

Л. Г. МАРЧЕНКО<sup>1</sup>, Л. В. КОМАШКО<sup>2</sup>

### ЗОЛОТО – ПЛАТИНОИДНАЯ НАНО-МИКРОМИНЕРАЛОГИЯ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМЫ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ «ЧЕРНОСЛАНЦЕВОГО» ТИПА

Табиғатта бар және жасанды қолдан өсірген заттектер мен олардың күрылымының ерекшеліктері қарастырылышп, Бакыршық кенауданындағы асыл металдармен көміртек қосылыстарының байланыс түрлері мен үйлесімділігіне салыстырулар жүргізілді.

Проведено сравнение нановещества, искусственно выращенного и существующего в природе, и рассмотрены особенности его строения, ассоциативность и виды связей углеродистых соединений с благородными металлами на месторождениях Бакырчикского рудного района.

The artificially grown nano-matter was compared with natural one and peculiar features of its structure and types of bonds of carbonaceous compounds with noble metals at the deposits of Bakyrchik ore-bearing region were investigated.

Общей чертой для месторождений «черносланцевого» типа является тонкодисперсный характер руд, что определяется не только воздействием специфичного, обогащенного углеводородами флюида, но и процессами интенсивного дробления пород в зонах глубинных разломов, надвигов, взрывных процессов. Это приводит к продолжительному и масштабному развитию механического и механо-химического диспергирования пород с образованием наночастиц с меняющимися свойствами. В образовании наноструктурных минералов не исключена роль микровзрывных явлений кавитации в потоке вскипающих растворов.

Р.М. Конеевым (2001) минеральные индивиды размером 100-0,1 мкм названы микроминералами. Ниже границы 0,1 мкм начинается область наноминералогии и частиц типа фуллеренов.

Во многих работах предполагается, что золото находится в сульфидах в виде механической примеси – собственно металлической, в других – что золото входит в кристаллическую структуру сульфидов, («изоструктурное», «изоморфное» золото) преимущественно в анионной и ка-

тионной формах. При этом катионная форма обусловлена изоморфным замещением атомов железа, а анионная – атомов серы, мышьяка или других «элементов-проводников».

В большинстве экспериментальных работ исследованы процессы адсорбции золота на поверхности аморфных синтетических осадков, которые, прежде всего, моделируют образование именно позднего «свободного» золота при взаимодействии золотосодержащих растворов с ранее отложенным рудным веществом. Но есть мнение, что сингенетические выделения самородного золота и серебра, как видимые невооруженным глазом, так и микроскопические, субмикроскопические и невидимые кристаллизовались одновременно с сульфидами.

Н.В.Петровская в своей монографии «Самородное золото» использовала понятие «тонкодисперсное золото», к которому относила частицы (но не атомы) золота размером от долей микрона до 10 микрон, и подчеркивала, что эта форма нахождения золота в эндогенных месторождениях является универсально распространенной. Понятие «невидимое» золото включает тонкодис-

<sup>1</sup> 050010 Казахстан, Алматы, ул. Богембай батыра 69<sup>а</sup>. Институт геологических наук им. К.И. Саппаева МОН РК

персное золото, не выявляемое оптическими методами (коллоидальное, кластерное) и химически связанное золото в сульфидах. Невидимая форма нахождения золота во вкрашенных сульфидных рудах связана с мелкокристаллическим арсенопиритом и тонкозернистым пиритом. Наиболее высокие содержания «невидимого» золота установлены в игольчатом арсенопирите. Присутствие «невидимого» золота в сульфидах придает рудам упорные свойства, затрудняя извлечение из них золота.

Важной особенностью кристаллохимии золота является то, что оно относится к элементу с сильной тенденцией к эндокрипции, то-есть вхождения микроэлементов в структуры минералов с помощью присущих им дефектов. По экспериментальным данным, при условии относительно высокой летучести серы, такими дефектами являются вакансии в кристаллической решетке и с ними связываются наибольшие пределы вхождения золота ( $\sim 10^{-2}$  мас. % Au в CdS, PbS), присущего в кристаллах минерала в форме донорно-акцепторных пар  $v_{me}^- - Au^{\circ}$ . А при низкой летучести серы определяющими дефектами, вероятно, становятся вакансии серы, с которыми связаны более низкие пределы вхождения  $\sim 10^{-3}$  мас. % Au в предположительной форме  $Au^{1-}_{me} - v^{\circ}_s$ . Вариации параметров среды роста, от которых зависит концентрация определяющих дефектов, являются основой для исследования различных золотосодержащих систем (в более широких интервалах температур и летучести серы).

Другим перспективным направлением в геохимии и кристаллохимии золота является изучение состава и структуры поверхностных неавтономных нанофаз на минеральных кристаллах, их поглотительной способности в отношении золота. Неавтономные фазы (НФ) быстрее всего, сформировались как «предфазы» не в процессе зарождения и роста, а в процессе взаимодействия компонентов системы с поверхностью уже существующей фазы. Подобные НФ могут играть активную роль в поглощении микроэлементов реальными кристаллами (в пределах 100-300 нанометрового окисленного слоя). Пределы вхождения золота примерно на два порядка величины превышают «истинную» изоморфную емкость кристаллов (CdS, PbS, FeS<sub>2</sub>). Концентрация золота в этих кристаллах сильно зависит от их кристаллохимических особенностей, геохимических

параметров среды минералообразования, от температуры и летучести серы в системе.

Нами выявлено большое разнообразие нано- и микроформ, развитых в рудах, имеющих большое сходство с искусственно выращенными формами.

Обычно для производства углеродистых нанотрубок использовался метод химического разложения пара. Международная группа ученых продемонстрировала новый метод выращивания углеродистых и металлических нанотрубок, основанный на твердотельной поверхностной диффузии [1].

Углеродистые нанотрубки (УНТ) создавали вводом атомов углерода в тело наночастицы катализически активного металла (Fe, Co, Ni, FeCo), а затем облучали быстрыми электронами при 600°C. Растущая УНТ соединена с металлическим кристаллом ковалентными прочнейшими связями. Поток электронов заставляет перемещаться углеродистые атомы из оболочки УНТ, а некоторые атомы углерода попадают внутрь металлической частицы, заключенной в нанотрубке (рис.1 -1). То есть с течением времени УНТ растет на металлической частице. Металлическая частица – всегда кристалл и углеродистые атомы дифундируют через твердый металл. В тонкодисперсных рудах месторождений благородных металлов Бакырчинского рудного района нами встречены нанотрубки полые и заполненные, сферические и ограниченные, однослойные и многослойные, уплотненные, плотные (непрозрачные). Округлые или сферические, заполненные чистым металлом – «самородные» обычно непрозрачные, а заполненные наночастицами сульфидов арсенидов, сульфосолей, карбидов, оксидов – полупрозрачные и прозрачные [3]. На рис. 1 приведено несколько нанотрубок, которые состоят из одного или нескольких наноминералов. Они встречены в нанослоях золотоносных сульфидов (арсенопиритов и пиритов) и в среде твердого углеродистого вещества (шунгита), находящегося в тесной парагенной ассоциации с сульфидами.

Описания рис.1: а) – две нанотрубки, игольчатые нанокристаллы с гранями, размером до 100 нм, с уплотнениями вдоль оси удлинения 5 нм, заполненные биллингслеитом – Ag<sub>7</sub>AsS<sub>6</sub>-(ASTM,11-1334) и сперрилитом – PtAs<sub>2</sub>-(ASTM,9-842), из нанослоя пирита, месторождение Бакыр-

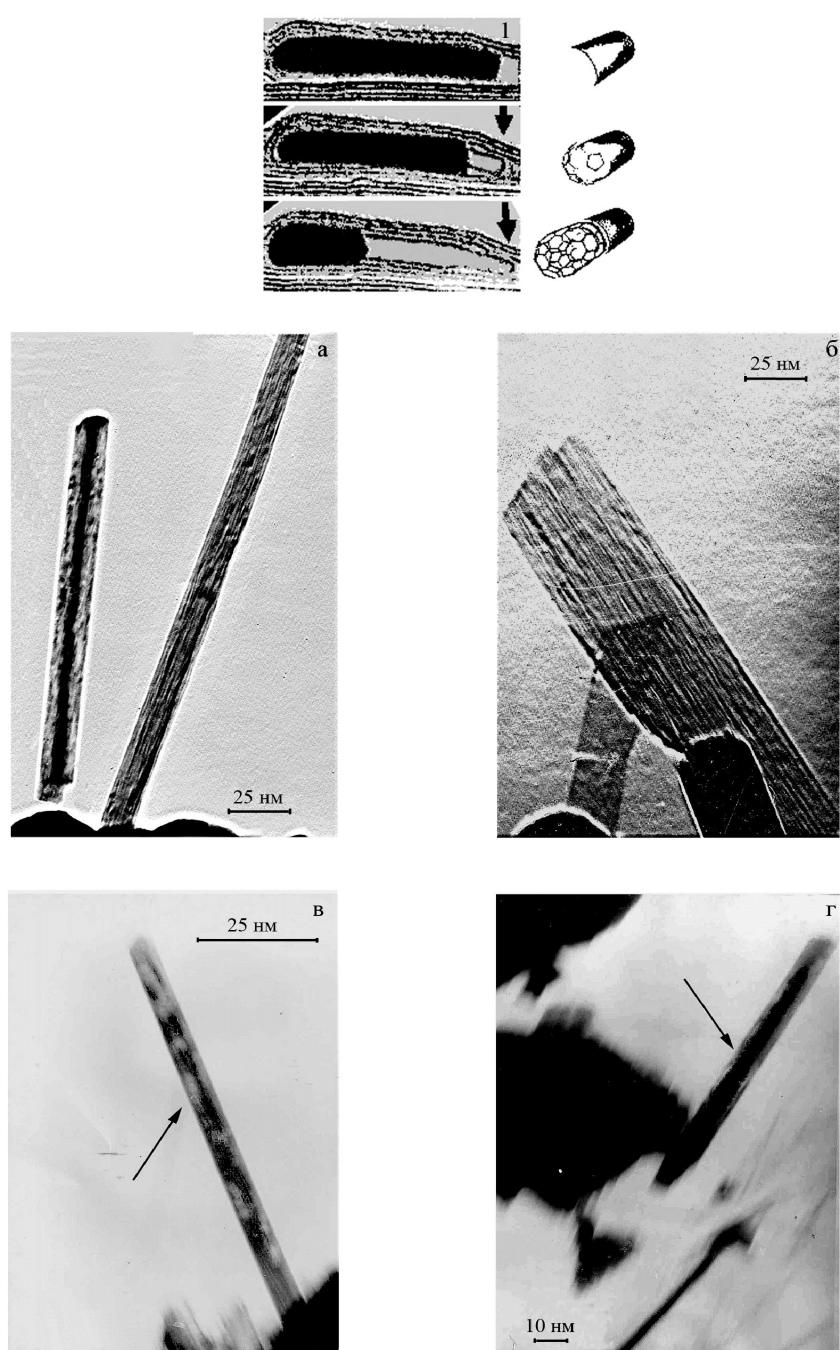


Рис. 1. Нанотрубки искусственно выращенные и природные (детали описаны в тексте)

чик; б) – плоские полупрозрачные пластинчатого типа нанокристаллы со штриховкой, заполненные арсенолитом –  $\text{As}_2\text{O}_3$ , из нанослоя пирита, месторождение Бакырчик; в) нанотрубка диаметром до 80 нм, заполненная сперрилитом –  $\text{PtAs}_2$ , –(ASTM, 21-611),  $\text{Pd}_5\text{Ti}_3$  –(ASTM- 9-452),  $\text{PtCoO}_2$  –(ASTM- 23-1330) и теннантитом ( $\text{Cu}, \text{Fe}$ ),  $\text{As}_4\text{S}_{13}$  –(ASTM – 11-102) выявленные в шунгите рудной

зоны, месторождение Большевик; г) – две крупные плотные нанотрубки достигающие в попечнике 130 и 70 нм. Первая (более крупная) заполнена  $\text{Pt}_2\text{Y}$ - (ASTM-12-71), вторая – хлораргиллитом –  $\text{AgCl}$  – (ASTM-31-1238).

Как было сказано выше, нанослой – поверхность неавтономная фаза (НФ) характеризуется существенной поглотительной способнос-

тью в отношении микроэлементов, чем объясняется активная роль (НФ) реальных кристаллов (арсенопирита и пирита) в пределах 100-300 нанометрового **окисленного** слоя [9]. Концентрация полезных компонентов, в том числе благородных 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 на 2-3 порядка превышают величину «истинной» изоморфной емкости кристалла-хозяина (пирита, арсенопирита и др.)

Израильские ученые Центра Наноразмерных минералов [2] демонстрируют методы получения и практического применения нанотрубулонов на основе дисульфидов молибдена и вольфрама, а именно – получение **неорганических** нанотрубок и фуллереноподобных частиц из двумерных слоистых соединений.

Дисульфиды вольфрама и молибдена ( $WS_2$ ,  $MoS_2$ ) обладают слоистой структурой, напоминающей структуру графита. В этой структуре есть «прочные» и «плотные» слои, которые удалены друг от друга. Слои состоят из гексагональных колец, связанных ковалентными прочнейшими связями. Между слоями связи слабые – вандерваальсовые или частично – металлические. Такая разница в энергии связей отражает невозможность разрыва в слоях, а только реальность смещений слоев друг от друга или их разрыв [2].

Процесс трансформации трехокиси молибдена или вольфрама в нанотубулярные и фуллереноподобные структуры происходит при взаимодействии с сероводородом. С течением времени частицы трехокиси вольфрама сначала покрываются слоем дисульфидов, а затем вещество диффундирует внутрь и, постепенно, с развитием граней или без них на форме получается **слоистое** фуллереноподобное или нанотубулярное образование. То есть получается наноструктурированный объект, формирование которого обусловлено **самопроизвольным замыканием краев слоев**  $WS_2$ . Конечный результат – многослойная «матрешка» (рис. 2, а-б) или вытянутая нанотрубка.

Нановещество представленное разновидностями с фуллереноподобными структурами нами встречено в нанослое НФ пентагоидодекаэдрического золотосного пирита месторождения Бакырчик (рис. 2, в-г).

Описания рис. 2: а) – фуллереноподобные частицы:  $MoS_2$  [A. Zak, R. Popovitz, J. Am. Chtm. Soc., 122, 1008 (2000)]; б) – «агломерат» нанотрубок  $WS_2$  собранные в сферический нанокристалл с фуллереноподобной структурой [A. Mardolin, R. Posentsveig, A. Alb-Yaron, R. Popovitz, R. Tenne, Chem. Mater., 14, 471 (2002)]; в) – наноструктурированный кристалл с фуллереноподобной структурой (многогранной), заполненный полупрозрачными наночастицами размером 5-15 нм, отнесенных в первую очередь к петровскому:  $AgAuS$  – (ASTM-19-1146); из нанослоя пирита. Бакырчик; г) – наноструктурированный кристалл с фуллереноподобной структурой, перерастающий в ограненную нанотрубку, заполненный так же наночастицами петровскита:  $AgAuS$  – (ASTM-29-842); д) – мелкие нанокристаллы с фуллереноподобной структурой, перерастающие в ограненные нанотрубки, заполненные сперрилитом –  $PdAs_2$  и куперитом –  $PtS_2$ , из нанослоя арсенопирита; е) – сферические нанокристаллы с фуллереноподобной структурой, заполненные большим разнообразием наноминералов: аргентоферит:  $AgFe_2S_3$ ,  $WS_2$ ,  $LiWO_4$ ,  $CaWO_4$ ,  $MoC$ ,  $KC_8$  и другие.

Обычно такие наночастицы имеют вид наноструктурированных кристаллов с шести-пятигранным очертанием. Ограниченные разности имеют размерности с большим диапазоном – от первых до 100 и более нанометров. Встречаются они в НФ как пиритов, так и арсенопиритов. Неограниченные – сферические полупрозрачные разности с фуллереноподобной структурой чаще встречаются в нанослое НФ арсенопирита и среди шунгита из рудной зоны месторождения Бакырчик. Сферические наночастицы **непрозрачные** широко развиты в ассоциации с шунгитом рудной зоны месторождений Большевик и Бакырчик. Они обычно заполнены «самородным» металлом – золотом, серебром, платиной, tantalом с серебром, медью и другими металлами [3]. Непрозрачные разности представлены «слипшимыся» округлыми нанозернами, перерастающими в микрозерна. Встречаются сложные структуры, малоразмерные (первые нм), состоящие из сочетания наночастицы с фуллереноподобной структурой и ограненной нанотрубки. Полупрозрачные и прозрачные, ограненные и сферические наноформы с фуллереноподобной структурой

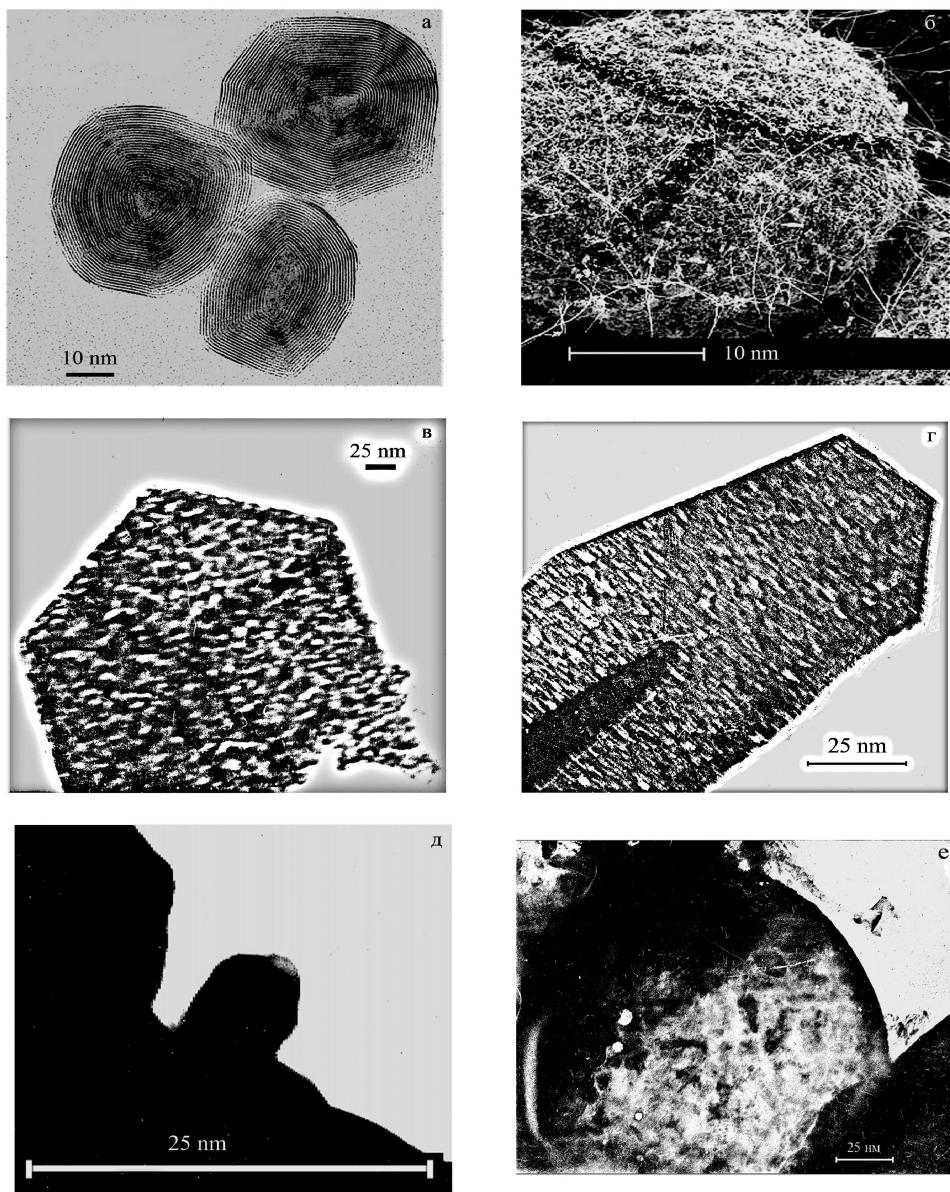


Рис. 2. Наночастицы с фуллереноподобной структурой (а, б –искусственные, в-е – природные). (Детали описаны в тексте)

заполнены большим разнообразием наноминералов – сульфиды, арсениды, сульфосоли, оксиды, карбиды благородных, редких и рассеянных элементов.

Из минералов благородных металлов, заполняющих нанотрубки и наночастицы с фуллереноподобной структурой, особое место занимают сульфиды и арсениды:  $\text{PtS}_2$ ,  $\text{PdS}_2$ ,  $\text{PtAs}_2$ ,  $\text{PdAs}_2$ ,  $\text{Pt}(\text{As},\text{S})_2$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ,  $\text{AgAuS}$  и другие. Нередко как нанотрубки, так и частицы с фуллереноподобной структурой (ограненные и сферические) заполнены карбидами благородных металлов:  $\text{Fe}_3\text{PtS}$ ;

$\text{Cr}_2\text{Pt}_2\text{C}$ . В сферических наночастицах встречаются соединения вольфрама: тунгстенит ( $\text{WS}_2$ ),  $\text{L}_2\text{WO}_4$  и шеелит -  $\text{CaWO}_4$ . Как было замечено выше,  $\text{WS}_2$  обладает слоистой структурой, напоминающей структуру графита. Он использовался в экспериментах по созданию нанотрубок и наночастиц с фуллереноподобной структурой [2]. Доказана эффективность применения сульфидных нанотубуленов в качестве катализаторов, в тысячи раз ускоряющих химические превращения, что особенно имеет значение в тонком органическом синтезе.

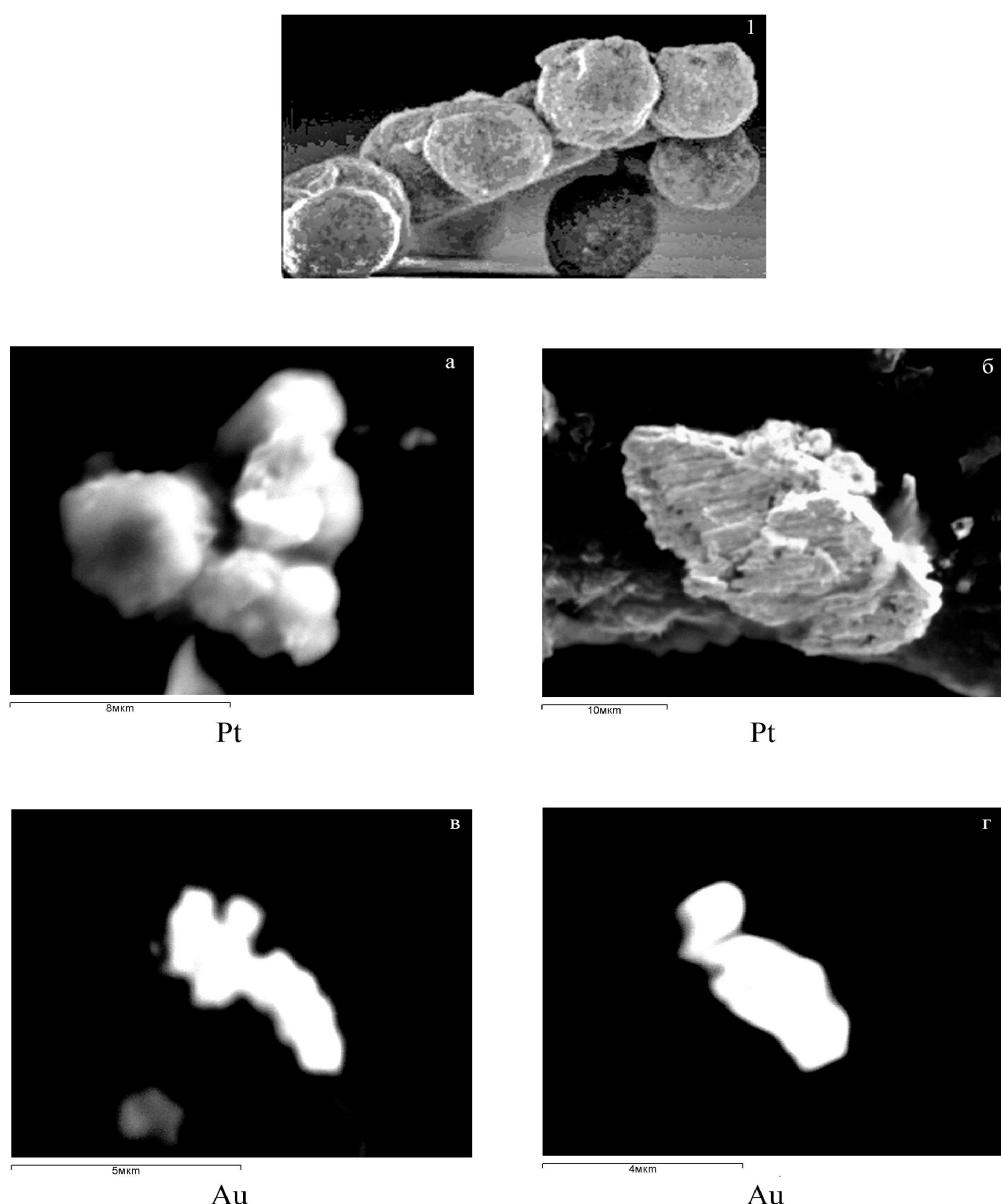


Рис..3. Сферические наноагрегаты искусственные (3-1) и природные (а-г)

Исследователи нанотехнологии «приготовления» макроматериалов из наноразмерных объектов использовали пластичные металлические «супрасфера», которые под воздействием ультрафиолетового облучения «сшивались» с образованием сферических агрегатов диаметром 50 – 300 нм. В силу своих свойств – пластичности и металличности «супрасфера» собирались в более крупные – миллиметрового размера структуры (рис. 3-1).

Большое количество подобных «микросфер», которые непрозрачны и сложены металлами (самородные) встречено в ассоциации с шунгитом

в рудной зоне месторождений Бакырчик и Большевик (рис.3). Такие частицы часто встречаются среди шунгита рудной зоны и заполнены платиной [3]. Микронные зерна платины состоят из наночастиц размером в несколько нм.

Микронные частицы золота имеют вид «слипшихся» округлых наночастиц (рис. 3 в-г).

Все описанные структуры нановещества, встреченные на месторождениях Бакырчикского рудного района, развиты не только совместно в рудном теле, но и имеют взаимопереходные разности, что касается в особенности наночастиц с фуллереноподобной структурой, ограниченных

и неограниченных (сферических), которые перерастают в нанотрубки ( см.рис. 2 д).

Следует отметить, что сходство форм нано вещества искусственно выращенного и существующего в природе в сложнейших условиях формирования месторождений «черносланцевого» типа отражают фрагменты сходства и их генетического происхождения.

Многие годы нами фиксируется пространственная и парагенетическая ассоциативность благородных металлов не только с сульфидами, но и с углеродистыми соединениями на месторождениях Бакырчикского рудного района.

Существует две фракции углеродистых соединений – жидккая и твердая. Жидкая представлена эпигипитумоидами, которые закономерно распределены в рудной, окорудной и надрудной зонах Бакырчикского рудного поля [4,5], и намечена тесная взаимосвязь золота и серебра с окисленными углеводородами, количество которых максимально в богатых рудах. Жидкие углеводороды (сумма) связаны положительной корреляцией не только с золотом и серебром, но и с рудогенным калием, что отражает участие в процессе оруденения углеродистого флюида. Степень окисленности битумоидов изменяется по вертикальной зональности. Углеводороды сульфидных (рудных) ассоциаций имеют преобладающее содержание карбонильных и карбоксильных соединений, которые в безсульфидных и малосульфидных (надрудных) ассоциациях развиты в значительно меньшем количестве.

В 1994 г. С.М.Варшалл экспериментально доказал, что благородные металлы входят в определенное время (состояние рудного флюида) в структурно-химическую связь с углеродом в составе кислородсодержащих функциональных групп, чем подтвердил наши данные. Максимальные содержания золота и серебра, определенные в битумоидах, характерны для спиртобензольной фракции и составляют от 1 до 3,5 г/т.

Твердое углеродистое вещество – шунгит – широко развито в рудном поле Бакырчикского района [5] и содержит общее количество золота и серебра, соразмерное с их содержаниями в сульфидах и достигает 170-200 г/т .

Большинство экспериментальных исследований жидких углеводородов, направленные на вы-

явление связей углеродистых соединений с золотом и платиной, касаются их хемсорбции. Т.В.Кузьмина (2006) установила, что «в составе растворимой углеводородной фракции массоперенос металлов осуществлялся в виде металлоганических соединений, генерирующих олеофильный рудоносный флюид». Твердое углеродистое вещество, по ее мнению, концентрирует металлы с образованием термостойких металлоуглеродистых связей в ароматических группировках. Как показали исследования [4-7] металлоорганические соединения – весьма деструктивны и распадаются даже при низких температурах, поэтому фиксировать их инструментальными методами затруднительно.

Электронная микроскопия фиксирует наличие жидкой фракции в виде «Кобра» и «Гриб» – специфических «всплесков» (рис. 4 а,б ) полимерной фазы в форме агрегативно-сферических образований различной размерности, объемности, прозрачности и наполненности. Для прозрачных участков характерна явно выраженная сферичность. Микродифракционная картина представлена диффузными кольцами со значением межплоскостных расстояний для  $d_1 = 3,27\text{--}3,37\text{\AA}$ .

Различные стадии заполнения сферических пустот наномерными кристаллитами отражает их многофазность и закономерное изменение составаnanoфаз: сульфидные, арсенидные, хлоридные, оксидные. На наш взгляд, этот всплеск не что иное, как фуллереноподобное вещество в жидким фазовом состоянии.

Большинство фуллеренов представлено кластерами –  $C_{42}$  –  $C_{60}$ . Зарегистрированы самые мелкие наноразмерные фуллерены –  $C_{20}$ . Израильскими учеными синтезированы наноструктуры, названные «нанопочками». Это новые углеродистые наноструктуры – одностенные нанотрубки с фуллеренами, расположенными на нанотрубках, подобно почкам на ветках деревьев. Почки- фуллерены прикреплены к нанотрубкам оченьочно и не «отпочковываются» при нагревании 700 °C, и не растворяются в органических растворителях, что свидетельствует о ковалентной природе их связи с нанотрубками. Подобные формы часто встречаются в рудной зоне Бакырчикского рудного района [ 3].

Углерод соединяется с различными металлами, образуя большое разнообразие видового

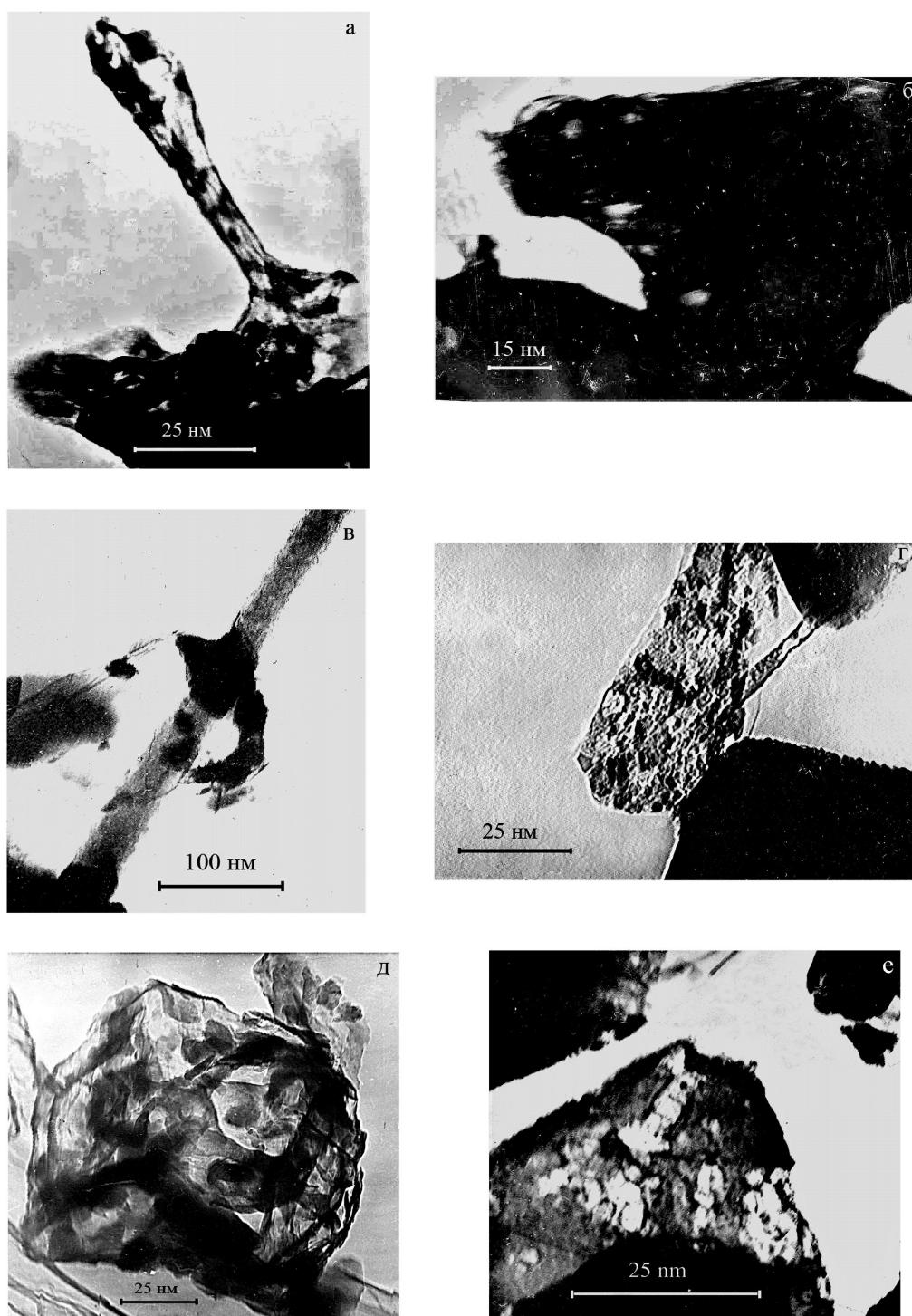


Рис. 4. Различные наноформы, заполненные углеродом и металлами (детали описаны в тексте)

состава, ассоциирующего в нанослойе сульфидов и в шунгите рудных, окорудных и надрудных зон Бакырчикского рудного поля.

Первое твердое соединение углерода с элементами (калием) представлены в виде графитопоташума ( $KC_8 - KC_9$ ) , которые ассоциируют с

шунгитом и сульфидами рудной зоны месторождений Большевик и Бакырчик.

В нанослойе арсенопиритов графитопоташум встречен в ассоциации с арсенидом серебра:  $(AgAs_2O_3 \cdot 1,5 H_2O) - (ASTM-4-221)$ ,  $KC_8 - (ASTM-33-1174)$  [3] в полупрозрачной наночастице с фул-

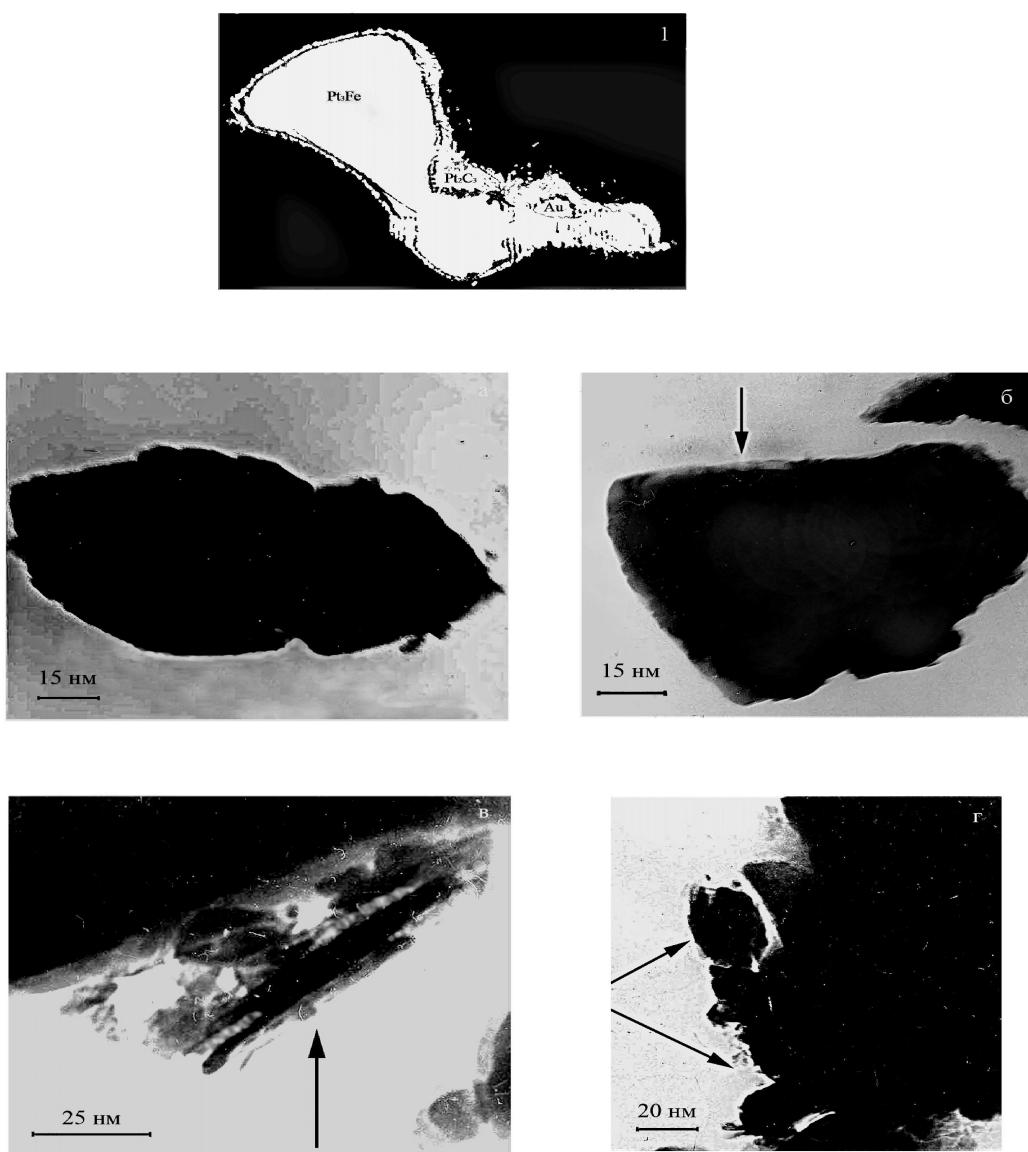


Рис. 5. Наноформы заполненные карбидами благородных металлов (детали описаны в тексте)

лереноподобной структурой. В нанослое пирита графитоташиум слагает вместе с куперитом палладия:  $(\text{PdS}_2)$ -(ASTM-22-774) агрегат полупрозрачных и плотных частиц. В околоврудной зоне месторождения Большевик графитоташиум развит среди шунгита в составе крупной полупрозрачной частицы с ксантоконитом:  $(\text{Ag}_3 \text{AsS}_3)$  - (ASTM-8-134) и куперитом платины:  $(\text{PtS}_2)$  - (ASTM-18-973).

В рудной зоне Бакырчикского рудного района встречены чисто углеродистые нанотрубки (УНТ), (рис.4 в), имеющие специфическое внутреннее строение. УНТ заполнена тонкими эластичными, полупрозрачными чешуйками, закру-

ченными под углом  $60^\circ$  по отношению к оси удлинения нанотрубки. Микродифракционная картина представлена диффузными кольцами с набором межплоскостных расстояний  $d_1 = 3,55 \text{ \AA}$ ;  $d_2 = 2,12 \text{ \AA}$  (шунгит).

Встречаются полые, не заполненные одностенные углеродистые нанотрубки (рис.4 г) в сопровождении полупрозрачных и плотных частиц с минимальными размерами 5 нм и более, заполненные смесью палладиевого куперита –  $\text{PdS}_2$ : (ASTM-3-1194) с графитоташиумом:  $\text{KC}_8$  - (ASTM-27-378).

На (рис. 4 д) – «Фуллерен» – объемная фуллереноподобная наноразмерная полая полупрозрачная структура с признаками гексагонододека-

эдра, на поверхности которой развиты графито-добные пластинчатые плотные кристаллы с гексагональным мотивом огранки (фуллереноподобные структуры) размером 100 нм. Микродифракционная картина с набором межплоскостных расстояний для  $d_1 = 3,47 \text{ E}$ ,  $d_2 = 2,09 - 2,12 \text{ E}$  -(графитоид).

На (рис.4е) «Вулкан» – полупрозрачная конусообразная «углеродистая» толстая пленка, участках разрушения которой наблюдается ячеистое строение с размером ячеек первые нанометры с гексагональным мотивом огранки. По краям ячеек видны плотные мелкие частицы представленные большим набором рефлексов, которые можно отнести к смеси большого разнообразия минеральных нанофаз, в том числе, к сперилилиту:  $\text{PtAs}_2$ , платарситу:  $\text{Pt}(\text{AsS})_2$ -(ASTM-33-979) и хлориду золота:  $\text{AuCl}$ .

В тесной ассоциации с шунгитом рудных и окорудных зон представлены минералы, в которых углерод имеет химическую связь с металлами в виде карбидов металлов. Карбид железистой платины (рис. 5 а) встречен в рудной зоне месторождения Большевик в структурированном кристалле с фуллереноподобной структурой. А в окорудной зоне этого же месторождения в крупном нанокристалле (120 x 160 нм) в ассоциации с платарситом:  $\text{Pt}(\text{AsS})_2$ -(ASTM-33-979) и эрликманитом:  $(\text{Os S}_2)$ -(ASTM-19-882), (рис. 5 б) присутствует фаза карбида железа:  $(\text{FeC})$  -(ASTM-3-411). Здесь же встречена плотная (75 x 25 нм) нанотрубка с прилегающими полупрозрачными наночастицами сферической формы (<5 нм), содержащие смесь карбидов платины:  $(\text{Al Pt}_3\text{C}_{0,5})$ -(ASTM-29-71);  $\text{Fe}_3\text{PtC}$ -(ASTM-26-793);  $\text{Cr}_2\text{Pt}_{1,7}\text{C}_{1-x}$ -(ASTM-8-39)) с ауростибитом:  $\text{AuSb}_2$  -(ASTM-8-460) и оксидом серебра:  $\text{Ag Fe}_2\text{O}_3$  -(ASTM-11-61), (рис. 5 в) и агрегат «слипшихся» плотных, сферических нанозерен (10 x 20 нм), состоящий из карбидов платины:  $(\text{Al Pt}_3\text{C}_{0,5})$  -(ASTM-29-71),  $\text{Fe}_3\text{PtC}$ -(ASTM-26-793)) и осарсита:  $(\text{O}_s, \text{Ru})\text{AsS}$ -(ASTM-25-895), (рис.5 г.). Карбиды платины очень часто сопровождают коренные и россыпные месторождения платины, развиваясь в виде «реакционных» кайм вокруг самородной платины (рис. 5-1).

Шунгит – минерал сложного состава, кроме антраксолитовой аморфной составляющей, в нем присутствует графит (от 5 до 15%) и цепочечный полимер- карбин (до 5%). Кроме того, в его

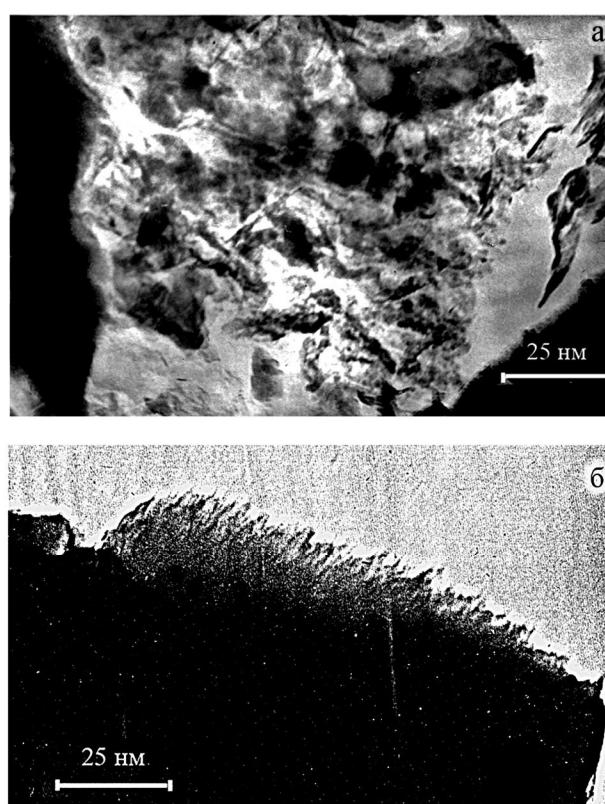


Рис. 6. Особенности строения шунгитового вещества в надрудной зоне (детали описаны в тексте).

составе обнаружены небольшие количества фуллереновой компоненты.

В надрудной зоне в шунгитах присутствуют в основном агрегаты полупрозрачных эластичных частиц – чешуек с различной формой, размерностью, а микродифракционная картина представлена диффузными кольцами, с вариациями значений межплоскостных расстояний (первого и второго кольца). На (рис. 6 а) изображен агрегат их эластичных, «сморщеных» полупрозрачных пленок. Микродифракционная картина представлена диффузными кольцами с межплоскостными расстояниями  $d_1 = 3,37 - 3,43 \text{ E}$ ;  $d_2 = 2,08 - 2,092 \text{ E}$ . Рисунок. 6 б представляет плотный агрегат, по краю которого наблюдаются мелкие чешуйки, находящиеся в начальной стадии закручивания в микротрубочки диаметром 10 нм. Микродифракционная картина представлена кольцами с набором межплоскостных расстояний:  $d_1 = 3,41 - 3,43 \text{ E}$ ;  $d_2 = 2,04 - 2,06 \text{ E}$

На (рис. 7 а) виден агрегат из эластичных наночешуек размером 100 нм, которые отмечены в строении УНТ рудной зоны (рис.4 в). Микродифракционная картина представлена кольца-

ми с набором межплоскостных расстояний:  $d_1 = 3,47 - 3,63 \text{ \AA}$ ;  $d_2 = 2,09 - 2,13 \text{ \AA}$ .

На (рис. 7 б) – наиболее характерная микродифракционная картина шунгитового вещества надрудной зоны.

Приведенные данные свидетельствуют о большом разнообразии форм связей углеродистых соединений с металлами на месторождениях Бакырчикского рудного района. Известное суждение о массопереносе металлов в жидкой (растворимой) фракции в виде металлоорганических соединений далеко от истины. Наши данные свидетельствуют о нескольких сменяющих последовательно друг друга процессах, сопровождаемых присутствием жидкой и твердой фракций углеродистых соединений.

С изменением фракционного состава углеродистых соединений меняются и виды связей углерода с металлами. А именно задействованы нанофуллереновые жидкые и твердые фазы, включающие металлы в химически связанном состоянии с серой, железом, мышьяком, кислородом. Затем появляются и «твёрдофазные» карбидные связи углерода с металлами, заполняющие наноформные агрегаты, нанотрубки и агрегаты с фуллереноподобными структурами.

Выше были рассмотрены виды связей углерода с металлами наnanoуровне.

На микроуровне появляются «слипшиеся» агрегаты, заполненные самородными металлами, где в связи углерода с металлом задействована, быстрее всего, хемсорбция. Сорбционная емкость твердого углеродистого вещества растет параллельно с его карбонизацией (под воздействием температуры). Высокая сорбирующая емкость характерна для графита в отношении Au и достигает 2922 г/т, а для Pt – 1011 г/т.

Фиксируемые наночастицы графипоташума ( $\text{KC}_8 - \text{KC}_9$ ), развитые в ассоциации НФ сульфидов и шунгите подчеркивают возможность существования углеродистого рудоносного флюида, обогащенного как углеродом, так и калием. Процессы рудообразования при этом проходили со взрывом, что опять же связано с необычным составом флюида, обогащенного углеводородами, способными детонировать. Эти же процессы определили образование магматогенных углеродистых флюидизатов (брекчий), сопровождающих процессы рудообразования, и они же способствовали образованию фуллереноподобных

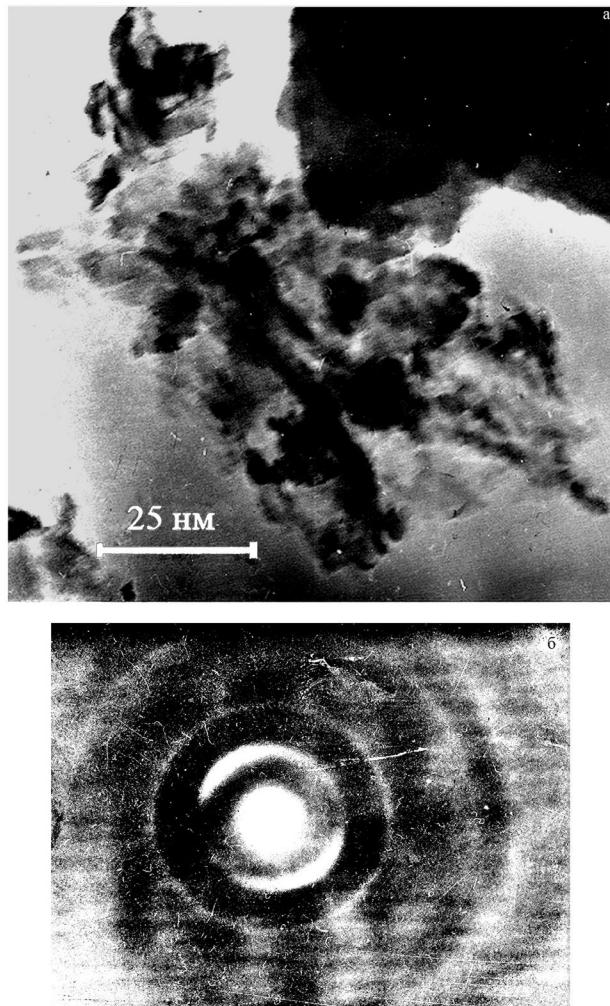


Рис. 7. Особенности строения шунгитового вещества в надрудной зоне (а), характерная микродифракционная картина шунгитового вещества (б)

углеродисто-пленочных, пластичных и твердых частиц с фуллереноподобными структурами.

Открываются новые признаки нестандартного минералообразования на месторождениях «черносланцевого» типа, необъяснимые с позиции гидротермальной теории рудообразования.

В заключении следует отметить, что нано-минералогические исследования месторождений благородных металлов «черносланцевого» типа определили большое разнообразие минеральных форм благородных металлов, их состояния на nano – микроуровне и формы связей с углеродистыми соединениями.

Наиболее крупное золото и серебро встречается в сульфидах как эндокриптические, занимающие дефекты кристалла – хозяина, обычно самородное или твердые растворы с серебром.

Затем эти металлы вместе с платиной, палладием и осмием, как наноформные, встречаются в нанослое сульфидов и в сопутствующем шунгите в химически связанном состоянии с S, Fe, As, O, C.

И наконец, платина, серебро и золото, как самородные, миллимикронных размеров, имеют масштабное развитие в углеродистом веществе (шунгите) рудных и окаторудных зон месторождений Бакырчикского рудного района. Эта масштабность развития благородных металлов в углеродистом веществе требует пересмотра имеющихся технологий извлечения металлов из месторождений «черносланцевого» типа, не говоря уже о необходимости создания новой технологии – нанотехнологии, способной извлечь вышеназванное нано – и микронное золото и платиноиды, имеющие зачастую преобладающее развитие, из тонкодисперсных руд месторождений «черносланцевого» типа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Manzo R. Terrones M. In situ nucleation of carbon nanotubes by the injection of carbon atoms into metal particles. *Nature Nanotechnology*. № 5. 2007.
2. Feldman, Lyakhovitsaya, Tenne. Inorganic nanotubes and fullerene-like particles from 2D layered compounds. *Am.Chem.Soc.*, 118, 5362, 1996; 120, 4176, 1998.
3. Марченко Л.Г. О формах и характере ассоциативности благородных металлов с редкими и рассеянными элементами на месторождениях «черносланцевого» типа в Казахстане. // Известия НАН РК, серия геологическая, № 6, 2008. С. 49 – 69.
4. Марченко Л.Г., Ищенко В.В. Кислородсодержащие углеводороды в золото-сульфидно-вкрашенном оруденении // ДАН СССР. 1989. Т. 305. № 5. С. 1224-1227.
5. Марченко Л.Г. Модель формирования месторождений благородных металлов с тонкодисперсными рудами в черных сланцах. // Геология и охрана недр. Алматы, 2005. №2. С. 40-43.
6. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В. Экспериментальное изучение концентрирования платины битумоидами при 200-400° С, 2 кбар // Геохимия. 1999. №5. С. 506-515.
7. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Авченко О.В. Моделирование сорбции золота на углеродистом веществе при 20-500° С кбар // Геохимия. 2004. №8. С. 864-873.
8. Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Пастушкова Т.М. О вхождении золота в пирротин и влияние неавтономных фаз на их распределение. Геохимия. № 1. 2005. С. 96 – 100.
9. Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Линко С.В. и другие. 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.