

УДК. 549.5.02; 549.27.28

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВАНАДИЕВОМ ГЕМАТИТЕ, МИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛАХ АССОЦИИРУЮЩИХ С НИМ МИНЕРАЛОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, МЕДИ, ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА

А.А. Черников

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, cher@fmm.ru

В.Т. Дубинчук, Н.И. Чистякова, И.С. Наумова

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья, Москва

В.С. Зайцев

Всероссийский научно-исследовательский геологический институт, Санкт-Петербург

Дисперсный гематит пластовой зоны окисления, изометрические скопления и прожилки пластинчатого гематита руд и околорудного пространства трещинной, глубинной зоны окисления всегда содержат более 1 (до 10.96%) ванадия. Впервые установлено, что ванадиевый гематит имеет характерные параметры элементарной ячейки ($a_{\text{чл}} = 5.44 \text{ \AA}$, $\alpha = 54^\circ 73'$, $a_{\text{чех}} = 5.03 \text{ \AA}$, $c = 13.84 \text{ \AA}$, пространственная группа R3c). Ванадиевый гематит часто содержит углеродистые образования, на которых или возле них отмечаются присыпки золотосодержащей меди, аурикуприда, самородного золота, фрудита, изоферроплатины, интерметаллического соединения состава CuZn, кристаллохимической группы Fe и новой природной фазы типа Cu_3Pd – палладиевого аналога аурикуприда. Размер нанокристаллов этих присыпок колеблется от 1 – 5 нм до 300 – 500 нм. Рентгеновские характеристические спектры фазы Cu_3Pd показывают заметные колебания отношения палладия к меди в разных частицах данной фазы, в то время как параметры элементарной ячейки этих частиц практически одинаковы, $a_0 = 3.68 \pm 0.03 \text{ \AA}$. Рассчитанные формулы их можно представить как $\text{Cu}_{3.3}\text{Pd}_{0.6}$, $\text{Cu}_{3.3}\text{Pd}_{0.7}$, $\text{Cu}_3\text{Pd}_{1.18}$. Пространственная группа нового образования Pm3m также свидетельствует о том, что оно является аналогом аурикуприда. В гематитизированном доломите встречено зерно карбонатного минерала с диффузными отражениями фазы AuO(OH), с размером нанокристаллов в 100 – 150 нм.

Присутствие углеродистого вещества, на котором выделяются нанокристаллы благородных металлов и других интерметаллических соединений, говорит о том, что аналитические данные по содержанию благородных металлов в рудах и в зоне гематитизации пород могут быть занижены, в связи с улетучиванием их вместе с углеродом в процессе анализа. Следовательно, сделанные ранее (Черников, 1997, 2000, 2001) прогнозы о крупных запасах благородных металлов в районе Онежской впадины находят еще одно косвенное подтверждение.

В статье 7 таблиц, 9 рисунков, список литературы из 11 названий.

Ванадиевый гематит широко распространен в уран-ванадиевых месторождениях Онежского типа. Этот тип месторождений с благородными металлами (Pd, Pt, Au, Ag), молибденом, медью, висмутом и др. является крупным рудным объектом по запасам ванадия и, возможно, сопутствующих элементов, в частности благородных металлов. Уран-ванадиевые месторождения Средняя Падма, Царевское, Космозеро и др. развиты в рифтогенной Онежской впадине Южной Карелии. Пологозалегающие вкрапленные рудные тела этих месторождений приурочены к сероцветным терригенным породам на контакте их с красно-бурыми (гематитизированными) доломитами (Pr.) древней глубинной пластовой зоны окисления (Полуэктков и др., 1998; Черников, 1997, 2001). Около поверхности до глубины 30, реже 150 м, на всех месторождениях развита приповерхностная, современная зона окисления, в которой широко распространены бурые и темно-бурые оксиды железа и марганца, ограничивающие уран-ванадиевые руды сверху. Кроме

того, в рудных телах и в околорудном пространстве отмечаются изометрические скопления и прожилки гематита темно-красно-бурого до черного цвета, обязанные проявлению глубинной трещинной зоны окисления, которые секут рудные тела и гематитизированные доломиты. Доломиты с дисперсным гематитом на контакте с сероцветными породами, изометричные скопления и прожилки гематита в рудных телах обогащены переотложенными благородными металлами, иногда ураном, природу выделения которых обычными минералогическими методами выявить не удалось. Поэтому был применен комплекс высокоразрешающих методов: растровой электронной микроскопии с рентгеновским спектрометром и просвечивающей электронной микроскопии с микродифракционным анализом, а также микрозондовый анализ, для выявления ультрамикроскопических центров концентрации благородных металлов, их состава, строения и формы выделения. Наиболее детально изучались нано- и микрокристаллы

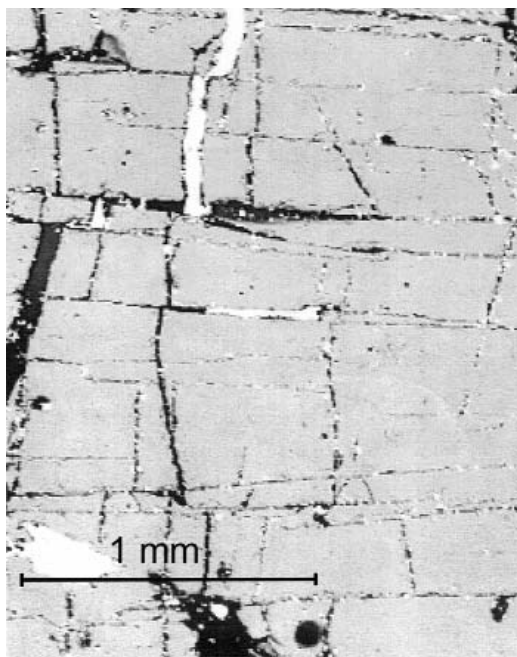


Рис.1. Пластины ванадиевого гематита (серые), разбитые в продольном и поперечном направлениях трещинами, выполненными клаустолитом (светлый), карбонатом (темно-серый). Реже по трещинам выделяется кварц и глинистые минералы, которые в отраженном свете имеют также темно-серую окраску, как карбонат

Рис. 2. Пластины ванадиевого гематита с разной контрастностью изображения в обратно рассеянных электронах. Полосы гематита с серой контрастностью, содержащие до 10.96% ванадия; пластины со светло-серой контрастностью, содержащие до 5% ванадия. Светлые выделения – клаустолит, черные – карбонат

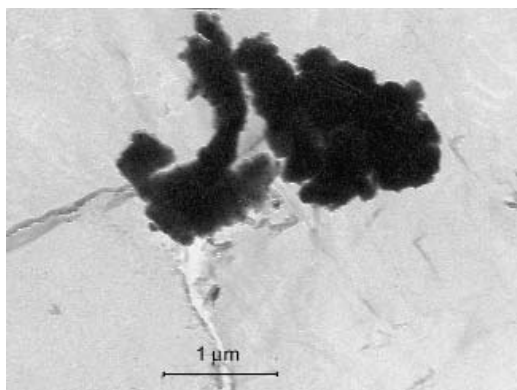
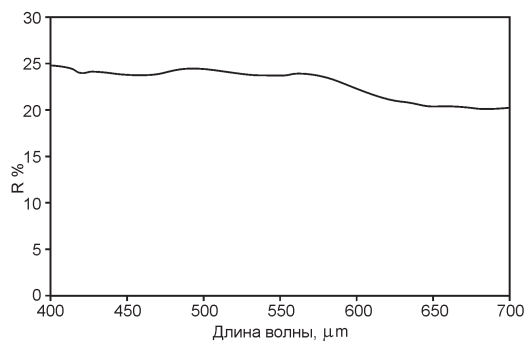
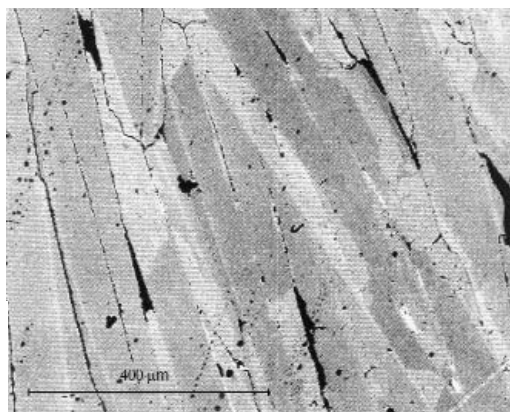


Рис.3. Коэффициент отражения ванадиевого гематита

Рис. 4. Дендритовидное выделение изоферроплатины Pt_3Fe

Рис. 5. Дендритовидные агрегаты самородного золота

Таблица 1. Химический состав ванадийсодержащего гематита, в %, на основе микронзондового анализа

№	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	O	Сумма
1	0.53	5.21	0.06	0.04	68.48	0.04	24.11	98.47
2	0.36	4.52	0.90	0.02	65.55	0.10	23.01	94.45
3	0.08	9.44	0.05	0.02	64.38	0.17	25.83	99.71
4	0.05	10.96	0.12	0.08	62.87	0.03	26.51	100.11
5	0.07	8.23	0.05	0.05	65.90	0.05	25.41	99.66
6	0.82	5.53		0.03	67.90	0.07	24.37	98.73
7	0.48	3.83			68.94		23.08	96.32
8	0.34	6.07			62.27		22.83	91.51
9	1.02	6.79			85.05		24.65	97.51
10	0.03	10.52			63.01		26.29	99.79
11	0.45	3.59			69.08		22.90	96.02

золота, платины, палладия, их соединений и оксидов урана в ванадиевом гематите.

Эти данные важны для решения ряда практических вопросов, о которых будет сказано позже. Исследование проводилось главным образом на образцах из месторождения Средняя Падма — наиболее крупного и более детально разведанного объекта в районе.

Изучение в растровом электронном микроскопе ванадийсодержащего гематита — рудного минерала уран-ванадиевых руд, показало, что на всех спектрах его присутствует пик ванадия. Содержания ванадия не поднимается выше 1—3% в дисперсном гематите и заметно выше в плотной разности минерала, отложившейся в виде изометричных скоплений и прожилков. Концентрация ванадия в этом гематите колеблется от 3.59% до 10.96% (табл. 1). В полированных шлифах под микроскопом гематит прожилков и скоплений представляет собой пластины, разбитые в продольных и поперечных направлениях трещинами (рис. 1). В трещинах чаще всего выделяется клаустолит и карбонат, реже кварц, глинистые и другие минералы. В электронном микроскопе выявляется пластинчатая форма выделения гематита, разбитого также микротрещинами на микроблоки, в которых часто встречаются выделения углеродистого вещества с различными присыпками, однако, собственных ванадиевых фаз в них не обнаружено.

Микронзондовый анализ гематита показал, что наиболее обогащены ванадием участки минерала, которые выглядят (рис. 2) темно-серыми в обратно рассеянных электронах, они содержат до 10.98% ванадия. Значительно меньше его (около 3—5%) обнаружено в пластинах гематита, которые представляются светло-серыми в обратно рассеянных электронах. В отраженном свете, по замерам В.А. Рассулова (ВИМС) и О.М. Уваркиной (Мин. музей) в 15 точках, отмеченные разности гематита не различаются. Интенсивность отражения (R) составляет 25—21% (рис. 3).

Размер элементарной ячейки гематита с повышенным содержанием ванадия следующие: $a_{rh} = 5.44 \text{ \AA}$, $\alpha = 54^\circ 73'$; $a_{hex} = 5.03 \text{ \AA}$, $c = 13.84 \text{ \AA}$, пространственная группа R3c; в отличие от обычного гематита с низким содержанием ванадия (меньше 1%), для которого: $a_{rh} = 5.42 \text{ \AA}$, $\alpha = 55^\circ 17'$; $a_{hex} = 5.04 \text{ \AA}$, $c = 13.76 \text{ \AA}$. По аналогии с разновидностями, называемыми титаногематит или алюмогематит, для обогащенного ванадием гематита можно предложить название ванадиогематит с формулой $(\text{Fe}_{1.6-1.9}\text{V}_{0.4-0.1})_2\text{O}_3$, которая была ранее установлена (Рыжев и др., 1991). Однако тогда не было найдено различие в параметрах кристаллической решетки ванадийсодержащего и обычного гематита.

Ванадийсодержащий гематит из трещинной зоны окисления содержит в высоких концентрациях также переотложенный уран и благородные металлы, которые часто образуют присыпки на углеродистом веществе или вблизи его. Проведенные исследования выявили среди них тонкодисперсные выделения оксидов урана, изоферроплатины Pt_3Fe , самородного золота, фрудита и аурикуприда Cu_3Au . Тонкодисперсные, хорошо раскристаллизованные оксиды урана образуют изометричные выделения ~100 микрон, иногда рассеянные гематитовыми микропрожилками и просечками. Кроме того, в гематите отмечаются сложные урановые железисто-ванадиево-кремнистые образования. В них, по результатам трех микронзондовых анализов отдельных зерен, содержания урана колеблются от 39.63 до 48.88%; кремния — от 6.73 до 9.79; железа — от 3.62 до 9.96; ванадия — от 4.59 до 4.85; кальция — от 2.26 до 2.56%. В меньших концентрациях отмечаются: алюминий — от 0.78 до 1.87; магний — от 0.83 до 1.48; натрий — от 0.13 до 0.38; титан — от 0.08 до 0.18 и фосфор — от 0.00 до 0.51%. Рассчитанная сумма оксидов колеблется от 92.88 до 98.19%. В виду малого размера зерен, дополнительные исследования минерала не проводились, поэтому принадлеж-

Таблица 2. Расчет микродифракционной картины Pt₃Fe

Стандартные данные Pt ₃ Fe (Sel. P. Data, 1974)		Расчетные данные исследов. образца Pt ₃ Fe		<i>hkl</i>
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	
3.85	25	3.90	3	012
2.74	40	2.78	5	104
2.22	100	2.19	10	110
1.93	90	1.82	9	113
1.73	40	1.66	5	024
1.57	40	1.58	5	116
1.36	90			214
1.28	25	1.25	3	300
1.22	25			208
1.16	25	1.13	3	119

Таблица 3. Расчет микродифракционной картины Cu₃Au

<i>hkl</i>	Стандартные данные Cu ₃ Au (Бокий, 1954; Гарелик и др., 1970)		Расчетные данные исследов. образца Cu ₃ Au	
	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
100	3.75	20	3.66	3
110	2.65	5		9
111	2.17	100		10
200	1.88	60		
210	1.67	15	1.69	9

Таблица 4. Расчет микродифракционной картины Cu₃Pd

<i>hkl</i>	Расчетные данные		Стандартные данные (Гарелик и др., 1970)	
	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
110	2.57	80	2.59	Сл.
111	2.12	80	2.13	Ср.
200	1.84	100	1.84	Силь.
210	1.64	20	1.63	Сл.
211	1.47	70	1.49	Ср.
220	1.28	80	1.30	Ср.
300	1.20	10	1.227	Сл.
310	1.16	10	1.173	О. Сл.
311	1.08	40	1.100	Ср.
322	1.04	40	1.062	Сл.

ность его к какому-либо минеральному виду не установлена.

Дендритовидные выделения Pt₃Fe (рис. 4), размером 15–3 микрона, образуются нанокристаллами в 10–15 нм (рассчитаны по данным микродифракции, с применением уравнения Селякова (Китайгородский, 1952)). Идентификация их производилась на основе сопоставления микродифракционной картины изучаемых образований со стандартными данными (табл. 2). Самородное золото с размером нанокристаллов порядка 300–500 нм слагает дендритовидные агрегаты в 800 микрон (рис. 5). Были встречены также пластинчатые выделения самородного золота среди призм фрудита и мелкие присыпки золота со слабой микродифракционной картиной (рис. 6). Размер нанокристаллов аурикуприда Cu₃Au, слагающих округлые агрегаты, размером около 1 микрона (рис. 7), составляет порядка 1–5 нм. Сопоставление микродифракционных картин Cu₃Au и стандартных данных приведено в таблице 3.

Помимо аурикуприда в гематитизированном доломите пластовой зоны окисления было выявлено новое минеральное образование – палладиевый аналог аурикуприда. В изучаемом образце доломита было встречено углеродсодержащее вещество, которое под воздействием термического и радиационного электронного пучка расплавлялось, оставляя тонкие пленки.

Микродифракционная картина с такой пленки отвечает соединению Cu₃Pd с пространственной группой Pm3m и межплоскостными расстояниями (табл. 4), характерными для такого соединения, $a_0 = 3,68 \pm 0,03 \text{ \AA}$.

Была встречена (рис. 8) также частица, размером 1.5 микрона, которая располагается вблизи поры в доломите и обросшая со стороны этой поры гематитом, а рядом еще такая же частица, размером порядка в 1.0 микрон, обросшая со всех сторон гематитом. Выделены пластинчатые и гексагональные кристаллы палладиевого аналога аурикуприда (рис. 9). С пленки и с нескольких частиц этой фазы были получены рентгеновские характеристические спектры. Результаты расчета количественных соотношений всех присутствующих химических элементов по четырём спектрам даются в таблице 5.

Как видно из приведенных результатов, отношение атомных количеств Cu/Pd в них колеблется от 2.55 до 5.8. В тоже время все исследованные частицы практически одинаковы по параметрам элементарной ячейки в пределах точности определения. В силу этого можно предположить, что исследованные

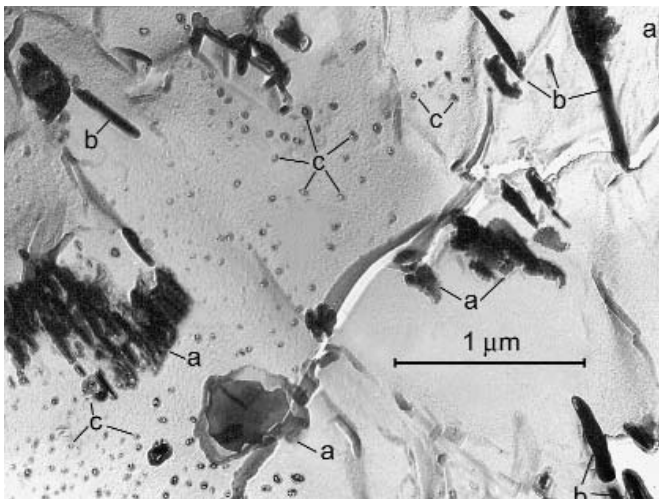


Рис. 6. Пластинчатые выделения самородного золота (a), призмы (b) – фруидита. Мелкие присыпки (c) самородного золота со слабой микродифракционной картиной

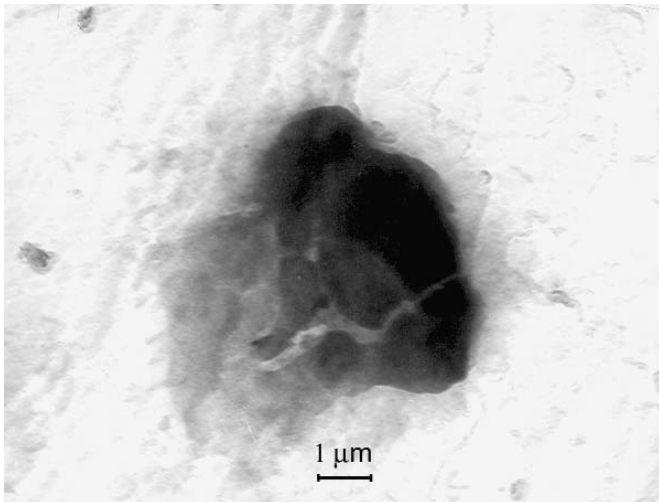


Рис. 7. Округлые агрегаты аурикуприда, разбитые трещинами

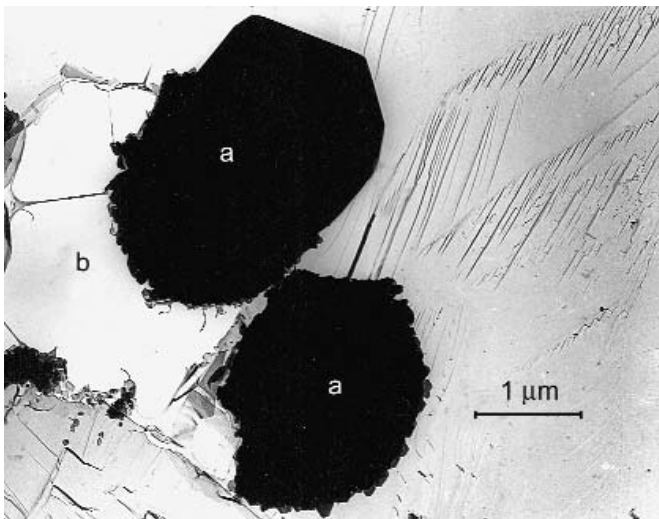


Рис. 8. Выделение Si₃Pd (черное, a) около поры (b) в доломите. Кристалл палладиевого аналога аурикуприда (a) обрастает гематитом со стороны поры. Второй кристалл палладиевого аналога аурикуприда (a) оброс гематитом со всех сторон

Таблица 5. Результаты расчета количественных соотношений химических элементов палладиевого аналога аурикуприда

№№ анали- зов	Хим. эле- менты	E(keV)	Интен.	Содержание,%	Ат. кол. Cu/Pd
1	Pd	2.84	217.365	12.99	5.8
	Mn	5.90	1.575	0.60	
	Fe	6.40	66.198	37.12	
	Cu	8.95	35.299	44.96	
	Pb	10.55	0.342	4.32	
2	Pd	2.84	192.791	26.45	4,7
	Cu	8.05	32.860	73.55	
3	Pd	2.84	245.171	14.84	4,7
	Fe	6.40	68.352	37.48	
	Cu	8.05	36.018	41.81	
	Pb	10.55	0.806	5.87	
4	Pd	2.84	238.087	39.70	2,55
	Cu	8.05	18.990	60.30	

Таблица 6. Межплоскостные расстояния интерметаллической фазы CuZn и кристаллохимической группы железа

hkl	Стандартные данные CuZn (Гарелик и др., 1970)		Стандартные данные гр. Fe (Михеев, 1957)		Расчетные данные CuZn	
	d	I	d	I	d	I
110	2.09	O.c	2.02	9	2.12	10
200	1.47	C	1.43	7	1.50	9
211	1.21	C	1.16	10	1.22	5
220	1.04	Ср.	1.02	7	0.94	3
310	0.93	Ср.				
222	0.85	Ср.				

Таблица 7. Межплоскостные расстояния фазы AuO(OH)

Расчетные данные		Стандартные данные (Новгородова и др., 1995)	
d	I	d	hkl
3.45	1	гематит	
2.82	4	гематит	
2.47	8	2.47	111
2.09	9	2.02	200
1.72	7	1.75	220
1.55	7	1.43	311

кристаллы являются дефектными или в них присутствуют изоморфные примеси, не влияющие существенно на параметры элементарной ячейки. Рассчитанные формулы для проанализированных образцов близки. Их можно представить как $Cu_{3,32}Pd_{0,6}$ (ан. 1); $Cu_{3,3}Pd_{0,7}$ (ан. 2, 3); $Cu_3Pd_{1,18}$ (ан. 4). Практически лишнее примеси выделение анализа 2 и содержащее значительное количество железа и свинца зерно анализа 3 имеют одинаковые рассчитанные формулы. Не сказались заметно на формулы и различия в замеренных ошибках определения палладия и меди в анализах 1, 2 и 3, формулы которых практически одинаковы. Следовательно, можно допустить, что анализированные образцы представлены дефектными кристаллами.

В углеродистом веществе, которое довольно часто встречается в гематите, при исследовании его в растровом электронном микроскопе наблюдаются также присыпки самородной меди, имеющие повышенные параметры кристаллической решетки, что можно связывать с присутствием золота в меди. Кроме того, на кварце в гематитизированном доломите отмечались декорирующие сколы присыпки, дающие микродифракционную картину кристаллохимической группы железа и интерметаллического соединения состава CuZn (табл. 6). Размер нанокристаллов, по которым получена микродифракционная картина, составляет 100 – 200 нм. Межплоскостные расстояния фазы CuZn немного выше стандартных расстояний, что можно связывать с присутствием изоморфного железа в данном образовании.

И, наконец, в гематитизированном доломите встречено раздробленное зерно карбонатного минерала, содержащего включение, на микродифракционной картине которого наблюдаются диффузные отражения фазы AuO(OH), которые не удалось ранее замерить, поэтому величина «I» в таблице 7, в графе «стандартные данные» не приведена. Первые две линии в столбце «расчетные данные» принадлежат гематиту, с которым данная фаза имеет сростки, остальные четыре – фазе AuO(OH), $a_0 = 4.18\text{Å} \pm 0.03\text{Å}$. Размер отдельных частиц, слагающих зерно AuO(OH), колеблется примерно от 100 до 400 нм. Размер нанокристаллов составляет 100 – 150 нм.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали, что дисперсный гематит доломитов из древней глубинной зоны окисления, изометричные скопления и прожилки пластинчатого гематита, развитые в околорудном пространстве и в уран-ванадиевых рудах, всегда содержат повышенные

(более 1%) концентрации ванадия. При этом пластины гематита, которые выглядят темно-серыми в обратно рассеянных электронах, наиболее обогащены (в наших случаях до 10.96%) ванадием. Впервые установлено, что ванадиевый гематит имеет характерные параметры элементарной ячейки, отличные от параметров элементарной ячейки гематита с низкими (ниже 1%) концентрациями ванадия.

Ванадиевый гематит часто содержит углеродистые образования, на которых или возле них отмечаются переотложенные присыпки золотосодержащей меди, аурикуприда, самородного золота, фрудита, изоферроплатины, интерметаллического соединения состава CuZn, группы Fe и новой природной фазы типа Cu_3Pd — палладиевого аналога аурикуприда. Размер нанокристаллов этих фаз колеблется от 1 — 5 нм до 300 — 500 нм.

В гематитизированном доломите встречается зерно карбонатного минерала с диффузными отражениями фазы AuO(OH) (вторая природная находка), с размером нанокристаллов в 100 — 150 нм.

Наличие в гематите углеродистого вещества с присыпками нанокристаллов золотосодержащей самородной меди, аурикуприда, интерметаллических соединений типа CuZn, кристаллохимической группы железа, Pt₃Fe, Cu_3Pd , важно для разработки технологических процессов извлечения благородных металлов из руд, понимания их генезиса и причин частого расхождения в аналитических данных по благородным металлам. Совместное нахождение углеродистого вещества и благородных металлов, а также других интерметаллических соединений говорит о том, что в процессе переноса и осаждения их углеродистое вещество играло значительную, если не решающую, роль. Выделение благородных металлов на углеродистом веществе или вблизи его говорит также о том, что аналитические данные по содержанию благородных металлов в рудах и в зоне гематитизации пород могут быть занижены, так как в процессе анализа они улетучиваются вместе с углеродом. Следовательно, сделанные ранее (Черников, 1997, 2000, 2001) прогнозы о крупных запасах благородных металлов в районе Онежской впадины находят еще одно косвенное подтверждение.

Литература

Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию. М., МГУ, 1954. 482 с.
Гарелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический электроннооптический анализ. М., Металлургия, 1970. 36 с.

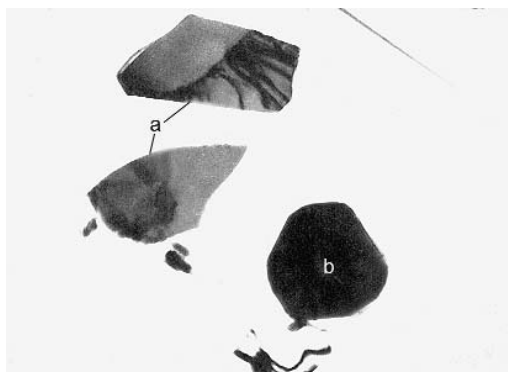


Рис. 9. Пластинчатые — а и гексагональное — б выделения Cu_3Pd

- Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М., Гос. изд-во техн.-теор. лит-ры, 1952. 586 с.
Михеев В.И. Рентгеновский определитель минералов. М., Гостеоллиздат, 1957. 820 с.
Новгородова М.И., Трубкин Н.В., Генералов М.Е. Новое золото в корах выветривания Южного Урала (Россия) // Докл. РАН. 1995. Т. 344. № 4. С. 525 — 529.
Полуэктов В.В., Черников А.А., Рыжов Б.И. Особенности формирования минеральных ассоциаций крупных комплексных (V, Pd, Pt, Au, U) месторождений Онежского прогиба Балтийского щита // Крупные и уникальные месторождения редких и благородных металлов. СПб.: Санкт-Петербургский горный институт им. Г.В. Плеханова, 1998. С. 240 — 246.
Рыжов Б.И., Тронева Н.В., Полеховский Ю.С. Ванадиевые гематиты в метасоматитах Заонежья (Карелия) // Изв. АН СССР. Сер. геол. № 10. 1991. С. 133 — 139.
Черников А.А. Соотношение процессов коры выветривания и гипогенных факторов при формировании комплексных (V, Pd, Pt, Au, U) месторождений онежского типа // Главные геологические и коммерческие типы месторождений кор выветривания и россыпей, технологическая оценка и разведка. М.: ИГЕМ РАН, 1997. С. 117.
Черников А.А., Хитров В.Г., Белоусов Г.Е. Роль углеродистого вещества в формировании крупных полигенных комплексных месторождений онежского типа // Углеродсодержащие формации в геологической истории. Петрозаводск: КНЦ РАН, 2000. С. 194 — 199.
Черников А.А. Глубинный гипергенез, минерало- и рудообразование. М.: Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, 2001. 100 с.
Selected Powder Data for Mineral (first edition). 1974. Cart 29716.