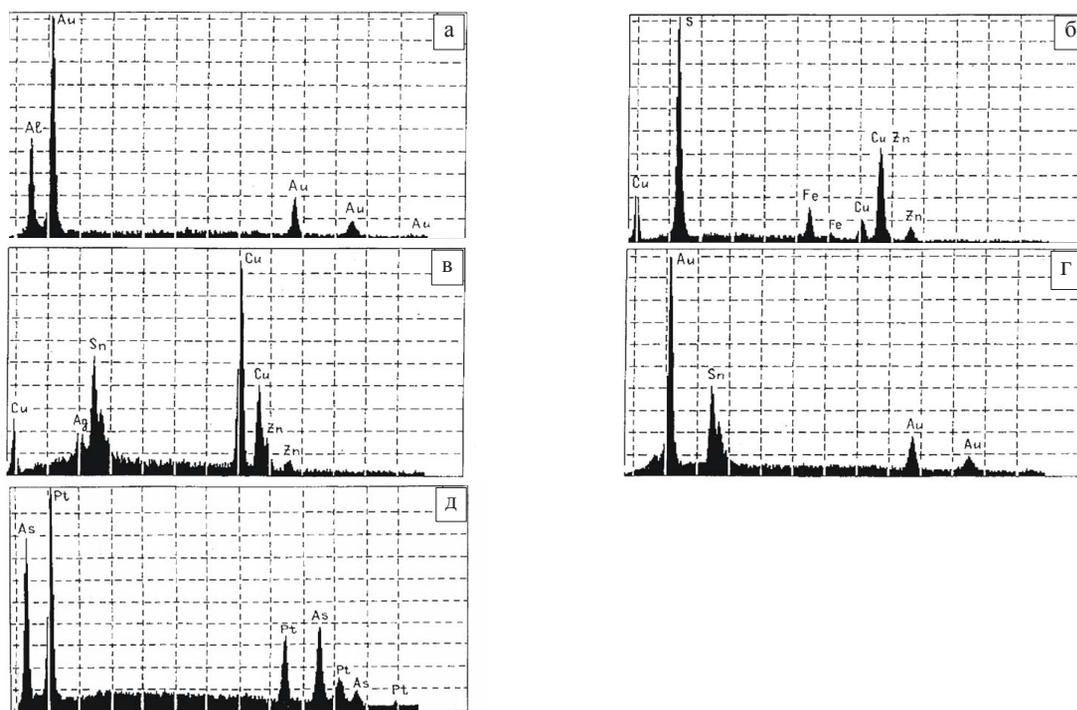


Рис. 4. Энергодисперсионные спектры микроминералов: а – сплава $AuAl_2$; б – халькопирита; в – серебряной латуни, г – сплава $AuSn$, д – сперрилита

меди с арсенидами. По результатам микросондового анализа медь содержит постоянную примесь родия (0,02-0,04 вес. %) и в единичных случаях платины (0,05 вес. %).

Дополнительных исследований требуют обнаруженные нами сплавы меди с цинком (природная латунь) и частицы многокомпонентного сплава меди, олова, цинка и серебра. Энергодисперсионные спектры этих частиц приведены на рис. 5. Природная латунь встречена в виде каплевидных и линзовидных частиц размером 0,069-0,21 мм в нефелиновых сиенитах и полевошпатовых урритах Горячегорской интрузии. Кристаллохимические формулы сплава по двум анализам практически не различимы – $(\text{Cu}_{2,39}\text{Fe}_{0,02})_{2,41}\text{Zn}_{0,59}$ и $(\text{Cu}_{2,36}\text{Fe}_{0,07})_{2,43}\text{Zn}_{0,57}$. В единичных случаях встречен многокомпонентный сплав, представляющий собой симплектитовые срастания двух фаз: 1) Cu – 52,19-52,14, Fe – 0,197-0,557, Ag – 4,54-4,58, Sn – 18,72, Te – 0,314, Zn – 23,35-23,39; 2) Cu – 45,15-45,95, Fe – 0,68-0,93, Ag – 12,81-14,75, Sn – 18,66-19,71, Te – 0,27-0,28, Zn – 19,39-21,65. Подобные по составу природные сплавы раньше описаны М.И.Новгородовой [18]. В гравииоконцентрате уррита обнаружены никелистая медь и латунь шаровидной формы.

Металлический кремний найден в ийолитах Горячегорского массива в виде единственного зерна в срастании с золотоалюминиевым сплавом состава Au_2Al . Зерно кремния имеет отчетливо прямолинейные очертания граней, светло-серую, металлическую окраску, высокий рельеф (значительно выше, чем Au-Al сплав). Оптически кремний изотропен, не двуотражает, показатель отражения не высок и, по визуальному наблюдению, не достигает галенитового, т.е. соответствует 35-30 %. Зерно имеет треугольную форму, размеры его по длинной стороне 0,032 мм, а по короткой – 0,021 мм, слабо трещиновато. Химический состав определялся на микросонде. В качестве эталона использовался чистый кремний, напряжение 20 кв, время съемки – 10 с. В составе кремния присутствует примесь железа (не более 0,12 вес. %). Золото и алюминий, вероятно, захвачены из соседнего зерна Au_2Al . Необходимо отметить высокую чистоту природного кремния. Находка металлического кремния, по-видимому, является первой в России. Согласно М.Н. Новгородовой [18], самородный кремний диагностирован лишь в двух пунктах земного шара.

Самородный висмут обнаружен в редких зернах в составе плагиоклазовых ийолитов и порфиридовидных ювитов. Зерна висмута очень мелкие (0,04 мм), находятся в срастании с халькопиритом и содержат в себе еще более мелкие обособления сульфида висмута (висмутина?), мелкие размеры которых не позволяют подтвердить их с помощью микросонда. Присутствие сульфида висмута, равно как и срастание с халькопиритом, фиксируется примесями серы, железа и меди в составе самородного висмута. Присутствие висмута в составе некоторых минералов рудного комплекса ощущается постоянно. Его содержание достигает более 0,2 весовых % в галените, джемсоните, в золотосеребряных сплавах.

Самородные свинец и олово встречаются в совместных срастаниях. Находки их более многочисленны, нежели самородного висмута. Оба минерала найдены среди рудного комплекса нефелиновых сиенитов Горячегорского массива, в составе берешитов Андрюшкиной речки и ювитах Кургусульского массива. Оба минерала содержат примесь Cu, Te, Sb, Se, в сумме чуть более 1 мас.%. Под микроскопом срастания самородных свинца и олова представляют собой неправильной формы выделения, покрытые окисной пленкой, неоднородные по внутреннему строению, размерами до 0,16-0,13 мм. Внутренняя неоднородность зерен обусловлена чередованием червеобразных образований олова среди основной свинцовой матрицы. Подобные срастания самородных свинца и олова подробно описаны М.И. Новгородовой [18].

В ряде случаев в рудах фиксируются высокие (20-90 г/т) концентрации селена, что предполагает присутствие микро- и наноформ селенидов, в том числе благородных металлов. В микро-обособлениях обнаружен агвиларит ($\text{Ag}_{3,87}\text{Se}_{1,18}\text{S}_{0,95}$) и селенсодержащий акантит.

Акантит является наиболее распространенным из этих минералов. Он отмечается в концентратах тяжелых минералов в количестве до десятков зерен. Акантит обычно замещает галенит, вплоть до образования полных псевдоморфоз. Размеры наиболее крупных зерен минерала – 0,03-0,07 мм, обычно отмечаются более мелкие. По химическому составу выделяются содержащая селен (до 7,31 вес. %) и бесселенистая разновидности.

Гессит – менее распространенный минерал благороднометалльной группы. Он встречен в ювитах Кургусульского и уртитах Кия-Шалтырского массивов в виде мелких зерен в сростании с арсенопиритом, электрумом и кюстелитом. Наиболее поздним является кюстелит, который образует каймы вокруг гессита. Размеры выделений минерала не превышают 0,08 мм. Из существенных примесей зафиксирован селен (2,76-3,12 вес. %).

Айтенбогардит (Ag_3AuS_2) обнаружен в виде зерен размером до 0,05 мм, обрастаемых электрумом, в ийолитах и нефелиновых сиенитах Горячегогорского массива. Минерал встречается в виде мельчайших включений в зернах Au-Ag сплавов и их агрегатов. Кристаллизация айтенбогардита возможна при температуре 150-300 °С в условиях высокой фугитивности серы.

Минералы ряда *полибазита-пирсита* ($\text{Ag,Cu}_{16}(\text{As,Sb})_2\text{S}_{11}$) типичны для рудных ассоциаций в полевошпатовых уртитах Горячегогорского массива. Размеры обнаруженных зерен минералов равны 0,02-0,08 мм, их форма неправильная, ромбовидная, вытянутая, пластинчатая и др.

Железистая платина представлена изоферроплатиной и тетраферроплатиной. Минералы неоднородны по составу, в некоторых участках зерен содержат нанобособления минералов-включений осмия, иридия, родия, золота, меди и никеля.

Рутениридосмин обнаружен в гравииконцентрате белитового шлама. Размер зерен до сотых долей мм. Минерал содержит неравномерно распределенные примеси золота, платины, иридия, осмия и меди.

Сперрилит встречен в скарнах и графитизированных мельтейгитах. При этом характерно, что в скарнах платиноиды не обнаружены пробирным анализом. Кроме сперрилита, в скарне отмечается большое количество частиц самородного золота, серебра, электрума, кюстелита, амальгамы золота, при отсутствии золота и серебра по данным пробирного анализа. Судя по концентрациям платины в других разновидностях пород, присутствие сперрилита не исключено и в других породах. Минерал диагностирован в зернах размером 0,005-0,035 мм, представленных идиоморфными изометричными частицами в сростании с пирротинном, диарсенидами и сульфоарсенидами Co, Ni и Fe. Сперрилит Кия-Шалтырского месторождения заметно обогащен сурьмой (0,759-1,27 вес.%), что не характерно для этого минерала, отличающегося обычно постоянством и стехиометричностью состава [29]. Это указывает на присутствие в сперрилите мельчайших включений минералов Sb.

Обычно благороднометалльная минерализация характерна для сульфидизированных пород в ассоциации с пиритом, пирротинном, халькопиритом, сфалеритом, галенитом, арсенопиритом, кобальтином, герсдорфитом, блеклыми рудами и другими сульфосолями и арсенидами. При этом эта минерализация редко проявляется в макровыделениях, а обнаруживается только под микроскопом. Типичным концентратом микро- и наноминералов благородных металлов и

ассоциирующих с ними сульфидов являются графитизированные породы. В хлороформенных вытяжках битумоидов из мелилитовых пород Крестовской интрузии установлены повышенные концентрации (г/т) золота (13,4), серебра (176,6), платины (35,3), палладия (24,3), свинца (14348), кадмия (4,4), меди (14348) и кобальта (22), указывающие на вероятность присутствия в рудах металлоорганических образований. В графите нефелиновых пород Кия-Шалтырского месторождения микронзондовым сканированием определены микрочастицы и лептонные поля золота. Особенностью выявленных минералов благородных металлов и сопутствующей им минерализации считается микро- и криптозернистость ($<0,00\mu\text{м}$), причем количественно определяемые минеральные фазы благородных металлов составляют первые проценты аналитически установленных их концентраций. Возможно, что большая часть ресурса благородных металлов нефелиновых пород связана с кремнийорганическими, сераорганическими полиметалльными наноминеральными образованиями, изучением которых только начинают заниматься минералоги.

С учетом особенностей форм и распределения благородных металлов в нефелиновой руде выбрано принципиально новое направление обогащения сырья, позволяющего обеспечить глубокое извлечение гидрофобных составляющих, содержащих благородные металлы, сульфиды, углистые вещества, органические составляющие различной степени окристаллизованности. Этим требованиям соответствует метод адгезионной флотации, использующий введение в флотационную систему адгезива, не смешивающегося с водной пульпой, но обеспечивающего сдвиг равновесия в сторону накопления гидрофобного продукта. Получаемый концентрат, без перечистных операций, может служить материалом для металлургического передела. Экспериментально установлено, что при разделении флотоконцентрата на минерально-органическую и водно-минеральную фазы повышается пробирное извлечение благородных металлов в сравнении с извлечением драгметаллов из коллективного концентрата обогащения.

Заключение

В последнее время в сферу внимания минералогии, генетических и промышленных типов месторождений полезных ископаемых входят природные микро- и нанообразования рудных минералов. Прецизионные методы исследования вещества руд позволяют выявлять в них мельчайшие минеральные частицы, часто имеющие физические и химические свойства, отличающиеся от их макроскопических аналогов. Особый интерес геологов к наноминералам проявился в связи с разработкой технологических схем извлечения золота из упорных руд. Около 30 % запасов золота сосредоточены в месторождениях с невидимым золотом, при разработке которых сформировались технологические проблемы по извлечению металла. Приведенный в статье материал свидетельствует о широком распространении тонкодисперсных минералов благородных металлов, особенно в комплексных рудах. Извлечение их затруднено в связи с отсутствием приемлемых технологий.

По нашему мнению, щелочные интрузии, представляющие собой месторождения алюминия, содопродуктов и редких металлов, сопровождаются локализованной благороднометалльной микро- и наноминерализацией, имеющей промышленное значение, но до настоящего времени не изученной. Постановка геологических исследований благороднометалльной рудоносности щелочного магматизма приведет к открытию крупнейших месторождений золота, серебра и плати-

ноидов, превышающих по запасам эксплуатируемые в настоящее время, что в свою очередь может коренным образом изменить положение России на мировом рынке благородных металлов.

Список литературы

1. Антропова Л.В. Формы нахождения золота в горных породах / Л.В. Антропова, А.З. Шуралева, Л.Ф. Фарфель, Ф.М. Айзенберг, Г.А. Приемов // Методика и техника разведки. – Л., 1980. – С. 5-21.
2. Бакулин Ю.И. Золото и платина в золошлаковых отходах ТЭЦ г. Хабаровска / Ю.И. Бакулин, А.А. Черепанов // Руды и металлы. – 2003. – №1. – С. 60-67.
3. Бортников Н.С. Невидимое золото в сульфидах субмаринных колчеданных построек / Н.С. Бортников, Л. Кабри, И.В. Викентьев, Тагиров Б.Р., Г. Мак Мэйхон, Ю.А. Богданов, О.О. Ставрова // Геология руд. месторождений. – 2003. – Т. 45. – № 3. – С. 228-240.
4. Василевский Б.Б. Новые данные о вещественном составе золотых руд месторождения Мурунтау / Б.Б. Василевский, Р.И. Конеев, А.И. Рустамов, А.Х. Туресебеков, Е.Н. Игнатиков, Д.Я. Мирталипов, Р.Р. Рахимов // Руды и металлы. – 2004. – № 2. – С. 67-79.
5. Генкин А.Д. Невидимое золото золоторудных месторождений / А.Д. Генкин // Материалы Всероссийского симпозиума «Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов». – М.: ООО «СВЯЗЬ-ПРИНТ», 2002. – С. 261-263.
6. Генкин А.Д. Золотоносный арсенопирит и условия его образования на золоторудных месторождениях Олимпиада и Ведуга (Енисейский кряж, Сибирь) / А.Д. Генкин, Ф.Е. Вагнер, Т.Л. Крылова, А.И. Цепин // Геология руд. месторождений. – 2002. – Т.44. – № 1. – С. 59-76.
7. Сазонов А.М. Геология Саралинского рудного района: монография / А.М. Сазонов, Р.А. Цыкин, С.И. Леонтьев, С.А. Ананьев, В.Г. Звягин; ГАЦМиЗ. – Красноярск, 1997. – 144 с.
8. Головин Ю.И. Наноматериалы и нанотехнологии / Ю.И. Головин. – 2005 // Справочник. Инженерный журнал. – 2006. – Прил. к № 1.
9. Губин С.П. Перспективные направления наноауки: химия наночастиц полупроводниковых материалов / С.П. Губин, Н.А. Катаева, Г.Б. Хомутов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2005. – № 4. – С. 811-836.
10. Дамдинов Б.Б. Благороднометалльная минерализация в родингитах юго-восточной части Восточного Саяна / Б.Б. Дамдинов, С.М. Жмодик, А.Г. Миронов, Ю.Ч. Очиров // Геология и геофизика. – 2004. – Т. 45. – № 5. – С. 577-587.
11. Казанский В.И. Сопоставление мезозойских золоторудных районов Сино-Корейского и Алдано-станового щитов / В.И. Казанский, В.М. Яновский // Геология руд. месторождений. – 2006. – Т.48. – № 1. – С. 51-0.
12. Ковалев К.Р. Стратиформные цинково-колчеданные руды и золоторудная минерализация на Назаровском месторождении (Западное Забайкалье) / К.Р. Ковалев, М.В. Баулина, В.А. Акимцев, Г.Н. Аношин // Геология и геофизика. – 2003. – Т. 44. – № 10. – С. 963-978.
13. Кучеренко И.В. О генетической классификации рудных формаций / И.В. Кучеренко // Геология и геохимия рудных месторождений Сибири. – Новосибирск: Наука, 1983. – С. 4-16.

14. Миронов А.Г. Золото-сульфидное месторождение Каменное (Северное Забайкалье, Россия) – представитель рифейского эпитегрмального золото-теллуридно-серебряного оруденения / А.Г. Миронов, С.М. Жмодик, А.А.Боровиков, Б.Б. Дамдинов, Б.Б. Гунтыпов, Н.В. Верховцева // Геология руд. месторождений. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 407-426.
15. Миронов А.Г. Экспериментальные исследования геохимии золота с помощью метода радиоизотопных индикаторов / А.Г. Миронов, А.И. Альмухамедов, В.Ф. Гелетий, Д.С. Глюк, Н.С. Жатнуев, С.М. Жмодик, Э.Г. Конников, А.Я. Медведев, А.М. Плюснин. – Новосибирск: Наука. Сиб отд-ние, 1989. – 281 с.
16. Наноматериалы и нанотехнологии // Справочник. Инженерный журнал. – 2006. – Прил. к № 1. – С. 1-24.
17. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. – СПб.: Наука, 2005. – 581 с.
18. Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах / М.И. Новгородова. – М.: Наука, 1983. – С. 287.
19. Прогрессивные методы обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов (Плаксинские чтения): Материалы международного совещания. Красноярск, ГОУ ВПО «ГУЦМиЗ», ИХХТ СО РАН, 02-08 октября 2006 г. – Красноярск, 2006. – 322 с.
20. Риндзюнская Н.М. Литолого-минералогический состав коры выветривания золоторудного месторождения «Новогоднее – Монто», Полярный Урал / Н.М. Риндзюнская, А.В. Андреев, Т.П. Зубова, М.М. Гирфанов, Ю.В. Щегольков, Л.А. Николаева // Руды и металлы. – 2005. – № 6. – С.34-44.
21. Сазонов А.М. Минералы благородных металлов в нефелиновых породах Кузнецкого Алатау / А.М. Сазонов, О.М. Гринев, Л.В. Агафонов, Г.И. Шведов, Е.А. Звягина // Доклады Академии наук. – 1998. – Т. 363. – № 3. – С. 379-380.
22. Середин В.В. Au-PGE– минерализация на территории Павловского бурогоугольного месторождения, Приморье / В.В. Середин // Геология руд. месторождений. – 2004. – Т. 46. – № 1. – С. 43-73.
23. Спиридонов Э.М. Ассоциации минералов палладия, платины и золота в рудах Норильского месторождения / Э.М. Спиридонов, Э.А. Кулагов, И.М. Куликова // Геология руд. месторождений. – 2004. – Т. 46. – № 2. – С. 175-192.
24. Трофимов Н.Н. Результаты технологических исследований золото-платиновых титаномагнетитовых руд Пудожгорского месторождения Карелии / Н.Н. Трофимов, А.И. Голубев, Н.Б. Филиппов, С.В. Петров // Руды и металлы. – 2002. – № 1. – С. 47-55.
25. Хансен М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Metallurgizdat, 1962. – Т.1. – 608 с.
26. Чантурия В.А. Современное состояние и основные направления переработки упорных золотосодержащих руд / В.А. Чантурия, Г.В. Сидельников // Прогрессивные методы обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов (Плаксинские чтения): Материалы международного совещания. Красноярск, ГОУ ВПО «ГУЦМиЗ», ИХХТ СО РАН, 02-08 октября 2006 г. – Красноярск, 2006. – С. 9-11.

27. Чернышов Н.М. Особенности распределения и формы нахождения платиноидов и золота в железистых кварцитах Михайловского месторождения КМА / Н.М. Чернышов, С.П. Молотков, С.В. Петров, Н.В. Попкова // Геология и разведка. – 2003. – № 5. – С. 24-30.
28. Щербов Б.Л. Типоморфизм и условия образования золота в корях выветривания Первомайского участка (Центральный Казахстан) / Б.Л. Щербов, В.Д. Страховенко, С.М. Жмодик, Ю.А. Калинин // Геология руд. месторождений. – 2005. – Т. 47. – № 2. – С. 174-197.
29. Юшко-Захарова О.Е. Минералы благородных металлов: Справочник / О.Е. Юшко-Захарова, В.В. Иванов, Л.Н. Соболева. – М.: Недра, 1986. – 272 с.

Associations of Micro – and Nanosize Isolations of the Precious Metals Complex in Ores

**Anatoli M. Sazonov, Elena A. Zvyagina,
Sergey I. Leontyev, Marina V. Vulf, Tatyana V. Poleva,
Vladimir S. Checkushin and Natalia V. Oleynikova**
*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Micro-and nanomineral isolations in rocks and ores are described in the paper. Minerals of precious metals of nanosize are widespread in gold-sulphidic ore deposits and especially complex deposits. The micro- and nanomineral complex of precious metals in the nepheline rocks of Kuznetsk Ala Tau, which are the ores of aluminous manufacture has been studied. The attention of geologists is paid to large and unique congestion of precious metals in the form of micron and nanosize particles of minerals. Working out of comprehensible technologies of ore-dressing and metallurgical repartition of concentrates is necessary for industrial development of such deposits. The adhesive flotation is the most promising direction in ore-dressing with nanosize minerals of a useful complex. The industrial field development management of micro- and nanomineral isolations of gold and platinum minerals deposits will allow to increase precious metals production in Russia considerably.

Key words: micromineralogy, nanomineralogy, precious metals, gold, platinum minerals, genetic and commercial types of deposits.
