

Полученные выводы имеют практическое значение. В свете новых данных о возможных источниках, условиях формирования и генетической модели рудопроявления Марининское целесообразно посмотреть на методику поисков вольфрамитовых месторождений под несколько иным углом зрения, учитывающим основные изложенные здесь положения.

Одно из направлений поисков должно быть сосредоточено на выделении продуктивных на вольфрам толщ метаморфических пород и определение их промышленной перспективности с учетом возраста, состава, степени и характера метаморфизма. Другое направление — выявление зон относительно молодой тектонической активности, обуславливающей мобилизацию вольфрама из более древних метаморфических толщ. При этом ориентироваться на условие близости к массивам гранитоидов, как на один из главных общепринятых критериев, не имеет смысла.

Одним из районов для постановки поисковых работ, удовлетворяющих вышеозначенным условиям, является Чуйско-Нечерский район, в том числе относительно слабо изученная Чуйская редкоземельно-редкометаллическая зона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брызгалов О.В. О некоторых возможных формах нахождения вольфрама в гидротермальных растворах / Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. — Л.: ЛГУ, 1975. — С. 404–407.
2. Говоров И.Н., Левашов Г.Б., Радкевич Е.И. и др. Геохимические аспекты металлогении вольфрама Приморья / Сб. Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. — Л.: ЛГУ, 1975. — С. 66–83.
3. Гуляев А.П., Мирошниченко Л.А., Чумаченко П.М. О возможной форме переноса вольфрама и основных этапах формирования редкометаллического месторождения в Казахстане / Сб. Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. — Л.: ЛГУ, 1971. — С. 109–115.
4. Иванов А.И., Лившиц В.И., Перевалов О.В. и др. Докембрий Патомского нагорья. — М.: Недра, 1995.
5. Иванов Ю.Г. Геохимические и минералогические критерии поисков вольфрамового оруденения. — М.: Недра, 1974.
6. Иванова Г.Ф. О поведении вольфрама в процессе грейзенизации / Сб. Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. — Л.: ЛГУ, 1967. — С. 86–91.
7. Иванова Г.Ф., Ходаковский И.Ф. Форма миграции вольфрама в гидротермальных растворах // Геохимия. — 1968. — № 8. — С. 930–939.
8. Поиски, разведка и геолого-экономическая оценка месторождений вольфрама / Под ред. Ф.Р.Апельцина, Е.С.Павлова. — М.: Недра, 1983.
9. Покалов В.Т. Рудно-магматические системы гидротермальных месторождений. — М.: Недра, 1992.

© Колесникова Н.Б., 2015

Колесникова Наталья Борисовна // korund604@mail.ru

УДК 553.283

Воробьев А.Е. (РУДН), Верчеба А.А. (МГРИ-РГГРУ), Салим Требесси (Алжирский национальный университет)

ОСНОВНЫЕ НАНОФОРМЫ ЗОЛОТА МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ТЕХНОГЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

*Рассмотрены основные формы наночастиц золота, дана детализация главных его видов (коллоидное, кластерное и т.д.), описаны факторы потерь золота при обогащении. **Ключевые слова:** золото, наночастицы, фуллерены, трубки, конусы, агрегаты, пленки, обогатимость, потери.*

Vorobyov A.E. (RUDN), Vercheba A.A. (MGRI-RGGRU), Salim Trebessi (Algerian national university)

THE MAIN NANOFORMS OF GOLD IN GEOGENE AND TECHNOGENIC MINERAL RAW MATERIALS

*The main forms of nanoparticles of gold are considered, specification of its main types is given (colloidal, cluster, etc.), factors of its losses at enrichment are described. **Key words:** gold, nanoparticles, fullerene, tubes, cones, units, films, losses.*

В рудах разведанных к настоящему времени золото-содержащих месторождений золото может находиться в нескольких видах [1]: самородном, минеральном и рассеянном состоянии. Последнее представлено, как правило, субмикроскопическими (коллоидными) частицами (наночастицами) или входит в кристаллическую матрицу различных сульфидов и дано в специальной литературе через термин «невидимое» золото.

С помощью специально разработанных инструментальных методов неразрушающего анализа руд и минералов было установлено, что в золотосульфидных рудах преобладают коллоидная, ионная и гидроксидная формы золота, а самородная — в подавляющем большинстве представлена тонкодисперсной разновидностью.

Понятие «невидимое» золото относится к тонкодисперсному золоту, не выявляемому оптическими методами: коллоидальному, кластерному или химически связанному в сульфидах. «Невидимое» золото (нанозолото) оказалось широко распространено в сульфидах как собственно золоторудных, так и колчеданных, медно-порфировых и медно-никелевых месторождений [2]. Инструментальными методами анализа установлено, что с уменьшением содержания серы в пирите концентрация золота существенно возрастает.

Значительное количество наноразмерного золота оказалось сконцентрировано в железо- и свинец-содержащих минералах аллювиальных и техногенных россыпей [3]. Здесь, наряду с традиционными минералами-концентраторами золота, были выявлены довольно необычные минералы, содержащие золото наноразмерного уровня: рутил, монацит и галенит.

К настоящему времени экспериментально установлено, что доля самородного (крупного, видимого) золота в рудах различных золоторудных месторождений редко превышает 30 %, а его основную часть (рис. 1) представляет так называемое «невидимое» (ионное и кластерное) золото [9].

Новообразованное золото приурочено преимущественно к различным углублениям, имеющимся на поверхности частиц первичного золота. Наиболее распространенным типом таких выделений являются округлые наноразмерные (50–100 нм) агрегаты золота, состоящие, в свою очередь, из еще более мелких, размером 10–20 нм, довольно прочно сцементированных между собой наночастиц (рис. 2а). С течением времени близко расположенные агрегаты вторичного золота (рис. 2б) объединяются (под действием цементации и подобных процессов) друг с другом в довольно сложные по форме агломераты, размеры которых нередко превышают 100 нм [9].

Анализ электронных фотографий показывает, что подобные агрегаты наночастиц золота могут образовыв-

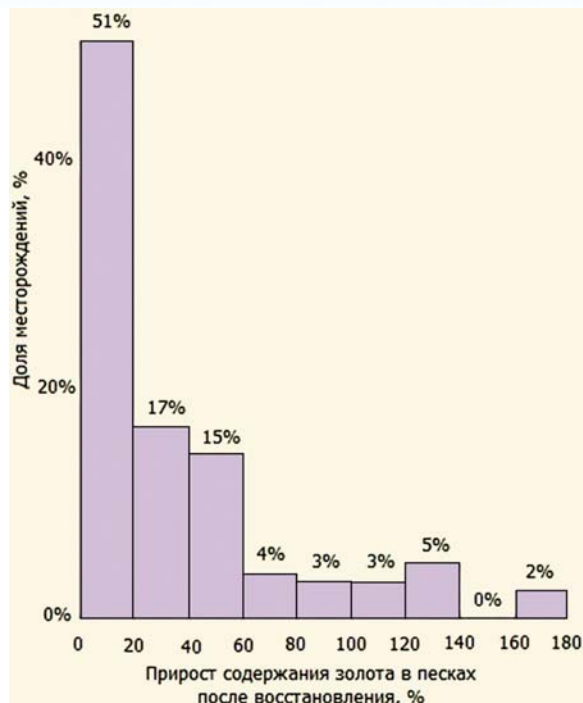


Рис. 1. Прирост объема россыпного золота при учете его наноформ [Усманова Н.Ф.]

вать даже несколько слоев, располагающихся друг над другом. Имеющиеся в составе золотосодержащих руд различные многообразные наноформы золота еще довольно слабо изучены [10]. Причина этого несоответствия — отсутствие должной инструментальной базы, не позволяющей выявить в рудах кластерное золото нанометровой размерности. И только после открытия на севере штата Невада (США) месторождений золота в массивах частично метаморфизованных осадочных карбонатно-алюмосиликатных пород с концентрированием его как в различных сульфидах, так и в углистом веществе (так называемый карлинский тип), с преобладающим размером выделений золота менее 5 мкм, стало очевидным, что изучение многообразных наноформ его нахождения в рудах должно быть проведено более детально и на принципиально новой инструментальной аналитической базе [11].

Так, отличительной особенностью руд карлинского и аналогичных типов является «невидимое» золото. При этом невидимые наноформы золота обычно концентрируются в арсенопирите, пирите, пирротине и различных оксидах металлов (хромите, кварце и магнетите), и в меньшей степени — в карбонатах, силикатах и органическом веществе [10]. На основе полученных результатов натурных и экспериментальных аналитических исследований золотосодержащих руд многих месторождений была разработана концепция «естественных нанотехнологий», т.е. природных физико-химических процессов, происходящих в литосфере в областях нанометровых размеров, которые приводят к формированию минеральных наноструктур, наноансамблей и нанопарагенезисов с аномальными физико-механическими свойствами.

Н.В. Петровская, рассматривая особенности распределения тонкодисперсного (0,5–10 мкм) золота, при-

шла к довольно важному выводу: «Частицы тонкодисперсного золота распространены значительно более широко, чем видимые золотины. Они присутствуют во всех рудных месторождениях не только золота, но и многих других металлов, где видимое золото не встречается, а также рассеяны в больших массах гидротермально измененных пород».

Формирование основных морфологических типов нанозолота обычно объясняют, исходя из известных механизмов кристаллизации вещества из его промежуточного (кватаронного) состояния [10]. В результате чего они могут иметь форму различных дендритов, колец, конусов, многогранников, сфер, стержней, чешуек и т.д., а также множества комбинаций из этих довольно простых форм и фрактальных агрегатов.

В частности, в тонкодисперсных рудах золоторудных месторождений Бакырчинского рудного района (Казахстан) были встречены нанотрубки (как полые, так и заполненные), сферические и огранные наноструктуры, однослойные и многослойные, уплотненные и плотные (непрозрачные) [5]. При этом округлые

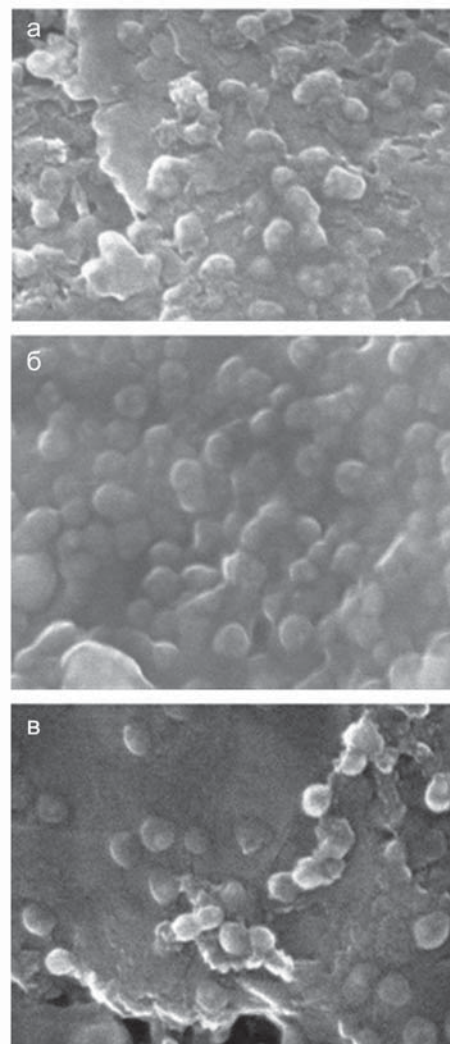


Рис. 2. Агрегаты наночастиц золота на поверхности его более крупных частиц [9] (а); участок поверхности с плотным расположением наночастиц золота [9] (б); участок поверхности с редкими наночастицами золота [9] (в)

или сферические наноструктуры, заполненные металлом — обычно непрозрачные, а заполненные наночастицами арсенидов, сульфидов, сульфосолей, карбидов и оксидов — полупрозрачные или практически полностью прозрачные.

Подобные нанотрубки были встречены как в нанослоях золотосодержащих сульфидов (арсенопиритов и пиритов), так и в среде твердого углеродистого вещества (шунгита), находящегося в тесной парагенной ассоциации с сульфидами [5].

Необходимо отметить, что наноструктурированные образования золота (включающие наноформные минералы) на месторождениях Васильевское и Кварцитовые Горки (Казахстан), в значительной степени отличаются от имеющихся наноструктур Бакырчикского района [5]. В частности, было установлено, что на месторождении Кварцитовые Горки более развиты фуллереноподобные структуры, отличающиеся несколько меньшей размерностью и ограниченностью, а также существенно большей плотностью.

«Новое» нанозолото также зачастую представлено одиночными округлыми наночастицами размером 50–100 нм, в которых не наблюдается явно выраженного агрегатного строения (рис. 2в). Для данного типа характерен сравнительно узкий диапазон размеров с преобладанием индивидов крупностью 50–60 нм [9].

В результате проведенных на золотосодержащих месторождениях инструментальных аналитических исследований было выявлено несколько типов рудных наночастиц золота.

Первый тип — трубчатые формы — получил наиболее широкое развитие в природных золотосодержащих рудах. Длина таких трубок варьирует от 4–10 мкм при внешнем диаметре до 0,3–1,0 мкм [6]. Толщина стенок таких нанотрубчатых образований колеблется от 100 до 500 нм. Главным компонентом таких нанотрубок является Au (80–95 мас. %), в несколько меньших (0–6 мас. %) количествах присутствует Hg. Экспериментально была выявлена четкая тенденция в распределении этих элементов в пределах нанотрубок с увеличением содержания золота от их основания к краю. Кроме этого, было установлено, что набор основных примесей такой же, как и у нанопленок [6, 7]: C, O, N, Ti и Fe (0,4–1,9 мас. %), несколько реже Al, Rb и Br (до 2 мас. %).

Второй тип — наноспираль — был обнаружен на участках поверхности пленок с подавляющей (~95 мас. %) концентрацией золота, где из других примесей присутствует только C (рис. 3а, б, г). Их образование, вероятно, следует увязывать с процессом геликоизации нанотрубок (формирование микроскопических спиралей), берущим свое начало из имеющегося строения атомов [7]. Длина спирализующихся наночастиц составляет

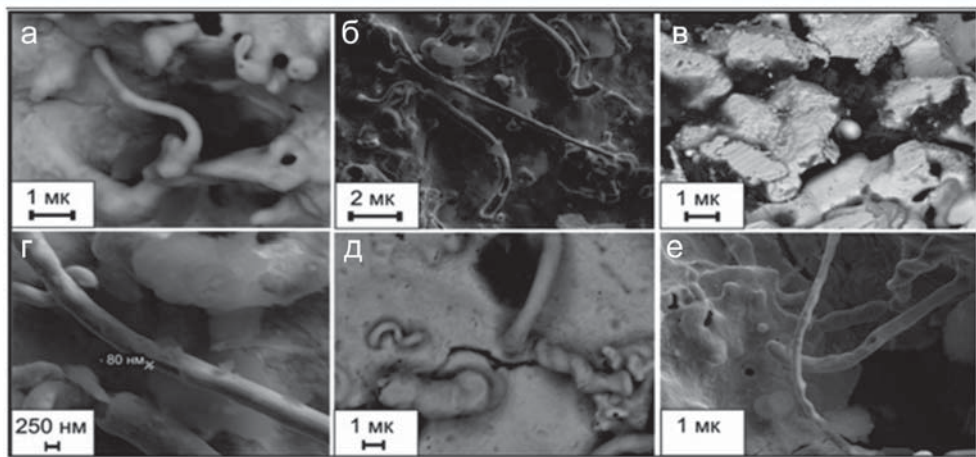


Рис. 3. Нанобословления золота [6]: а — трубки; б, д — спирали; в, е — сфероиды; г — увеличенный фрагмент спирали с толщиной стенки 80 нм. Изображение в обратно отраженных электронах

3–4 мкм при их диаметре 500–600 нм и толщине стенок менее 100 нм.

Третий тип наноиндивидов — сфероиды — вполне соответствуют первоначальной форме нанокристаллов (фуллеренов) с диаметром менее 100 нм (рис. 3в, д, е). Их элементный химический состав такой же, как и спиралей, что свидетельствует об общности механизмов образования [6]. Отличие заключается в обеднении (до 60–65 мас. %) сфероидов золотом и обогащении примесями некоторых (O — 13 мас. %, C — 7 мас. %, Si — 3,2 мас. %) элементов, что, по-видимому, является отражением наиболее общих тенденций в формировании различных типов наноиндивидов, а именно — влияния

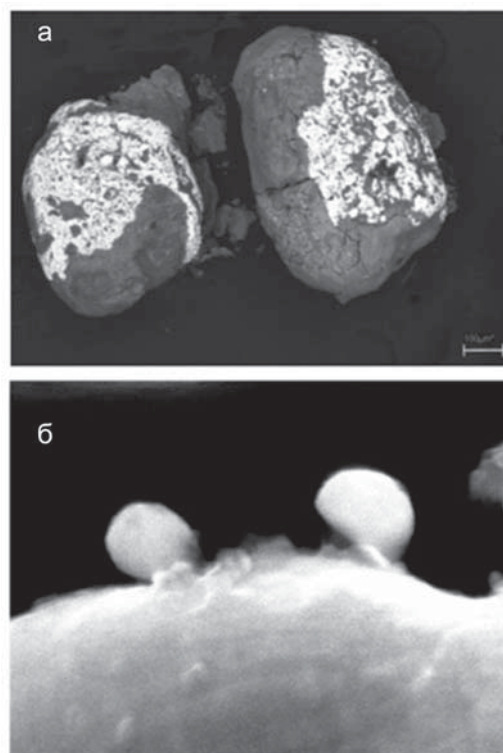


Рис. 4. Частицы амальгамы золота (белое) в углеродсодержащей оболочке (серое) [6] (а); одиночные наночастицы золота размером 70 нм на стенке трещины на поверхности россыпных золотин [9] (б)

химического состава исходной минеральной матрицы. Кроме этого, довольно часто третий тип являет собой некоторую разновидность амальгам золота, представленных в виде шаровидных обособлений, покрытых углеродсодержащей оболочкой («шубой») темно-серого цвета (рис. 4а).

Четвертый тип наночастиц золота являет собой фрактальные кристаллы ртутистого золота, которые представлены разнообразными угловатыми скульптурными формами.

К числу важнейших факторов, определяющих наноминеральную форму отложения золота, безусловно, относится его сорбция и адсорбция, которые в значительной степени зависят от величины удельной поверхности наночастиц. В результате этого явления тонкозернистые агрегаты обладают большей сорбционной емкостью, чем крупнозернистые, что в итоге сказывается на параметрах их золотоносности [10].

Сорбированные на поверхности минералов наночастицы золота в последующем сами становятся центрами кристаллизации и осаждения металлов из металлоносных растворов (флюидов), а различные поверхности на минералах — свежие сколы, трещины (рис. 4б) и другие разнообразные дефекты (в силу своей высокой физико-химической активности) также способствуют последующему эффективному осаждению наночастиц золота.

Необходимо отметить довольно существенную роль в образовании промышленных скоплений нанозолота электрохимических процессов, проявляющихся в зависимости от реальной величины электродного потенциала «минералов-осадителей», в порядке понижения которого различные сульфиды образуют следующий ряд: пирит — халькопирит — блеклые руды — арсенопирит — пирротин — галенит.

Кроме непосредственно золотых руд золото было выявлено и в других минеральных образованиях. Так, при анализе наноснимков самых обычных, распространенных в литосфере графитовых руд сотрудники нескольких научных учреждений Дальневосточного отделения РАН (Дальневосточного геологического института, Института химии, Института тектоники и

геофизики и Института горного дела) выявили в них золото, серебро и платиноиды (платина, палладий, иридий, осмий и прочие) в неизвестной до сих пор форме металлоорганических нанокластеров в составе графита, когда мельчайшие частички золота оказываются внутри графитового «кокона» [8]. Ранее при традиционном химическом анализе графитовых руд в них обнаруживали только 0,021–3,57 г/т золота, поэтому извлекать из них золото считалось нерентабельным [8]. В последующем с помощью ионной масс-спектрометрии удалось обнаружить, что концентрация золота и платиноидов в графитовых рудах гораздо больше. Так, в изученных пробах природного графита содержание золота достигало 17,8 г/т — это уровень руд довольно богатых золотых месторождений. Подобная разница отражает существенные потери благородных металлов при термоокислительном разложении графитсодержащих проб в результате эмиссии летучих металлоорганических соединений.

Кроме графитовых руд золото сконцентрировано и в различных природных углях. Выявленная связь содержания золота в углях, торфах и их золах свидетельствует о преимущественно органической форме его нахождения. При этом для углей могут быть выделены два типа носителя золота (органическое и минеральное вещество) при преобладании его связи с органическим веществом.

Необходимо отметить, что золото, имеющее размеры частиц менее 20 мкм, пластинчатую (рис. 5) или игольчатую форму, обычно не поддается извлечению всеми существующими технологиями обогащения [4].

Особенностью пластинчатого нанозолота является его весьма высокая плавучесть (плавучее золото, вследствие своей тонкочешуйчатой формы, может удерживаться на поверхности воды силой поверхностного натяжения), в результате чего значительная часть золота таких классов не извлекается современными технологиями обогащения из россыпей [4]. При этом от 25 до 40 % тонкого плавучего золота уходит в «хвосты» обогащения.

Таким образом, выявление наночастиц золота на большинстве золотосодержащих (рудных и россыпных, геогенных и техногенных) месторождений позволяет существенно расширить существующую минерально-сырьевую базу этого металла, а детализация его возможных наночастиц обеспечит разработку весьма эффективных технологий его обогащения (извлечения).

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев А.Е., Гладуш А.Д. Геохимия золота. Ресурсы и технологии России. — М.: РУДН, 2000.
2. Конеев Р.И. Наноминералогия золота эпипермальных месторождений Чаткало-Кураминского региона (Узбекистан). — СПб.: DELTA, 2006.
3. Кузнецова И.В. Геология, тонкодисперсное и наноразмерное золото в минералах россыпей Нижнеселенгинского золотоносного узла (Приамурье): Дис... канд. геол.-минер. наук, 2011. — 151с.
4. Лазерная агломерация ультрадисперсного и коллоидно-ионного золота // <http://edu.znate.ru/docs/62/index-470466.html?page=8>.
5. Марченко Л.Г. Генезис и минеральные ассоциации золота и платиноидов в месторождениях «черносланцевого» типа Казахстана: Автореф. дис... д-ра геол.-минер. наук. — СПб, 2011. — 50с.
6. Медведев Е.И., Молчанов В.П. Амальгама золота и ее минералы спутники (Дальний Восток, Приморье) // Фундаментальные исследования. — 2013. — № 11-5. — С. 958–963.

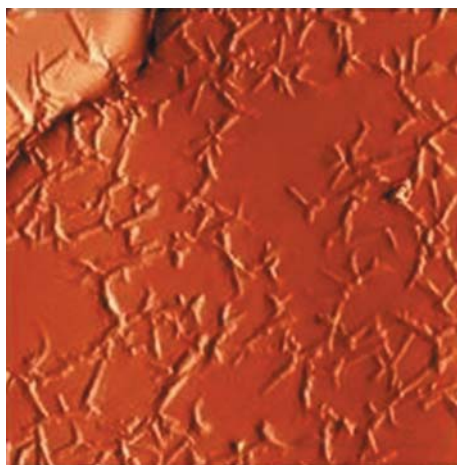


Рис. 5. Атомно-силовое изображение поверхности агломерированного золота [4]

7. Медведев Е.И., Молчанов В.П., Ивин В.В. Микро- и наноразмерные природного ртутного золота Фадеевского рудно-россыпного узла (Приморье) // Фундаментальные исследования. — 2014. — № 9–8. — С. 1765–1768.
8. Нам нано золото: российские ученые открыли новый вид месторождений золота // <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2011/nashaversiya-nam-nano-zoloto>.
9. Осовецкий Б.М., Баранников А.Г. «Новое» нанозолото Чернореченской россыпи // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. — 2012. — № 15. — С. 36–42.
10. Сазонов А.М., Звягина Е.А., Леонтьев С.И. и др. Ассоциации микро- и наноразмерных обособлений благороднометалльного комплекса в рудах // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. — 2008. — Т. 1. — № 1. — С. 17–32.
11. Шумилова Л.В. Причины технологической упорности золото-содержащих руд с нановключениями металла при цианировании // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2009. — № 4. — С. 220–223.

© Воробьев А.Е., Верчеба А.А., Салим Требесси, 2015

Воробьев Александр Егорович // fogel_al@mail.ru
Верчеба Александр Александрович // aa_ver@mail.ru
Салим Требесси

УДК 5.54.549.02

Никольская Н.Е. (ФГУП «ВИМС»)

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ТИПОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РУДНЫХ ХРОМШПИНЕЛИДОВ ХАРЧЕРУЗСКОГО БЛОКА И СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ МАССИВА РАЙ-ИЗ (ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

*Впервые получены представительные данные по составам рудных хромшпинелидов Харчерузского блока массива Сыум-Кей и северной части массива Рай-Из. Сравнительный анализ типохимических особенностей рудных хромшпинелидов обоих объектов показал схожесть их составов по содержанию хрома и алюминия и различия в содержании железа и магния — харчерузские хромшпинелиды являются более железистыми по сравнению с райизскими. **Ключевые слова:** рудный хромшпинелид, микрозонд, Харчерузский блок, Рай-Из.*

Nikolskaya N.E. (VIMS)

COMPARATIVE CHEMICAL CHARACTERISTICS OF ORE CHROME SPINEL OF THE KHARCHERUZ BLOCK AND NORTHERN PART OF THE RAY-IZ MASSIF (THE POLAR URALS)

*For the first time the representative data on chemical compositions are given for ore chrome spinel of the Kharcheruzsky block and the northern part of the Ray-IZ massif. The difference of their compositions is marked by the higher contents of iron in kharcheruzsky block's chrome spinel in comparison with spinel of the Ray-IZ massif. **Key words:** chrome spinel, electron-probe microanalysis, Kharcheruzsky block, Ray-IZ*

Хромшпинелид является типичным минералом альпинотипных гипербазитов и встречается как в виде акцессория, так и в виде разномасштабных рудных скоплений. Благодаря большей химической устойчивости по сравнению с сосуществующими силикатными минералами и широким вариациям состава, хромшпинелид является прекрасным индикатором физико-хими-

ческих условий минералообразования, субсолидусных изменений при взаимодействии с силикатными минералами и пострудных метаморфических преобразований. Основанием для детального изучения типохимических свойств рудных хромшпинелидов являются установленные зависимости их первичного химического состава от принадлежности к тем или иным структурно-вещественным комплексам, слагающим альпинотипные гипербазитовые массивы [1, 3, 4]. Рудные хромшпинелиды гарцбургитового структурно-вещественного комплекса (СВК) характеризуются глиноземистыми высокомагнезиальными составами, дунит-гарцбургитового СВК — хромистыми магнезиальными составами, дунит-верлит-клинопироксенитового комплекса — хромистыми железистыми составами. Выявленная закономерность позволяет давать предварительный прогноз качества хромового оруденения на основе типохимических особенностей рудных хромшпинелидов.

Материалом для микрозондовых исследований послужили рудные шпинели рудопроявлений и точек минерализации Харчерузского блока массива Сыум-Кей и северной части массива Рай-Из (участки Лек-Вож, Верхнесобские I и II, Левая Макару-Рузь).

Большая часть выявленных рудопроявлений и точек минерализации Харчерузского блока массива Сыум-Кей приурочены к площадям развития пород дунит-гарцбургитового СВК с дунитовой составляющей более 30 %. Хромовые руды представлены шпирово-полосчатыми преимущественно редко-убоговкрапленными разностями с подчиненным количеством линзовидных и пятнистых густовкрапленных обособлений. Мощность рудных тел не превышает 1,5–2 м, а протяженность — 10 м.

Рудопроявления северной части массива Рай-Из располагаются в верховьях рек Собь и Макару-Рузь и приурочены как к дунит-гарцбургитовому (Лек-Вож, Верхне-Собское II, Левая Макару-Рузь), так и к гарцбургитовому СВК (Верхне-Собское I). Первые залегают в дунитовых телах среди гарцбургитов, имеют удлиненно линзовидную и пластообразную форму и сложены бедными убого-, редко-, средневкрапленными рудами. Второе — представлено 4 элювиальными развалами на площади 0,5 × 2,0 км сплошных и густовкрапленных хромовых руд глиноземистого типа с размером рудных обломков до 0,3–0,5 м.

Микрозондовые исследования рудообразующих хромшпинелидов с использованием международных стандартов проводились на следующие компоненты: SiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, FeO_{общ}, MgO, а также на сидерофильные элементы-примеси: Ti, V, Mn, Co, Ni и Zn.

Рудообразующие хромшпинелиды Харчерузского блока на частотных гистограммах характеризуются широкими вариациями содержаний основных компонентов (рис. 1). Разброс значений по хрому и алюминию достигает 25–30 %, по общему железу — 70 %, магнию — 15 %.

Частотная гистограмма для хрома с шагом 2 % показывает, что диапазон содержаний в первичных хромшпинелидах лежит в интервале 46–56 % (мода