

УДК 550.4:553.411+546.59-12

НАНОГЕОХИМИЯ ЗОЛОТА: Труды Симпозиума, Владивосток, 17-18 апреля 2008 г.

Владивосток: Дальнаука, 2008. 184 с.

ISBN 978-5-8044-0864-1

Приводятся доклады, представленные на симпозиум «Наногеохимия золота» (Владивосток, 2008 г.). Основные доклады характеризуют роль микроскопических и наноразмерных частиц золота в формировании крупных месторождений благородных металлов.

Приводятся результаты исследований по выбору оптимального веса пробы и методике пробоподготовки для определения содержания золота и размеров его выделений в рудах и породах. Природное золото подразделяется на четыре основных класса: макроскопическое (видимое невооруженным глазом), микроскопическое (от 0,1 мм до 250 нм) – определяемое оптическими микроскопами, нанозолото (от 250 нм до 0,6 нм) и пикозолото (от 0,6 нм до атома золота). Впервые в метаморфических графитизированных породах установлено нанозолото и элементы платиновой группы. Описываются не только методы определения общего содержания золота в рудах и породах, но и процентные соотношения каждого из вышеназванных классов благородного металла.

На основании полученных данных и обобщения с разбивкой по классам размерности ранее известных материалов, для всех крупных месторождений золота мира общей чертой является преобладание в рудах микроскопического и наноразмерного золота с широким развитием минералов и элементов, характеризующихся низкой энтропией.

Наряду с описанием поведения золота в эндогенных и экзогенных процессах приводятся экспериментальные данные по концентрации золота в неравновесных системах путем самоорганизации.

МИКРОПАРАГЕНЕЗИСЫ ЗОЛОТО И УГЛЕРОДИСТОГО ВЕЩЕСТВА В ГРАФИТОНОСНЫХ ПОРОДАХ ТУРГЕНЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПРИМОРЬЕ)

А.И. Ханчук, В.П. Молчанов, Е.И. Медведев, Л.П. Плюснина

*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН (ДВГИ),
г. Владивосток, Россия, Vpml@mail.ru*

В северной части Ханкайского террейна широким развитием пользуются металлоносные высокоуглеродистые метаморфические породы. В качестве уникальных аккумуляторов золота и металлов платиновой группы (МПГ) здесь выступают графитовые руды месторождений Тамгинско-Тургеневской группы [8]. Проявления рудной минерализации сосредоточены в пределах полосы вытянутой в субмеридиональном направлении почти на 100 км при ширине 3-5 км. Наиболее крупные месторождения этой площади – Тамгинское (центральная часть), Тургеневское и Иннокентьевское (южный фланг).

Каменный материал для исследований отобран из обнажений горных пород на северо-западе Тургеневского месторождения. В строении указанного разреза пород принимают участие биотит-полевошпат графитовые, гранат-биотит-полевошпат-графитовые и биотит-мусковит-полевошпатовые и биотит-мусковит-полевошпатовые сланцы, переслаивающиеся со скарнами и инъекциями биотитовых и лейкократовых гранито-гнейсов. Наряду с ними отмечаются маломощные (до 1 м) дайки лампрофиров. Наиболее характерным признаком, объединяющим различные по происхождению породы месторождения, является высокий уровень концентрации графита. Последний в породах присутствует как в дисперсном состоянии, так и в виде мономинеральных прожилков и гнезд. Особенно обильная графитизация развита по плоскостям трещиноватости гранито-гнейсов. Графит в этих прожилках присутствует в виде чешуек от 1 до 5 мм. При изучении микроструктуры графита на сканирующем микроскопе выявлено его глобулярное строение. Отсутствие проявлений аморфного углерода объясняется высокой степенью метаморфизма изученных пород [3].

Электронно-микроспическими исследованиями обнаружен обширный ряд самородных металлов и интерметаллидов в тесной ассоциации с графитом [9], из которых наиболее полно представлено самородное золото.

Преобладающие формы частиц самородного золота, согласно классификации Н.В. Петровской [4], неправильные. Наряду с пластинчатыми обособлениями, нередко встречаются золотины шаровидных очертаний. Диапазон гранулометрической шкалы, включающей классы видимого золота, невелик (70-100 мкм). Химический состав металла варьирует в сравнительно узких пределах, при этом содержание основной макропримеси Ag обычно не превышает 6-8 масс. %, что свидетельствует о высокой пробыности золота.

Наше внимание привлекла золотины сфероидных очертаний (рис. 1), содержащая микровключения чешуйчатого графита. Как показали результаты анализа на сканирующем электронном микроскопе, золото характеризуется весьма высокими значениями пробыности – концентрация Au меняется от 93,3 до 97,9 масс. %, Ag – от 2,1 до 3,5 масс. %. В других точках съемки той же частицы Ag отсутствует, а примесь Си составляет 2,1-6,2 масс. %. Наряду



Рис.1. Срастание самородного золота с включением чешуйчатого графита

с этим отмечены участки золотины со 100% содержанием Au. Неоднородность состава золота в пределах одного зерна является следствием его кристаллизации из газовой фазы [5]. Анализ состава графита, включенного в сфероид, подтверждает это предположение. В графите при содержании С – 67–71,6 мас.% присутствуют следующие примеси (масс. %): О – 27,4 – 28,4; Cl – 0,25–2,5; К – 0,2 – 1,7; Si – 0,3–0,8; Al – 0,3–0,5; Au – 0,5–2,1; что допускает присутствие в составе газовой эманации углеводородов, окиси и двуокиси углерода и хлоридной компоненты, участвующих в газовом транспорте металлов.

Для решения вопроса об источнике минералов продуктивной ассоциации изучен изотопный состав графита из всех разновидностей пород изученного разреза. В результате получены достаточно однородные значения $\delta^{13}\text{C}$, варьирующие в узком диапазоне от – 8,5 до 8,7‰ [8]. Подобные величины характеризуют мантийный источник углерода, что подтверждается развитием графита вдоль зон дислокаций, трещиноватости, опережающих глубинные разломы. В пользу мантийного происхождения углерода свидетельствует развитие глобулярных микроструктур, образование которых происходит в процессе охлаждения углеродистых газов при переходе из газообразного состояния в твердое. Присутствие в графите включений самородных металлов свидетельствует о резко восстановительных условиях их образования в процессе дегазации мантийного очага [4].

Самородное видимое золото обнаружено не только в графитовых рудах, но и в скарновых породах. Согласно традиционным взглядам процессы кристаллизации могут происходить по следующим сценариям: 1 – из паров, в результате конденсации вещества; 2 – из растворов, в результате осаждения растворенного вещества; 3 – в твердом состоянии, в результате различного рода твердофазных замещений; 4 – из расплавов, при их остывании. Основными объектами наших исследований являются графитовые и скарновые руды, поэтому в качестве ведущих процессов образования макро- и микропарогенезисов золота и углерода здесь рассматривается два первых варианта. В период формирования графитовых руд происходила кристаллизация золота и графита из сухих восстановленных флюидов. При скарнообразовании осуществлялось переотложение рудного вещества с образованием новых макро- и микропарагенезисов. При этом место чешуйчатого графита в сростках с золотом занимают углеродные наноструктурные образования в виде нанотрубок и наноансамблей.

Непосредственно само скарновое золото по своим характеристикам (морфологии, granulometрии и химическому составу) заметно отличается от своих аналогов из графитонесных прожилков. Так, скарновому золоту более всего присущи комковидно-губчатые формы (рис. 2). Размеры зерен достигают 1,0 мм. Существенно меняется их химизм – доля Ag увеличивается до 15 масс.%, соответственно уменьшается пробность. Изучение скарновых золотин методами сканирующей электронной микроскопии выявило присутствие на их поверхности наноразмерных углеродистых трубчатых образований (рис. 3). Длина их достигает 40 мкм, диаметр – 4–5 мкм. Доминирующую роль в процессе кристаллизации наноматериалов, по-видимому, играло образование на поверхности золота пленки с последующим переходом к более гибким структурам в виде нанотрубок. Интерпретация данных о химизме углеродистых наноматериалов, приведенных на рис. 3, приводит к выводу, что в строе-

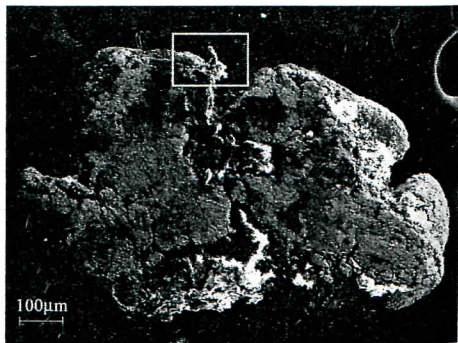
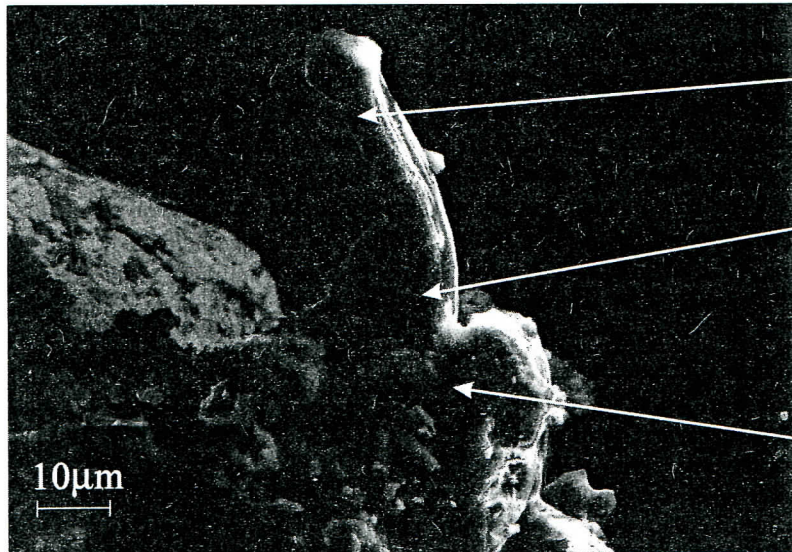


Рис. 2. Комковидное выделение скарнового золота. В верхней части рисунка рамкой выделена графитовая нанотрубка.



Элементы	Масс.%
C	88,19
O	11,54
S	0,28

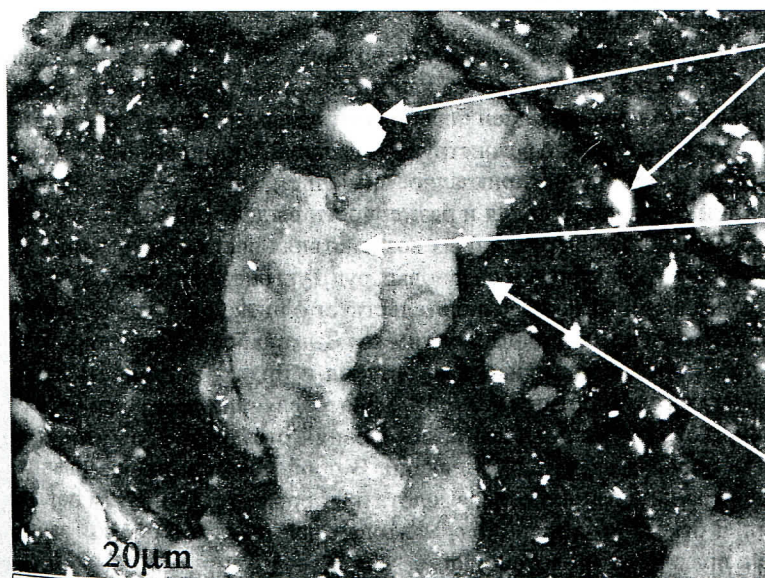
Элементы	Масс.%
C	72,63
O	24,45
Si	0,67
S	1,44
K	1,63
Ca	1,23
Br	0,94

Элементы	Масс.%
C	54,43
O	7,33
Na	3,59
Si	1,08
S	0,9
Cl	28,54
K	2,46
Ca	1,67

Рис. 3. Увеличенное изображение природной углеродной нанотрубки

нии пленки принимают участие углерод, кислород, сера, хлор и натрий. По мере удаления от минеральной матрицы состав нанотрубки становится практически полностью углеродистым (графитовым). При этом роль кислорода и серы незначительна. Это, пожалуй, одно из первых подтверждений наличия фуллереновых нанотрубок в природных соединениях. Состав углеродистой матрицы отражает состав высокотемпературного метаморфизирующего флюида, имеющего глубинный источник.

Кроме нанотрубок на поверхности скарных золотин выявлены сообщества наноминералов, так называемые наноансамбли, также кристаллизовавшиеся в результате есте-



Элементы	Частицы	
	1	2
Au	94,3	88,08
Ag	5,7	11,92

Элементы	Масс.%
C	22,69
O	35,65
Na	0,69
Al	11,30
Si	13,62
Cl	0,56
Fe	3,11
Ag	12,36

Элементы	Масс.%
C	58,85
O	25,67
Na	3,38
Al	0,68
Si	1,62
S	1,34
Cl	3,93
K	2,32
Ca	2,21

Рис. 4. Наноансамбль золота (белое) и серебросодержащей фазы (серое) в углеродистой матрице (темное)

ственных технологий. На рис. 4 показан один из наиболее характерных наборов микро и наноминералов. Основными его компонентами являются эллипсоидные серебросодержащие фазы и остроугольные наночастицы золота, близкие по составу самой золотине. Матрицей для них послужила углеродистая пленка. Возможно, в процессе выделения углеродистого вещества на поверхности катализатора (золота) наночастицы последнего диспергируются и образуют с продуктами реакции сложные микроагрегаты.

Наличие нанотрубок углерода в гроссуляр-диопсидовых скарнах Ханкайского террейна, видимо, обусловлено высокой температурой их образования, превышающей 500°C . Предполагается, что транспорт благородных металлов осуществляется в виде в виде углерод содержащих комплексов, таких как карбонилы, аlogenкарбонилы, металлофулерены, устойчивыми при температурах выше $400\text{-}500^{\circ}\text{C}$ [2].

Сравнение изученных природных и синтезированных П.С. Гордиенко с соавторами [1] углеродных нанотрубок выявляет почти полное их внешнее (рис. 5) и внутреннее сходство. Благодаря своим уникальным электрофизическим, физико-химическим и геометрическим свойствам углеродные нанотрубки являются весьма перспективным материалом для применения в различных областях науки и техники [10]. Разработка методов производства углеродных нанотрубок является одним из ведущих направлений в химии наноматериалов. При этом перспективными становятся разработки новых методик с учетом предполагаемого применения полученного наноразмерного материала – массовое производство нанотрубок, например, для применения в композитах [7], локальный рост нанотрубок с заданными параметрами для задач электроники и метрологии [11]. Сравнение различных методов синтеза на данном этапе затруднено ввиду отсутствия достаточной информации о возможностях новых методов синтеза нанотрубок в контролируемых средах и условиях. В то же время задолго до наших дней подобными экспериментами была занята природная лаборатория. Представляется, что реконструкция условий формирования природных углеродных нанообъектов имеет важное прикладное значение.

Осознание особенностей форм нахождения и размерности выделений золота и углерода, а также сущности их поведения при различных воздействиях дает основу для понимания процессов формирования графитовых и скарновых руд Тургеневского месторождения. Присутствие самородных форм металлов свидетельствует о низкой активности серы на первом этапе минералообразования и, видимо, с этим связано слабое развитие процессов сульфидизации. Высокий восстановительный потенциал и низкая активность серы в процессе углеродизации и газотранспортных реакций, осуществляющих эмиссию металлов из флюидно-магматического глубинного очага, обусловили отсутствие собственных минеральных форм МПГ в породах изученной площади. В процессе скарнообразования происходило переотложение ранних парогенезисов золота и углерода с выделением новых микро- и макросообществ. В открытии сростаний графитовых нанотрубок с золотом заложен громадный научный и практический потенциал.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ДВО РАН: проекты №№ 15-ИН-07, 06-3-А-08-325, 06-1-ОХНМ-134, 06-СО-08-029, 06-III-B-08-363.

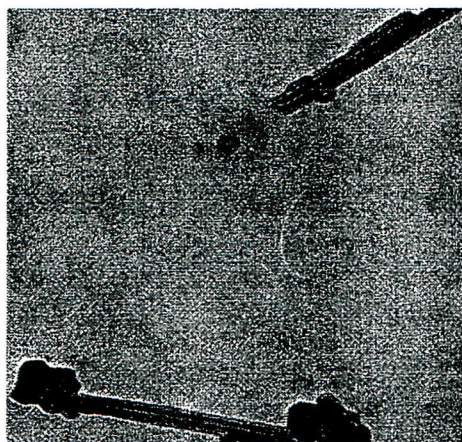


Рис. 5. Формы искусственных углеродных нанотрубок [1]

Литература

1. Гордиенко П.С., Достовалов В.А., Баринев Н.Н. и др. Формирование углеродных наноструктур в электролитах // В сб.: Наука и технологии наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука. 2003. С. 56-57.
2. Жмодик С.Н., Миронов А.Г., Агафонов Л.В. и др. Углеродизация гипербазитов Восточного Саяна и золото-палладий-платиновая минерализация // Геология геофизика. 2004. Т. 45. №2. С. 228-243.
3. Мишкин М.А., Ханчук А.И., Журавлев Д.З. и др. Первые данные о Sm-Nd систематике метаморфических пород Ханкайского массива // ДАН. 2000. Т. 374. № 6. С. 813-815.
4. Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука. 1983. 283 с.
5. Паддефет Р. Химия золота. М.: Мир. 1982. 264 с.
6. Петровская Н.В. Самородное золото. М.: Наука. 1973. 347 с.
7. Раков Э.Г. Методы непрерывного производства углеродных нановолокон и нанотрубок // Хим. технология. 2003. № 10. С. 2-7.
8. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. Первые данные о золото-платиноидном оруденении в углеродистых породах Ханкайского массива, Приморье // ДАН. 2004. Т. 397. № 4. С. 524-529.
9. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. и др. Самородные металлы в графитоносных породах Ханкайского террейна // Чтения памяти академика К.В. Симакова: тез. докл. Всерос. науч. конф. Магадан: СВНЦ ДВО РАН. 2007. С. 107-108.
10. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications (Topics in applied physics) // Eds. M.S. Dresselhaus, Ph. Avouris Berlin: Springer-Verlag, 2001. 448 p.
11. Soh H.T., Morpurgo A., Kong J. et. al. Integrated Nanotube Circuits: Controlled Growth and Ohmic Contacts to Single-Walled Carbon Nanotubes // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 627-629.