

УДК 669.2:553.493.5(574)

Л.Г.МАРЧЕНКО

## О ФОРМАХ И ХАРАКТЕРЕ АССОЦИАТИВНОСТИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РЕДКИМИ И РАССЕЯННЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ «ЧЕРНОСЛАНЦЕВОГО» ТИПА В КАЗАХСТАНЕ

Асыл металдардың қалпы мен олардың сирек және шашыранқы элементтермен байланыстарының өзгешеліктері қарастырылған. Беткі автономды емес фазалардың микро және нанокалыпты минералдар таралу әсеріне көңіл аударылған.

Рассматриваются формы благородных металлов и характер их связей с редкими и рассеянными элементами. Подчеркивается влияние на распределение микро- и нанорформных минералов поверхностных неавтономных фаз.

The distribution of Au, Ag, Pt with REE and other trace has been studied in gold-sulfides and carbonates from deposits of Bakurchic ore field. The circulation of mikro- and nanoformes are connected superficial unautonomous phases.

В последнее время исследователи в области минералогии и геохимии обращают пристальное внимание на неоднородности состояния минеральных объектов на микро- и наноуровне. Во многих случаях распределение элементов обусловлено влиянием поверхностных свойств минеральных фаз и в частности влиянием так называемых поверхностных неавтономных фаз (НФ) [4, 5]. Роль НФ в геохимии микроэлементов очень велика и ее пониманию посвящены многие экспериментальные исследования. Основные выводы этих исследований сведены, во-первых, к тому, что существенным фактором поглощения минералами склонными к эндохрипии, в том числе благородных минералов, являются неавтономные фазы, расположенные в пределах окисленного поверхностного слоя минерального кристалла; во-вторых, что существование неавтономных фаз в бинарной системе в процессе роста кристалла в гидротермальных условиях следует считать явлением обычным.

НФ скорее всего формируются как «предфазы» – не путем зарождения и роста, а путем взаимодействия компонентов системы с поверхностью уже существующих фаз, а их поглощательная способность НФ в отношении микроэле-

ментов объясняется дефицитом металлов в их составе и наличием связей S-S и S-O [6]. Подобные НФ могут играть активную роль в поглощении микроэлементов реальными кристаллами (в пределах 100-300 нанометрового окисленного слоя). Концентрация полезных компонентов, в том числе благородных и других металлов, зависит от их кристаллических особенностей, геохимических параметров среды минералообразования и, прежде всего, от температуры и летучести серы в системе.

Пределы вхождения золота в НФ примерно на два порядка величины превышают «истинную» изоморфную емкость кристаллов (CdS, PbS, FeS<sub>2</sub>).

На примере пирротина [3] (в имитированных гидротермальных условиях) было выявлено, что кристаллы сульфидов имеют поверхностные слои толщиной до 500 нм, отличающиеся по химическому составу, стехиометрии и, возможно, структуре от объема всего кристалла в целом. Эти слои образуют на поверхности упорядоченные нанодоменные (нанокристаллические) структуры.

В поверхностном слое кристаллов пирита присутствует пирротино-подобная НФ, основные компоненты которой Fe, S<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup><sub>2</sub> находятся в пе-

<sup>1</sup> 050010. г. Алматы, ул. Кабанбай батыра, 69а. Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева.

ременных отношениях и в присутствии мышьяка. А именно, полисульфид-ион, характерен для поверхности орторомбических дихалькогенидов железа.

Из окисленных форм серы в ее состав, в основном, входят сульфид- и тиосульфид-ионы.

Типоморфизм поверхности пирита основывается на свойствах НФ отражать условия роста кристаллов в отношении двух основных факторов: 1 – чистоты системы (наличие дополнительных фаз), 2 – летучести серы.

Геохимическая роль поверхностной НФ состоит в поглощении микроэлементов несовместимых со структурой пирита или другого минерала-хозяина, с трудом приспособляющихся к менее жесткой структуре НФ.

Из-за обилия форм серы и отсутствия жестких ограничений в пространстве и по длинам связей, вследствие переменного отношения сульфид-дисульфид, многие из этих форм могут аккумулироваться в приповерхностном слое НФ, будучи чуждыми структуре кристаллической матрицы кристалла-хозяина (пирит, пирротин, арсенопирит, галенит и др.).

Слой НФ на пиритах эпитеpmальных месторождений, кристаллизующихся в многофазных системах в присутствии примесных компонентов (Zn, Pb, As, K, Cu, Tl, Ag и др.), образуется при участии дополнительных элементов, многие из которых одновалентны, что способствовало компенсации валентности в НФ трехвалентного железа путем образования кластеров типа  $AgFeS_2$ ,  $KFeS$ ,  $TlFeS$ ,  $CuFeS_2$ . Трехвалентные элементы, прежде всего As, также способны концентрироваться в пределах поверхностного слоя, занимаемого НФ, благодаря замещению им  $Fe^{3+}$  или образованию кластеров, связывающих  $Fe^{3+}$  в составе НФ. Все это еще больше обуславливает НФ к поглощению примесных элементов, несовместимых со структурой матрицы. Например, поверхность пирротина обогащается кадмием в количестве до  $10^4$  и золотом до  $10^2$  раз в слое НФ толщиной в 300 мкм. Совместимые элементы также испытывают обогащение в пределах области развития НФ (~0,5 мкм).

Эксперименты показали [3-6], что поверхностные НФ могут возникать как следствие нестабильности роста в присутствии примеси и градиента температур. Даже небольшой избыток химического потенциала компонента может выз-

вать появление неавтономной «предфазы», образующейся путем взаимодействия компонента с поверхностью уже существующей фазы. НФ может быть образована путем модификации поверхностного слоя в фазу со структурой другой полиморфной модификации того же вещества (пленка вюрцита на сфалерите, марказита на пирите и т.д.) или могут образовываться соединения другой стехиометрии (пирротин на пирите или наоборот пирит на пирротине вблизи границы  $Fe_{1-x}S - FeS_2$ ) [7].

Состав и свойства НФ отличались для пиритов месторождений различного генезиса, что позволяет предполагать возможность их использования для характеристики процессов рудообразования. Меньшее содержание кислорода на поверхности и преобладание 4-х валентной серы над 6-валентной указывает на более восстановительные условия рудообразования. Развитие сульфата на поверхности пиритов эпитеpmальных золото-серебряных месторождений является типохимическим признаком низкотемпературного, малоглубинного рудообразования [5, 7, 8].

Условия гипергенеза характеризуются присутствием оксигидро-кислой или окисленной пленки Fe III на поверхности кристаллов, которая морфологически резко отличается от слоя пирротиноподобной неавтономной нанофазы.

Неустойчивость процесса кристаллизации в эпитеpmальных условиях может вызывать образование двухуровневой наноструктуры вследствие структурирования вицинальных поверхностей в систему упорядоченных доменов.

Таким образом, неавтономные фазы характеризуют геохимическую обстановку минералообразования. НФ могут аккумулировать компоненты, не фиксируемые объемом кристалла-хозяина, и, следовательно, нести информацию, с одной стороны, о составе наноформных минералов, с другой – об истинном составе рудообразующего флюида. [7]

В свете вышеизложенного представляются наноминералы благородных металлов «выявленные» из НФ золотоносного арсенопирита, мышьяковистого пирита и шунгита месторождения Бақырчик.

Электронно-микроскопические исследования монопроб сульфидов с разной моноформой размерных фракций кристаллов проводились методом съемки на просвет с применением микро-

дифракции. Образцы сульфидов предварительно растирались и в сухом виде наносились на коллодиевую пленку, выполняющую роль подложки. Для удобства сравнения размерности частиц съемка производилась при одном увеличении 80 000 (исполнитель Л.В.Комашко).

Наночормные минералы и сопутствующие фазы, которые были выделены из золотоносных арсенопиритов (рис. 1) и мышьяковистых пиритов (рис. 2), представлены большим разнообразием наночорм благородных металлов [1]. Набор межплоскостных расстояний рассматривается по микродифракционным картинам и для сравнения их стандартные значения, взятые из ASTM по 8 линиям. Некоторые фазы встречаются в разных микродифракционных картинах, а некоторые микродифракционные картины содержат 2 или 3 фазы в виде смесей компонентов. Первая группа наночорм выделена из короткопризматического арсенопирита с содержанием золота до 900 г/т.

Описания (см. рис. 1): а) край плотного агрегата, составленный полупрозрачными частицами размером 5-10 нм и более. Микродифракционные картины представлены рефлексами, располагающимися по кольцам и соответствуют смеси пирротина -  $Fe_{1-x}S$  (ASTM, 29-725) с теннантитом-блеклой рудой  $(Cu,Fe)_{12}As_4S_{13}$  - (ASTM, 11-102) и куперитом -  $PtS_2$  - (ASTM, теннантитом-блеклой рудой  $(Cu,Fe)_{12}As_4S_{13}$  - (ASTM, 11-102) и куперитом -  $PtS_2$  - (ASTM, 18-978) и самородным мышьяком As - (ASTM, 26-116);

б) небольшой агрегат, состоящий из плотных частиц округлой формы с минимальными размерами от 30 нм и более. Микродифракционные картины представлены рефлексами, располагающимися по кольцам и соответствующие купериту -  $PtS_2$  - (ASTM, 18-973) в смеси с пиритом  $FeS_2$  - (ASTM, 20-532) и пирротинном -  $Fe_{1-x}S$  - (ASTM, 29-725).

в) кристалл удлиненной, игольчатой формы (нанотрубка), равная в поперечнике 75 нм. Микродифракционная картина представлена двумя рядами рефлексов и может быть отнесена к  $PdS_2$  - палладиевому купериту - (ASTM, 22-774);

г) показан прозрачный кристалл пластинчатого типа, расположенный на краю плотного агрегата, имеющий размер более 100 нм. Микродифракционная картина представлена небольшим

набором рефлексов и может быть отнесена ко второй модификации палладиевого куперита - (ASTM, 11-197);

д) кристалл удлиненной формы (нанотрубка) стерилергита -  $AgFe_2S_3$  (сульфосоль серебра) - (ASTM, 11-61) достигающая в поперечнике 40 нм, который окружен плотными частицами округлой формы размером от 50 нм и более отвечающими арсенолиту -  $As_2O_3$  - (ASTM, 36-1490). Микродифракционные картины представлены как отдельными рефлексами, так и их рядами. Первые относятся к арсенолиту;

е) полупрозрачная частица с признаками гексагонального мотива огранки, имеющая продольную штриховку в виде уплотнений ~10 нм. Микродифракционная картина представлена рефлексами, располагающимися по кубическому мотиву и тяжами. Рефлексы можно отнести к водному арсенату серебра  $AgAs_2O_3 \cdot 1,5H_2O$  - (ASTM, 33-1174). Тяжи можно отнести к графитопоташиуму -  $KC_8$  - (ASTM, 4-221).

Вторая группа наночорм выявлена в пирите пентагондодекаэдрического строения (см. рис. 2) из месторождения Бакырчик. Содержание золота в пирите до 350 г/т.

Описания (см. рис. 2): а) наноструктурированный кристалл с гексагональным мотивом огранки, состоящий из полупрозрачных частиц размером ~20 нм. Микродифракционная картина представлена широким набором рефлексов и может быть отнесена прежде всего к петровскиту -  $AgAuS$  - (ASTM, 19-1146) и  $[FeAs_4O_{12}]$  - (ASTM, 33-643) и  $O_2AsF_6$  - (ASTM, 16-771)];

б) скопление полупрозрачных и плотных частиц с минимальными размерами от 5 нм и более. Микродифракционная картина представлена кольцами и отдельными рефлексами и может быть отнесена к смеси палладиевого куперита -  $PdS_2$  - (ASTM, 3-1194) с графитопоташиумом -  $KC_8$  - (ASTM, 27-378);

в) скопление плотных частиц с минимальным размером ~5 нм (на пленке). Микродифракционная картина представлена кольцами и отдельными рефлексами и относится прежде всего к пирротину -  $Fe_{1-x}S$  - (ASTM, 29-725), петровскиту -  $AgAuS$  - (ASTM, 26-78) и затем палладоарсениду  $PdAs_2$  - (ASMD, 3-1194) и самородному мышьяку As - (ASTM, 26-116).

г) край плотного агрегата, состоящий из частиц с минимальным размером 6-10 нм. Микро-

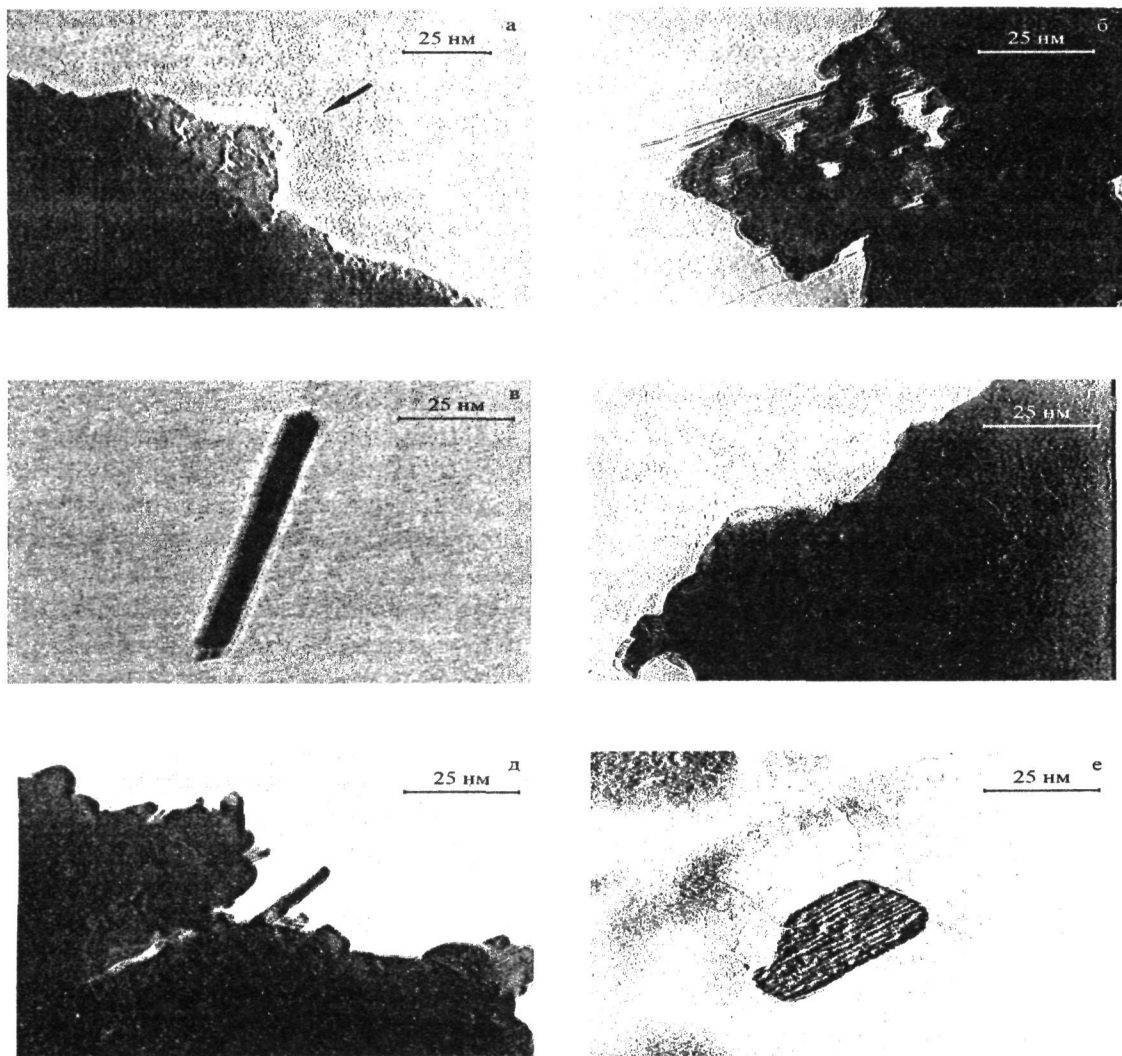


Рис. 1. Нанормальные минералы из НФ золотоносного арсенирита  
(просвечивающая микроскопия, описания приведены в тексте). Месторождения Бақырчик

дифракционная картина представлена рефлексами, расположенными по кольцам которые могут быть отнесены к купериту  $PtS_2$  - (ASTM, 18-973) и арсенату железа  $FeAsO_4$  - (ASTM 21-909);

д) кристаллы удлиненной формы (нанотрубки) игольчатого типа размером до 100 нм с уплотнениями вдоль оси удлинения  $\sim 5$  нм. Микродифракционная картина представлена рядами рефлексов и может быть отнесена к марказиту –  $FeS_2$  - (ASTM, 3-799) в смеси с сульфосолюю серебра и мышьяка – биллингслеит  $Ag_7AsS_6$  - (ASTM, 11-1334) и арсенида платины – сперилита –  $PtAs_2$  - (ASTM, 9-482);

е) крупные полупрозрачные кристаллы пластинчатого типа со штриховкой вдоль оси удлинения. Микродифракционная картина представле-

на тяжами и линиями и может быть отнесена к арсенилиту  $As_2O_3$  - (ASTM 36-1490).

Как отмечалось [5] геохимическая роль поверхностной неавтономной фазы состоит в поглощении микроэлементов несовместимых со структурой пирита, но легко приспособляющихся к менее жесткой структуре неавтономной нанофазы и многие из микроэлементов могут аккумулироваться в этом поверхностном слое, будучи чуждыми структуре кристаллической матрицы (минерала-хозяина), часто являются одновалентными, последнее способствует компенсации валентности в НФ трехвалентного железа путем образования кластеров серебра с железом и серой и т.д. (например в нашем случае стернлергит –  $AgFe_2S_3$ ).

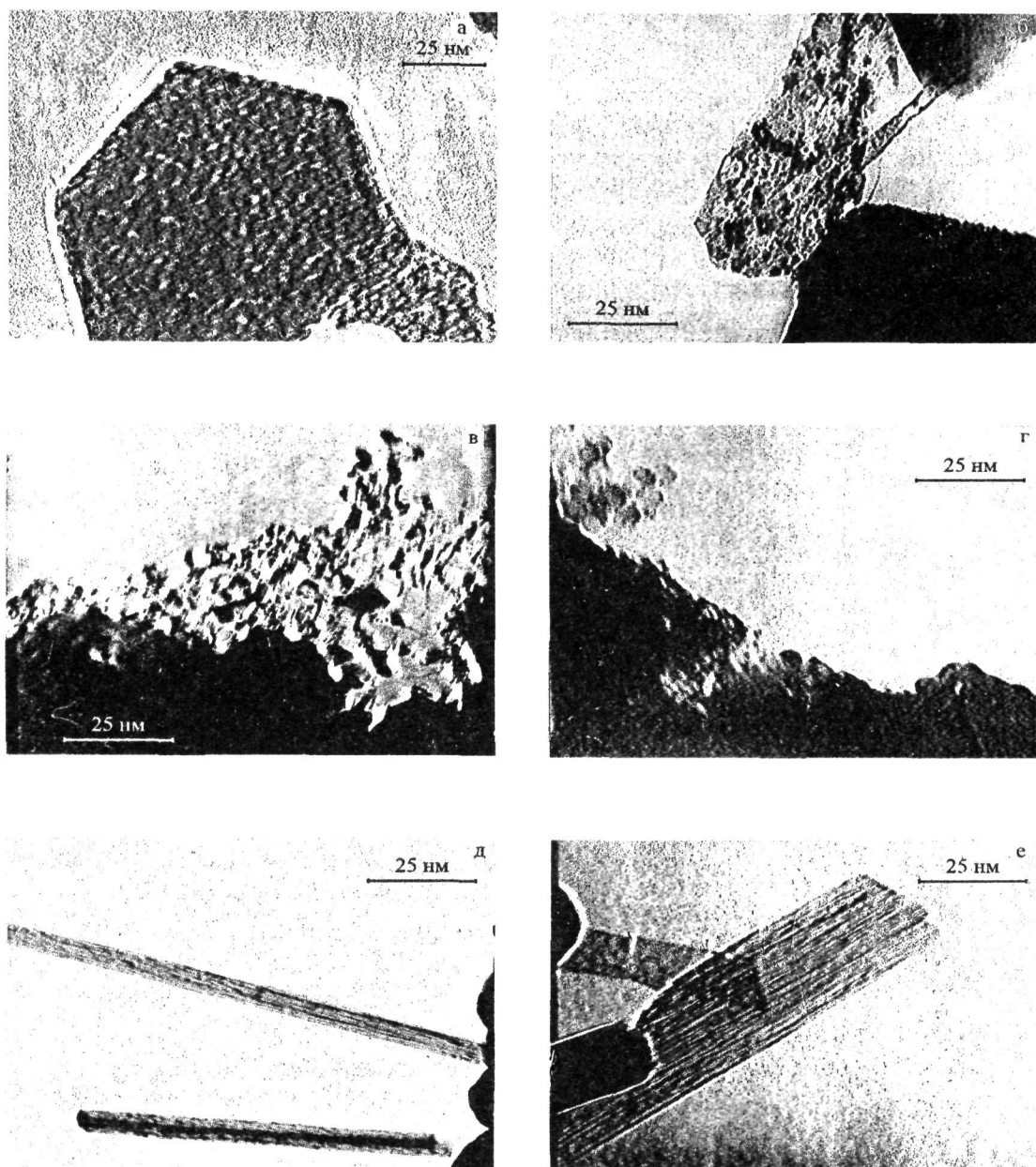


Рис.2. Нанормальные минералы из НФ золотоносного пирита (просвечивающая микроскопия, детали описания приведены в тексте) Месторождение Бакырчик

**Трехвалентный As концентрируется в пределах поверхностного слоя, занимаемого НФ, благодаря замещению им  $Fe^{3+}$  и образованию кластеров, связывающих последний в составе НФ нескольких кластерных наноминералов - биллингслеит –  $Ag_7AsS_6$ , девиллит –  $Ag_2AsS_2$ .**

**Кластерные нанормы благородных металлов сопровождаются пирротинном, в котором основные компоненты представлены  $Fe^{2+}$  и  $S^{2-}$ ,  $S^{2-}_2$ , присутствует самородный мышьяк или его оксид (арсенолит).**

Естественно этот набор «необычной» ассоциации отражает условия рудообразования, но на данный момент нас интересует наличие форм наноминералов-кластеров благородных металлов, ассоциирующих в поверхностном слое. Они представлены (см. рис. 1, 2)  $PtS_2$ ,  $PdS_2$ ,  $PtAs_2$ ,  $Pt_5Ti_3$ ,  $Pt_2Y$ ,  $AgAuS$ ,  $AgFeS_3$ ,  $Ag_7AsS_6$ ,  $Ag_2AsS_2$ , которые находятся в тесной парагенетической связи с пирротинном, теннантитом. На рис. 1а показано, что платиновый куперит в одном агрегате с пирротинном и теннантитом (блеклая руда),

на рис. 1 б – нанотрубка куперита, на рис. 1в – нанотрубка стернлергита, а на рис. 1д – нанотрубка более сложного состава, состоящая из сперрилита, биллингслеита и марказита. Плотные наночастицы на рис. 1е представлены петровскитом ( $\text{AgAuS}$ ), палладоарсенидом ( $\text{PdAs}_2$ ) и пирротинном. Наглядно видно, что в поверхностном слое арсенопиритов, пиритов месторождений Бакырчикского района присутствует пирротин-теннантитовый нанослой, включающий большой набор благородных металлов в кластерном состоянии.

Как видно из приведенного фактического материала, в золотоносных сульфидах присутствуют следующие наноминералы Au, Ag и платиноиды:

1. Куперит - платиновый –  $\text{PtS}_2$  в отличие от классического куперита  $\text{PtS}$ , в нашей модификации куперит содержит больше серы;
2. Куперит палладиевый -  $\text{PdS}_2$ ;
3. Арсенид – сперрилит -  $\text{PtAs}_2$ ;
4. Стернлергит –сульфосолея серебра -  $\text{AgFe}_2\text{S}_3$ ;
5. Арсенат мышьяка  $\text{AgAs}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ;
6. Фторид серебра  $\text{AgF}_2 \cdot \text{AsF}_5$ ;
7. Петровскит – сульфид серебра и золота -  $\text{AgAuS}$ ;
8. Палладоарсенид в двух модификациях  $\text{PdAs}_2$ ;
9.  $\text{Ag}_7\text{AsS}_6$  и  $\text{Ag}_2\text{AsS}_2$  –биллингслеит и девиллит.

В группе пирита палладиевый куперит в тесной ассоциации с графитопоташиумом, а в группе арсенопирита графитопоташиум в ассоциации с арсенатом серебра.

Изучение твердого углеродистого вещества выделенного из различных зон месторождений Бакырчикского района (надрудной, околорудной и внутрирудной) проводилось с применением рентгеноспектрального микроанализа на электронном микроанализаторе Superprobe 733 JEOL (Япония).

Выявлено большое разнообразие компонентов-агрегатов (рис. 3-9, табл. 1) благородных металлов сопровождающихся пирротинном и сурьмянистой блеклой рудой (тетраэдритом), а также определена тесная связь минералов благородных металлов с комплексом «чуждых» компонентов-редких и рассеянных элементов (табл. 2-4, рис. 10-12). Редкоземельные комплексы

представлены церий-лантановой группой (на Бакырчике) и иттриевой (на Большевики). Микроминералы и редкометалльные соединения представлены тантало-ниобатами, вольфрамитом и касситеритом, встреченными, в основном, на месторождении Большевик.

Изучение элементного состава микроминералов приводит к выводу о не соответствии по стехиометрии макроминералогическому аналогу. Например, иттриевые ксенотимоподобные разности (табл. 2) обогащены серой (до 18 %), железом (до 15 %) и алюминием (до 11 %). Микроминералы группы благородных металлов имеют примеси железа, серы, мышьяка, олова и других. Кроме микроминералов в монофракции встречаются комплексы, которым как бы «нет места» в минеральном мире. Это своеобразные «фантаститы» (табл. 4) состоящие, например, из рения с азотом и олова с кислородом и серой до 11 %, или другими элементами: висмута с кремнеземом и т.д. Встречаются соединения, напоминающие интерметаллиды, состоящие из олова, платины, палладия, серебра, меди (до 50 %) или интерметаллид галлия (62 %), индия (24 %) и олова (10 %) с примесью меди и цинка. Интерметаллид меди и цинка (40 и 25 % соответственно) с включениями серебра (1 %) и золота (32 %), (см. табл. 1, участок 867-10). Другой пример – участок 1165-7 – элементы йода (27 %), таллия (32 %), серебра (10 %) с компонентами S, Fe, As. (Рис.12). Как и в нанослое, в микрослое намечается такой парагенез (агрегатное срастание не всегда видимое даже на электронном микроскопе) самородных металлов с добавкой пирротиновой компоненты. На вышеназванном участке 1165-7 выявлен агрегат из пирротина и йодата серебра и таллия, а на участке 1165 – 12, вероятно, соединения платины сопровождаются пирротинном, а часть платины, возможно, соединена с серой и мышьяком (куперит, сперрилит).

Элементные анализы по платиновому агрегату в основном стопроцентные, но есть факты присутствия Fe и S с пирротинным компонентным соотношением. **Микронные зерна платины часто состоят из тончайшего наноагрегата (Рис.5,7,8).** Платина нередко имеет примеси Fe, Ti, Sn, Cu. В агрегате микрослоя встречаются галоиды: хлор, бром, йод, а также ртуть и сурьма. Сурьма представлена тетраэдритом

Таблица 1. Энергодисперсионные спектры благородных металлов и наноминералов месторождений Бакырчик и Большевик (анализы выполнены В.Л. Левиным и П.Е. Котельниковым).

№ обр. № участ	Pt	Pd	Au	Ag	S	Fe	Sn	Br	Ni	Ti	Cu	Zn	As
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<b>БАКЫРЧИК</b>													
790/1	100,0												
2	100,0												
3	100,0												
6	100,0												
12	100,0												
13				85,90	14,10								
813/1	100,0												
2	100,0												
3	100,0												
4	100,0												
5	100,0												
6	100,0												
7	100,0												
8	100,0												
2022 п/1			4,54	97,70		0,76							
2				90,98			9,08						
4	100,0												
2039/1				80,14	14,27			5,59					
5	100,0												
7	100,0												
2039 д/1			84,17	13,47		0,67				1,69			
3	100,0												
4	100,0												
5	100,0												
6		15,25	80,14				4,61						
8	100,0												
9	94,36									5,64			
12	100,0												
2286 п/1	100,0												
2	100,0												
3			93,31	6,69									
2286 д/1			74,25			1,92			17,33		3,01	1,75	
2				79,44							13,42	7,15	
3						2,24			0,34		95,34	1,75	
4	93,77					2,92					2,19	1,12	
6	98,10										1,17	0,73	
7	100,0												
8				84,57	13,18	0,76					1,00	0,59	
9	93,25									6,75			
12	90,00									10,00			
13			91,82	8,18									
14	100,0												
16	100,0												
17			92,93	7,07									
18	100,0												
19	100,0												
<b>БОЛЬШЕВИК</b>													
867 д/2			100,0										
867 п/4				82,28							11,58	6,14	
10			31,81	1,05		1,10			0,98		39,19	25,26	
13			100,0										
14			100,0										

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1152 / 2	96,40					2,51							1,09
4				66,46	18,59	12,49				0,62			1,82
5				79,89	18,93					1,18			
6				80,80		17,75							
7	98,41					1,59							
8				86,54	13,46								
1165пс/ 1	100,0												
2	92,56					7,44							
3	100,0												
5	100,0												
7	100,0												
8	100,0												
9	100,0												
10	100,0												
12	100,0												
14	100,0												
15	92,94					7,06							
1165/ 1				97,12	1,18	1,70							
5			96,35	1,02		2,62							
10	100,0												
12	35,24				26,46	32,46					1,57		1,27
14	100,0												
15	100,0												
16	100,0												
17			78,21	21,79									
18			91,84	8,16									
19	99,40										0,60		
20	100,0												

(с серебром), а ртуть совместно с сурьмой встречается в виде минерала ливингстонита – (HgS•2Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>).

Изучение нано- и микроформных ассоциаций благородных металлов на объектах Бақырчикского района подтверждает данные экспериментальных исследований, в первую очередь, исследований школы В.Л. Таусона. Большинство благородных металлов в нанослое арсенопиритов и пиритов представлены кластерами сульфидов и сульфосолей. В микрослое, тяготеющем к участкам развития углеродистого вещества, обнаружено еще большее разнообразие микроформ благородных металлов и появляются более окисленные кислородсодержащие микрофазы с редкими землями и редкими элементами (W, Sn, V, Nb, Ta и др.), которые являются «чуждыми» структуре кристаллической матрицы минерала-хозяина (арсенопирит, пирит, шунгит).

Для большого количества благородных металлов в микрослое, особенно для платины и золота, химически связанное состояние элементов характерное для нанослая (сульфидное) сменяется са-

мородным-металлическим. Благородные металлы имеют вид свободного тонкого агрегата распределенного в углеродистом веществе и тесно ассоциирующего с пирротинном и тетраэдритом. Золото высокопробное и с примесью серебра (электрум) или меди (купроаурит), встречается золотистая медь, в которой золото и серебро в самостоятельных соединениях (см. рис. 6). Отмечено палладистое золото (порпецит). Серебро представлено сульфидом, имеет примеси брома и хлора (возможно связано с последними химическими), но чаще серебро в микрослое самородное и в тесной ассоциации с золотом (кюстелит). Серебро встречается в виде примеси в сурьмянистом тетраэдрите, обычно характерном для микрослоя.

Кислородсодержащие редкоземельные микроминералы близки по содержанию к бастнезиту, монациту и ксенотиму, а редкометалльные приближаются к составу танталита, колумбита, вольфрамита и касситерита (табл.2,3).

Редкоземельные металлы включают лантаноиды и иттрий, представленные микроминералами: бастнезитом (Ce) и монацитом (Ce) в око-



Таблица 2. Энергодисперсионные спектры редкоземельных микроминералов С и соединений на месторождениях Бакырчик и Большевик (анализы выполнены В.Л.Левиным и П.Е.Котельниковым)

№ обр. № участ.	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	$\frac{Tb_2O_3}{Lu_2O_3}$	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\frac{Gd_2O_3}{Er_2O_3}$	$\frac{SO_3}{SiO_2}$	$\frac{FeO}{Al_2O_3}$	CoO	TiO <sub>2</sub>	Минералы
790/ 7	30,73	52,69	3,72	8,32				?					4,54				Бастнезит (Ce)
813/9	18,55	37,99	3,90	10,86			23,59				1,65						Монацит (Ce)
813/ 11	19,49	31,76	2,21	8,20			37,73										Монацит (Ce)
813/ 12	16,07	33,57	3,62	11,2			-	29,76									Бастнезит (Ce)
2039д/11					40,33	1,96	40,74			6,77		7,22			1,52		Ксенотим (Y)
2286д/ 5	27,25	47,78	5,19	11,44				?									Бастнезит (Ce)
1165/ 9						98,16			1,84								Оксид иттербия
895/ 7					43,48		35,98		1,25	6,49		4,21	2,65		1,22		Ксенотим (Y)
895/ 8					27,91		25,68			6,03	1,84	2,85	14,78			2,37	Ксенотим (Y)
												4,37					
1152/ 9					23,82		23,34			3,80	0,67	3,97	18,24	14,81		0,35	Ксенотим (Y)
														10,99			
1152/ 12					35,55		37,42			6,43	1,16	8,43		4,88		0,34	Ксенотим (Y)
												3,43					

Примечание: Образцы первые 4 и 6 – месторождение Бакырчик, 5 – месторождение Промежуточное, последующие – месторождение Большевик

Таблица 3. Энергодисперсионные спектры соединений W, Sn, Ta, Nb выделяемых из углеродистого вещества месторождений Бакырчик и Большевик (анализы выполнены В.Л.Левиным и П.Е.Котельниковым)

№ обр., № участка	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ag <sub>2</sub> O	SnO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	CuO	K <sub>2</sub> O	FeO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ClO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	Минерал
2039 п/ 6 790 / 5 2286 д /20	84,50	15,50	82,8	11,52	2,83 19,54				1,31 2,34		1,05	0,48						Танталит Касситерит Колумбит
867 п/ 2 867 / 5	1,64	1,53		0,37	6,67	8,88	3,19	0,61	6,93 5,19	20,60 22,52			4,58	11,26	0,94	61,33	72,47 57,31	Вольфрамит Вольфрамит
867 / 8 867 / 11	95,42 95,63								0,52 0,10	4,06		1,60						Танталит Танталит
1165 / 13		2,67	61,57		38,43													Касситерит

Примечание: образцы первые 3 – месторождение Бакырчик; последующие 5 – месторождение Большевик.

Таблица 4. Энергодисперсионные спектры микроагрегатов «фантастического» состава на месторождениях Бакырчик и Большевик (анализы выполнены В.Л. Левиным и Р.Е. Котельниковым)

№ обр. № участ.	SnO <sub>2</sub>	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	BaO	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	CuO	FeO	ClO <sub>2</sub>
790 5	<b>82,80</b>				11,52	2,83			1,05				1,31	0,48
790 11			<b>80,07</b>			18,84			0,64		0,54		0,55	
867д 1		<b>80,63</b>						17,34	0,67	0,23	0,30	0,55	0,27	
867п 9				<b>25,05</b>	0,65	4,73	<b>68,00</b>			0,40	0,53			
№ обр № участ.	Sn	Pt	Pd	Ag	Cu	Zn	S	Fe	As	J	Tl	In	Ga	
1165 4	<b>18,96</b>	<b>3,73</b>	<b>5,91</b>	<b>0,85</b>	50,11	2,62	7,94	6,67	3,20					
1165 7				<b>10,58</b>	4,47	8,66	8,07	9,10	5,47	<b>26,57</b>	<b>32,08</b>			
867п 6	10,20				2,68	1,12							<b>24,24</b>	<b>61,77</b>



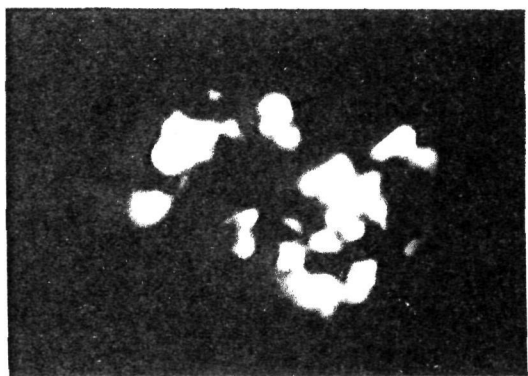
2022 п - 2

Pt + Sn



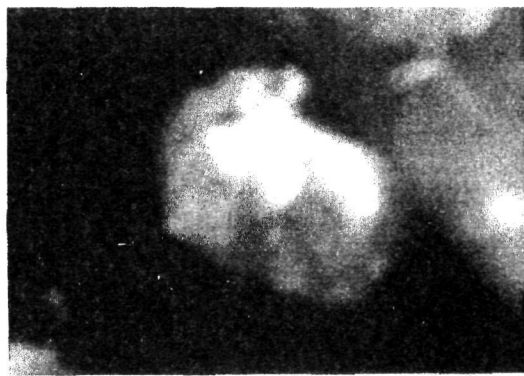
2022 п - 4

Pt



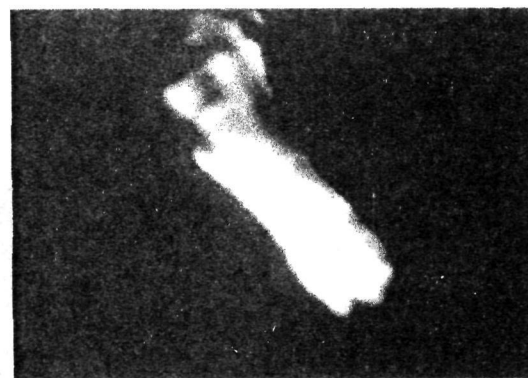
2039 п - 1

Ag + Br + S



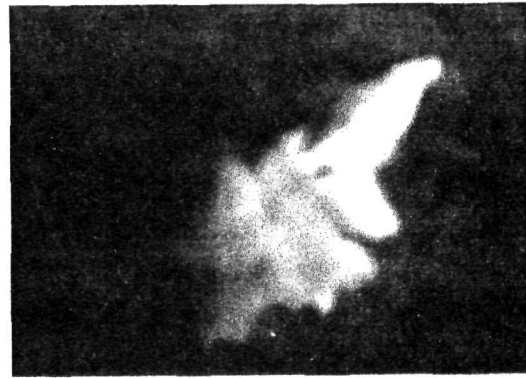
2039 д - 1

Au + Ag



2039 д - 6

Au + Pd, Sn



2039 д - 9

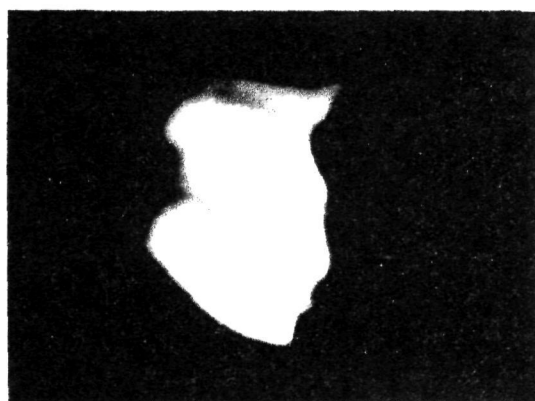
Pt + Ti

Рис.3. Формы микроминералов благородных металлов из шунгита (зондовое микрофото в отраженных электронах).  
Месторождение Промежуточное

лорудной зоне месторождения Бакырчик и ксенотимом (Y) – в рудной и окolorудной зоне месторождений Большевик и Промежуточное (табл.2, рис.10). Ассоциируют эти минералы с платиноидами и чаще встречаются в пробах руд с повышенным содержанием углеродистого вещества. В бастнезитах и монацитах преобладают

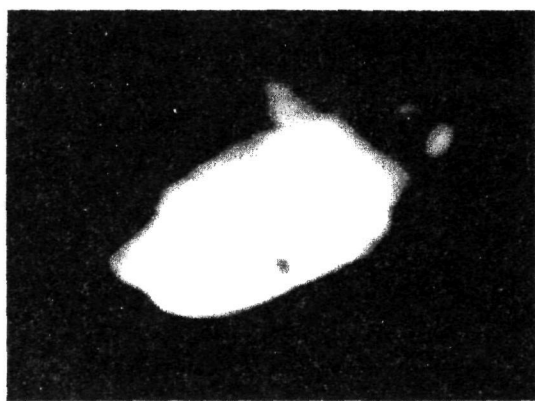
редкие земли: неодим, празеодим, реже гольмий, составляющие в  $\Sigma TR$  от 10 до 16%. В ксенотимах преобладают: гадолиний, диспрозий и гольмий, реже – европий с содержанием суммы редких земель от 8,5 до 19,5%.

Редкие металлы представлены микроминералами: вольфрама, олова, тантала и ниобия



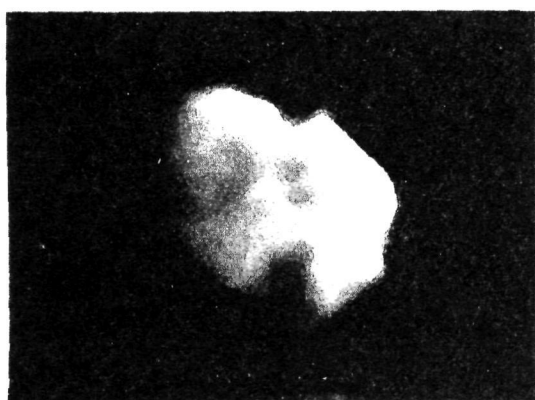
2286 п - 2

Pt



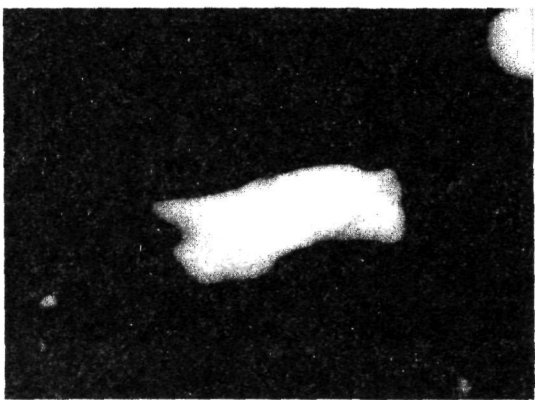
2286 п - 3

Au + Ag



2286 д - 1

Au + Ni



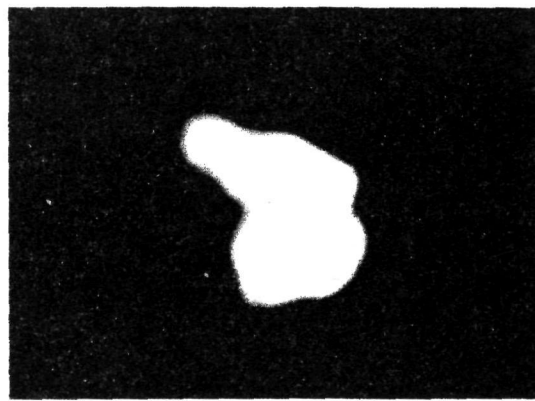
2286 д - 2

Ag + Cu, Zn



2286 д - 3

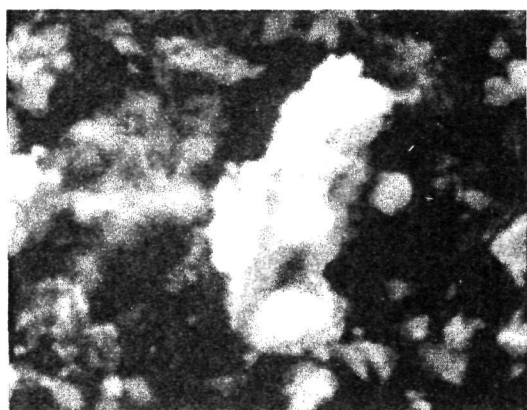
Cu + Zn, Fe, Ni, Cr



2286 д - 6

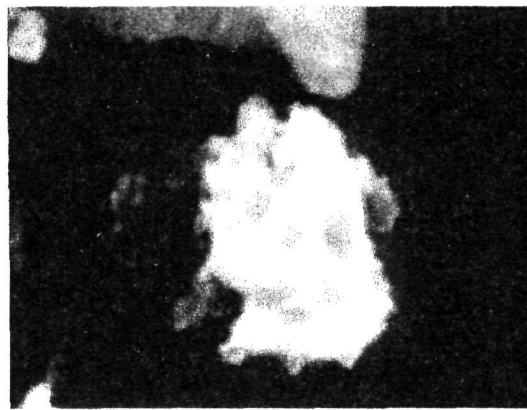
Pt + Cu, Zn

Рис.4. Формы микроминералов благородных металлов из шунгита  
(зондовое микрофото в отраженных электронах).  
Месторождение Бақырчик



2286 д - 7

Pt



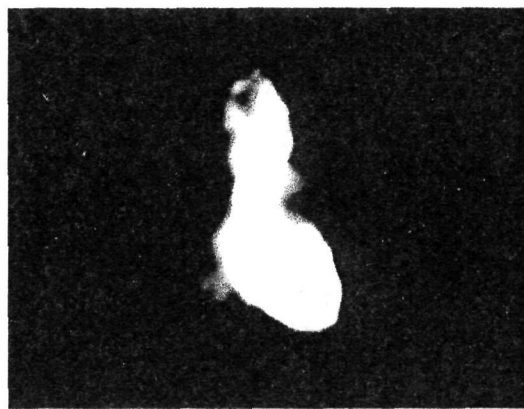
2286 д - 9

Pt + Ti



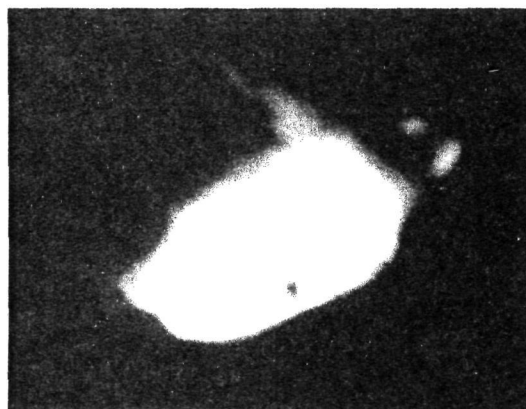
2286 д - 12

Pt + Ti



2286 д - 13

Au + Ag



2286 д - 17

Au + Ag



2286 д - 19

Pt

Рис.5. Формы микроминералов благородных металлов из шунгита  
(зондовое микрофото в отраженных электронах).  
Месторождение Бакырчик



867 п - 2

Pt



867 п - 4

Ag + Cu, Zn



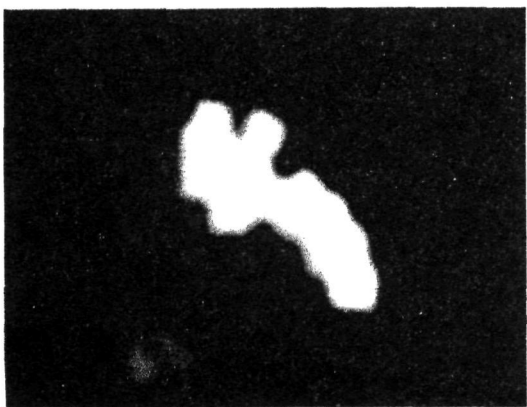
867 п - 10

Cu + Au, Ag



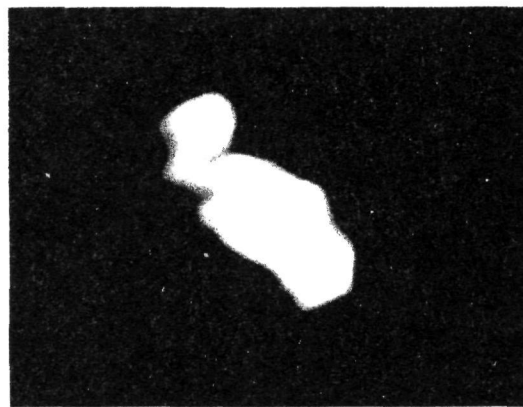
867 п 10-1

Au



867 п - 13

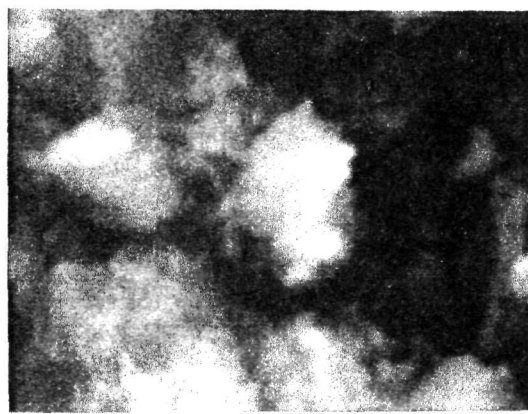
Au



867 п - 14

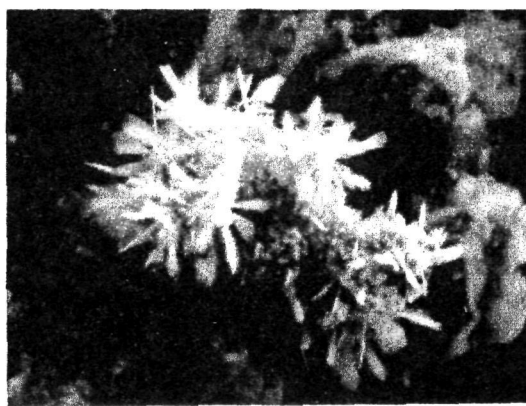
Au

Рис.6. Формы микроминералов благородных металлов из шунгита  
(зондовое микрофото в отраженных электронах).  
Месторождение Большевик



1152 - 2

Pt + Fe, As



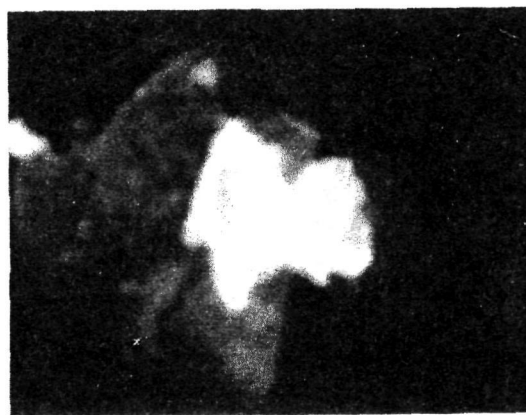
1152 - 4

Ag + Fe, S, As



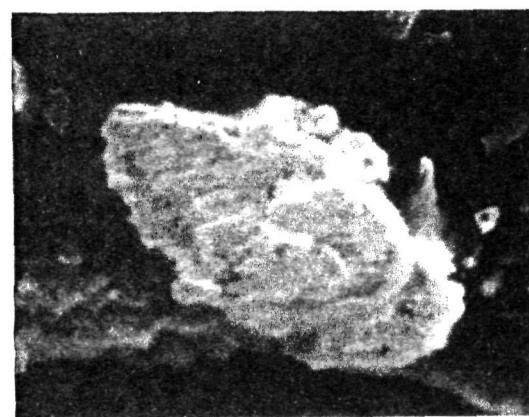
1152 - 6

Ag + Fe



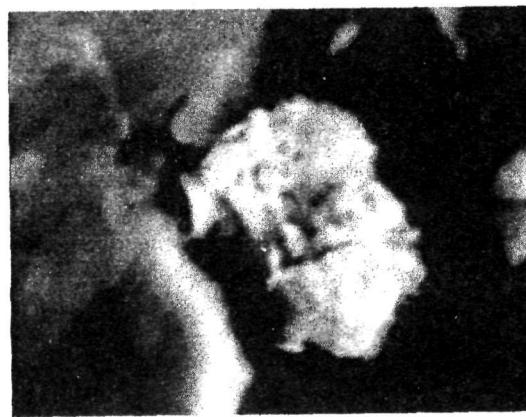
1152 - 7

Pt + Fe



1165 - 1

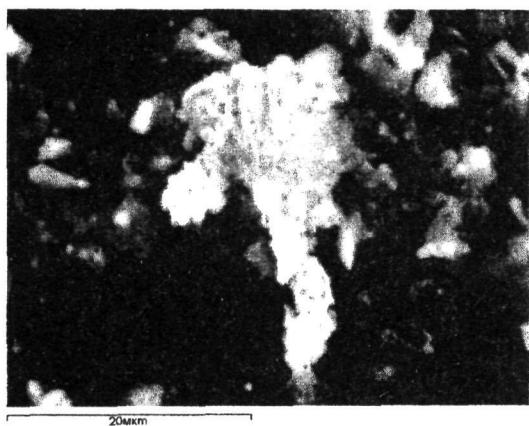
Pt



1165 - 2

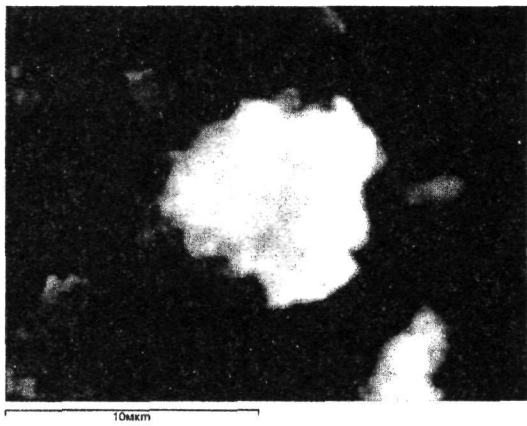
Pt + Fe

Рис.7. Формы микроминералов благородных металлов из шунгита  
(зондовое микрофото в отраженных электронах).  
Месторождение Большевик



1165 - 5

Pt



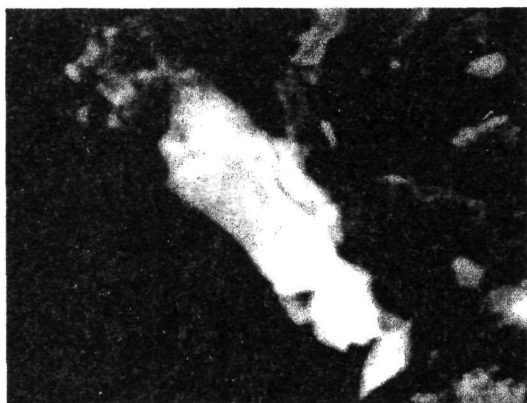
1165 - 7

Pt



1165 - 9

Pt



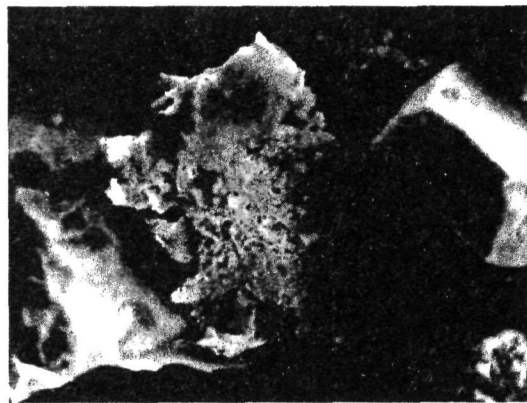
1165 - 10

Pt



1165 - 14

Pt



1165 - 15

Pt + Fe

Рис. 8. Формы микроминералов благородных металлов из шунгита  
(зондовое микрофото в отраженных электронах).  
Месторождение Большевик





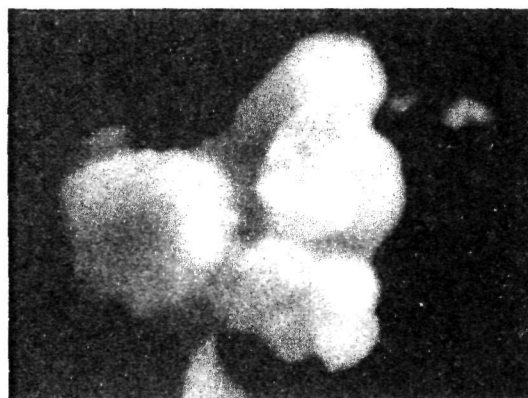
1165 п - 1

Ag + Fe, S



1165 п - 5

Au + Ag, Fe



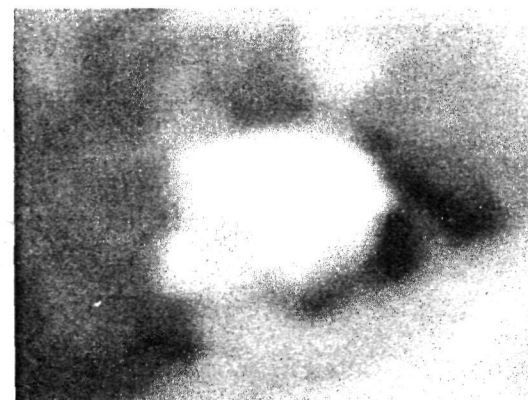
1165 п - 10

Pt + Fe, As, S



1165 п - 17

Au + Ag



1165 п - 18

Au + Ag



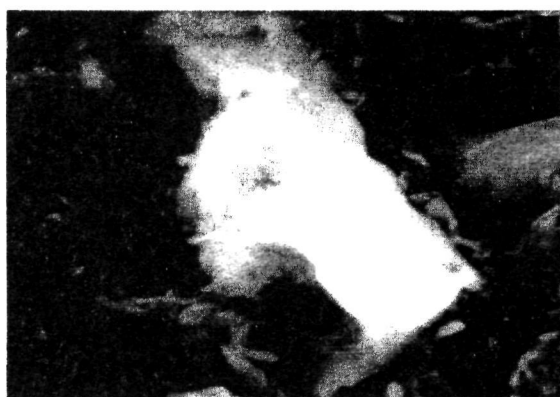
1165 п - 19

Pt + Cu

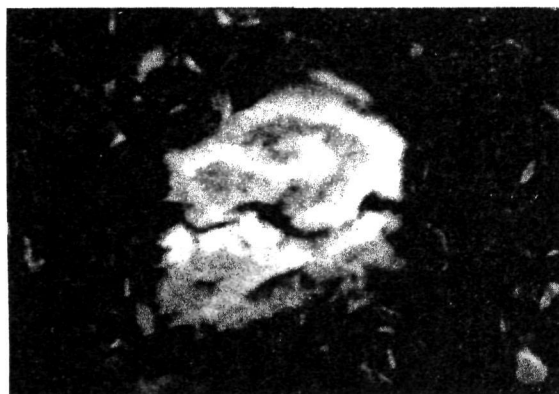
Рис.9. Формы микроминералов благородных металлов из шунгита  
(зондовое микрофото в отраженных электронах).  
Месторождения Большевик.



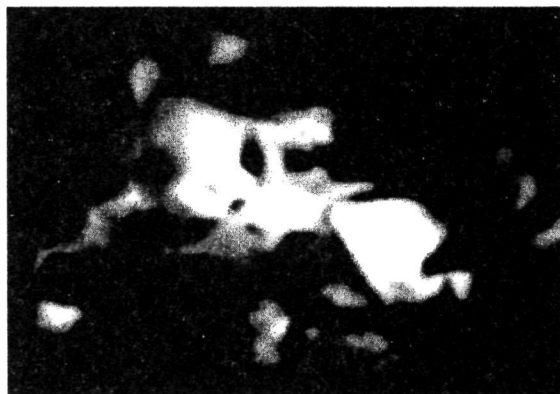
813-9 Ce + La + P + TR



813-11 Ce + La + P + TR



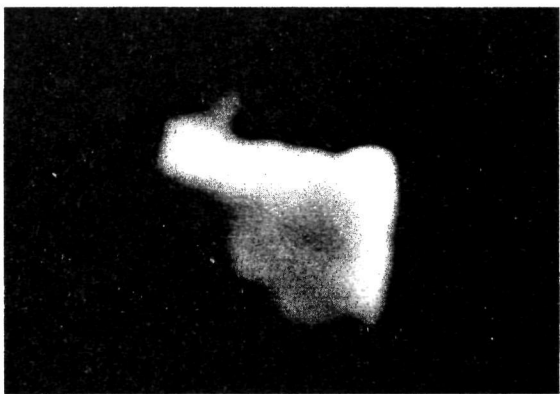
813-12 La + Ce + F + TR



2039-11 Y + P + TR

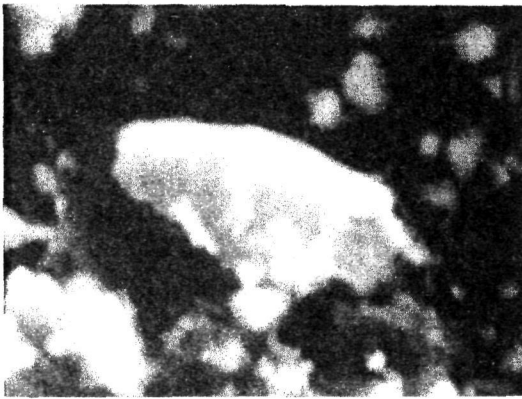


2286 д - 5 Ce + La + TR

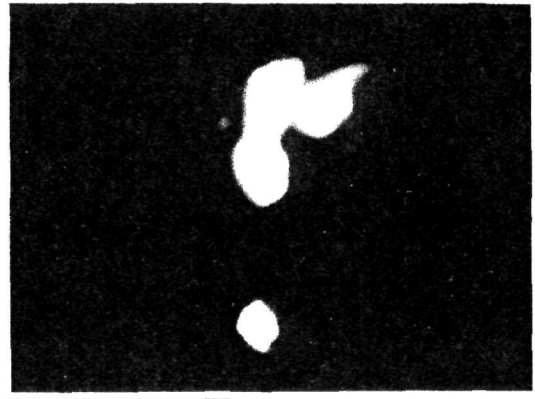


1165 - 9 Yb + Lu

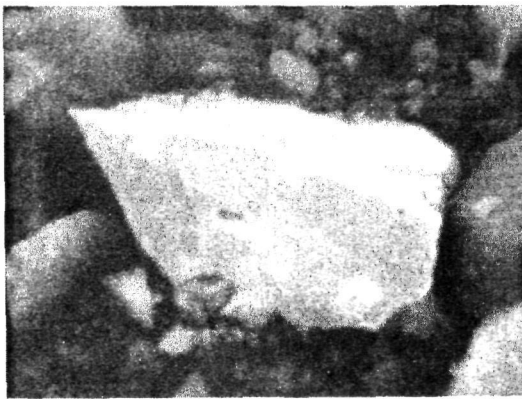
Рис.10. Формы микроминералов содержащих редкие земли из шунгита (зондовое микрофото в отраженных электронах). Месторождения Бакырчикского района



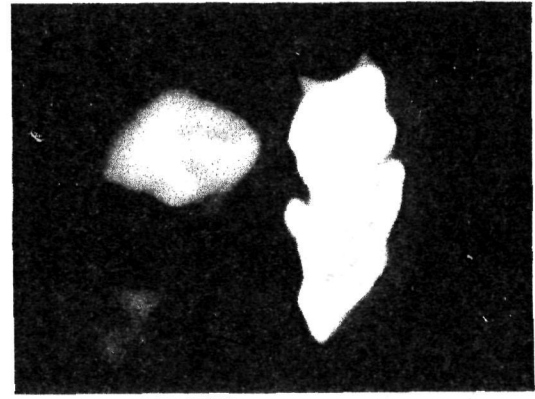
2286 д - 20 Nb + P + Si



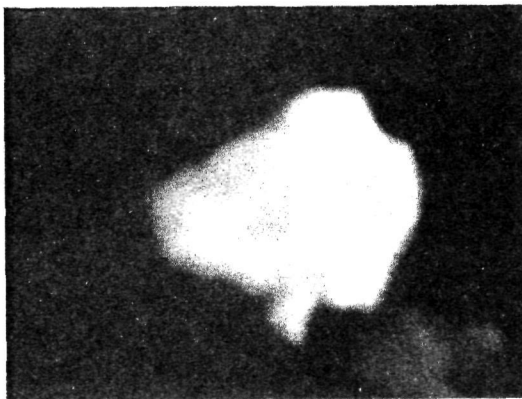
2039 п - 6 Ta + Ag



867 п - 2 W + Mn + Fe



867 п - 5 W + Mn + Fe + Mo



867 п - 8 Ta + Mn



867 п - 11 Ta + Ag

Рис. 11. Формы микроминералов необия, тантала и вольфрама из шунгита  
(зондовое микрофото в отраженных электронах).  
Месторождений Бакырчикского района



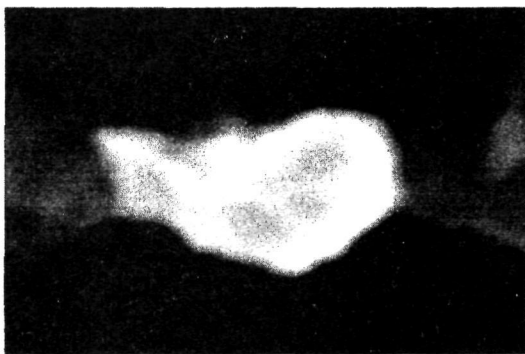
790 - 11 **Bi + Si**



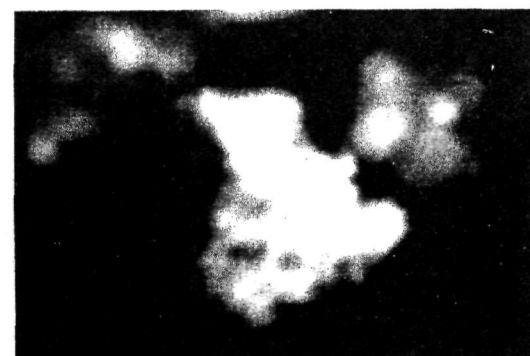
867 п - 9 **Re + N**



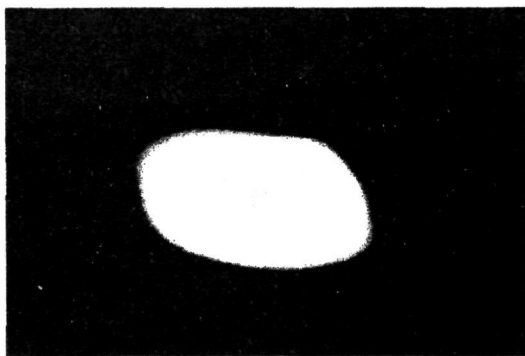
867 п - 9 **Ba + V + Si**



1165 - 4 **Cu + Sn + Pd + Pt**



1165 - 7 **Tl + J + Ag**



867 п - 6 **Ga + In + Sn**

Рис.12. Формы микроминералов « фантастиков » из шунгита (зондовое микрофото в отраженных электронах). Месторождения Бақырчыкского района

(табл. 3, рис. 11). Вольфрамиты встречены в ассоциации с углеродистым веществом рудной зоны месторождения Большевик. Здесь же отмечаются манганотанталит и танталит с серебром (2,67 %). В рудной зоне месторождения Бақырчык в ассоциации с платиной отмечается колумбит, а в рудной зоне месторождения Промежуточное – танталит сильно обогащен серебром (табл. 3).

Олово встречено в рудах месторождения Большевик в сложном соединении с кремнеземом.

Редкоземельные элементы довольно часто встречаются в золоторудных месторождениях, где они распределяются наряду с золотом и серебром и другими элементами - примесями (юг Сибири-Салаирское, Урское; Средняя Азия - Мурунтау; Монголия - Боро). Содержания РЗЭ в

серицитовых метасоматитах и рудах месторождения Мурунтау повышенные с локальным накоплением лантаноидов, вплоть до образования собственных минералов. [2]

С учетом масштабности развития нанослоя и с переходом его в микрослой, обогащенных большим разнообразием «чуждых» элементов, можно предполагать неустойчивость процесса кристаллизации в условиях формирования эпитеpmальных месторождений (черносланцевого типа).

Отмечая переход поверхностного нанослоя в более окисленный микрослой (другое фазовое состояние) следует выделить тесноту их связей с углеродистыми соединениями. То есть нанослой кристаллизовался в много-фазных системах в присутствии примесных компонентов (Cu, Zn, Pb, As, K, Tl, TR, W, Sn, V, Ta, Nb, In, Ga, J, Br, Cl и др.) и характеризуют геохимическую обстановку минералообразования с участием углеродистых соединений.

Согласно экспериментальным данным, количество золота в нанослое на два порядка выше его содержания в кристалле-хозяине [7].

Практическая ценность наших исследований найдет большое отражение при разработке технологии извлечения полезных компонентов на месторождениях «черносланцевого» типа. Большинство имеющихся способов обогащения, применяемых для этого типа месторождений, распространяются только на сульфидные концентраты, минимизируя углеродистое вещество, однако большое количество полезных компонентов, как было видно из выше изложенного, широко развито в ассоциации с углеродистым веществом.

Разрабатываемая нами нанотехнология извлечения благородных металлов из тонкодисперсных руд месторождений «черносланцевого» типа направлена на повышение извлекаемости полезных компонентов не только из сульфидов, но и углеродистых соединений. Минимизация углеро-

дистого вещества в процессах обогащения приведет к потере большого количества ценных компонентов, в особенности платиноидов, тесно ассоциирующих с углеродистым веществом.

Обнаруженное большое разнообразие редкометалльных и редкоземельных микроминералов ждёт своей оценки с позиции промышленного использования и возможности сопутного извлечения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Марченко Л.Г., Комашко Л.В., Левин В.Л., Котельников П.Е., Глаголев В. А. Формы нахождения платиноидов в золоторудных месторождениях «черно-сланцевого» типа в Казахстане. Известия НАН РК, серия геологическая, № 6, 2007. С. 20-26.
2. Рослякова Н.В., Щербаков Ю.Г., Шипицын Ю.Г., Киреев А.Д. Редкоземельные элементы при формировании золоторудных месторождений. Геология и геофизика, №3, 1992. С.68-80. 3. Смагунов Н.В., Таусон В.Л., Пастушкова Т.М., Непомнящих К.В. Особенности фазового соответствия при распределении золота между совместными растущими кристаллами гринокита и пирротина. Геохимия. № 11. 2004. С. 1203-1212.
4. Таусон В.Л., Пархоменко И.Ю., Меньшиков В.И., Непомнящих К.В. О механизме захвата растущими кристаллами несовместимых элементов. //Геология и геофизика. № 2. Т. 43. 2002. С. 182-187.
5. Таусон В.Л., Смагунов Н.В. Состав поверхности кристаллов пирротина ( $Fe_{1-x}S$ ), полученных в ассоциации с гринокитом ( $\alpha CdFeS$ ) в гидротермальных условиях введения в геохимию неавтономных фаз. Геохимия. № 4. 2004. С. 448-454.
6. Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Пастушкова Т.М. О вхождении золота в пирротин и влияние неавтономных фаз на его распределение. Геохимия. № 1. 2005. С. 96-100.
7. Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Липко С.В., Пархоменко И.Ю., Кривцова Р.Г., Лустенберг Э.Е., Логинов П.Б., Логинов Б.А. Поверхностные неавтономные нанофазы как индикаторы процессов рудообразования. Сб-к трудов, научная конференция к 100-летию со дня рождения Ф.И.Вольфсона. М. 2007. С.189-192.
8. Harmer S.L., Ntsbitt H.W. Stabilization of pyrite [ $FeS_2$ ], markasite, arsenopyrite and loellingite ( $FeAs_2$ ) surface by polymerization and auto-redox reaction// Surf. Sci. 2004. V. 564/ P. 38-52.