

**О НАНО- И МИКРОФОРМАХ И СОСТОЯНИИ ЗОЛОТА
И ПЛАТИНОИДОВ В СУЛЬФИДАХ И УГЛЕРОДИСТЫХ
СОЕДИНЕНИЯХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
«ЧЕРНОСЛАНЦЕВОГО» ТИПА КАЗАХСТАНА**

Л.Г.Марченко

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 микро-взрывных явлений кавитации в потоке вскипающих растворов, что отмечалось на примере золото-сульфидных месторождений Якутии (Нежданинское), Аляски (Демократ), Узбекистана (Кокпатас). Этим процессом обосновывается образование многих минералов, в том числе рудных, и углеродистого вещества в виде микросферул.

Считалось, что основным «носителем» золота являются сульфиды и, в первую очередь, игольчато-призматический арсенопирит (золота от 300 до 1000 г/т) и мышьяковистый пирит пентагондодекаэдрической формы (золота от 60 до 300 г/т).

По нашим исследовательским данным, золото содержится не только в сульфидах, но и в углеродистом веществе (керогене) в количестве близком его содержаниям в сульфидах (до 250 г/т).

В работе Р.М. Конеева (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 золото входит в кристаллическую структуру сульфидов («изоструктурное», «изоморфное» золото) преимущественно в анионной, в меньшей

степени катионной 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 золото-содержащих растворов с ранее отложенным рудным веществом. Но есть мнение, что сингенетичные 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 относил 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 тонкодисперсное золото, не выявляемое оптическими методами (коллоидальное, кластерное) и химически связанное золото в сульфидах. Невидимая форма нахождения золота во вкрапленных 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. Поэтому данные по распределению невидимого золота в рудах и отдельных минералах имеют большую ценность для разработки рациональных схем обогащения руд. Проблема невидимого золота приобрела большое значение в связи с тем, что во многих странах месторождения вкрапленных золотых руд с упор-

ными свойствами (черносланцевый тип) обладающие большими запасами, являются основным источником золота.

На многих объектах максимально золотосодержащими считаются (из сульфидов) арсенопириты, особенно золотосодержащие арсенопириты с наиболее высоким серно-мышьяковым отношением. На месторождениях черносланцевого типа с вкрапленными рудами характерно развитие именно арсенопиритов с явным преобладанием серы над мышьяком. Но в мире встречаются месторождения со значительным содержанием золота в арсенопирите; (на месторождениях Ле Шантеле и Виллеранж во Франции – 1200 - 13000 г/т и месторождение Конгресс в Канаде – 13000 г/т) где арсенопирит имеет высокие отношения не серы к мышьяку, а наоборот, мышьяка к сере.

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 ($\sim 10^3$ мас. % Au в CdS, PbS), присутствующего в кристаллах минерала в форме донорно-акцепторных пар $v_{\text{Me}}^- \text{Au}^+$. 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 $\text{Au}_{\text{Me}}^+ \cdot v_{\text{S}}^-$. 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 нанопаз 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, FeS₂). Концентрация золота в этих кристаллах сильно зависит от их кристаллохимических особенностей, геохимических параметров среды минералообразования и, прежде всего, от температуры летучести серы в системе.

Неавтономные поверхностные фазы могут аккумулировать компоненты, не фиксируемые объемом кристалла-хозяина, и, следовательно, нести информацию, с одной стороны, о составе нанопористых минералов, с другой – об истинном составе рудообразующего флюида.

Были выявлены нанопористые минералы благородных металлов и сопутствующие фазы, НФ арсенопиритов, пиритов и шунгитового вещества: PtS₂, PdS₂, PtAs₂, Pt₅Ti₃, Pt₂Y, Pt(AsS)₂, CoPt, PdAs₂, Pt₁₆S₇, K₂PdO₂, Na₂PdO₂, Na_xPd₄O₄, OsS₂, (Os, Ru)AsS, AlPtC_{0,5}, FePtC, Cr_{2,4}Pt_{1,7}C_{1-x}, AgAuS, AuCl, AuO, AuSb₂, AgFe₂S₃, Ag₇AsS₆, Ag₂As₂S₃, AgCl, AgClO₄, Ag₂Fe₂O₃, Ag₄SeS₃, Ag_{1-x}S₈ и другие, которые почти всегда сопровождаются пирротинном и теннантитом.

В шунгите рудной и околорудной зоны выявлены и микроагрегаты благородных металлов, сопровождающиеся пирротинном и тетраэдритом, и комплексом «чуждых» компонентов – редких и рассеянных элементов. Последние представлены микроминералами с резким нарушением стехиометрии и наличием примесей искажающих формулы минералов. Здесь же присутствуют «фантаститы», представленные из смесей серебра, таллия, йода, олова, висмута, индия, галлия и рения.

Микроноразмерные благородные металлы развиты в шунгите, в основном – самородные. Платина чистая или с примесью Ti, Fe, Sn, Cu. В агрегате микрослоя встречаются хлор, бром, йод и ртуть. Золото высокопробное и с примесью серебра (электрум) или меди (купроаурит), отмечено палладистое золото (порпечит). Серебро самородное и с примесью меди и золота.

Отмечая переход поверхностного нанослоя (на сульфидах) в микрослой (более окисленное фазовое состояние) следует выделять тесноту их связей с углеродистыми соединениями. На-

нослой кристаллизовался в многофазных системах в присутствии примесных компонентов (Cu, Zn, Pb, As, K, Ti, TR, W, Sn, V, Ta, Nb, In, Ga, J, Br, Cl и др.) и характеризует геохимическую обстановку минералообразования с участием углеродистых соединений.

Следует обратить внимание на то, что кластерные наноминералы, развитые в НФ сульфидов переходящие в области развития шунгита, «занимают» различные наноформы, представленные нанотрубками, наночастицами с фуллереноподобными структурами, сочетанием нанотрубок с фуллереноподобными разностями, «слипшимися» агрегатами микросферической огранки.

Последние эксперименты иностранных ученых демонстрируют новые методы выращивания нанотрубок – углеродистых и металлических, которые основаны на твердотельной диффузии. Углеродистые нанотрубки (УНТ) создавали вводом атомов углерода в тело наночастицы каталитически активного металла (Fe, Co, Ni), а затем облучали. Растущая УНТ связана с металлом ковалентными прочнейшими связями. Израильские ученые вырастили «неорганические» нанотрубки и фуллереноподобные частицы из двумерных слоистых соединений, какими были дисульфиды вольфрама и молибдена. Последние обладают слоистой структурой напоминающей структуру графита.

Процесс трансформации трехоксида вольфрама или молибдена в нанотубулярные и фуллереноподобные структуры происходит под воздействием сероводорода. В результате получались наноструктурированные объекты, формирование которых обусловлено самопроизвольным замыканием слоев WS_2 или MoS_2 с конечным результатом – многослойная «матрешка» или вытянутая нанотрубка.

Нанотрубки встречены в нанослое сульфидов и шунгита рудной и околорудной зон месторождений Бакырчикского района, имеют разнообразное строение: полые и заполненные, сферические (округлые) и ограненные, однослойные и многослойные, плотные (непрозрачные). Округлые или сферические, заполненные чистым металлом – «самородные» – обычно непрозрачные, а заполненные наночастицами сульфидов, арсенидов, сульфосолей, карбидов, оксидов – полупрозрачные и прозрачные. Нанотрубки заполнены од-

ним (редко) или несколькими наноминералами благородных, редких и рассеянных элементов.

Нановещество, представленное наночастицами с фуллереноподобными структурами, чаще встречается в нанослое пиритов, чем арсенопиритов. Обычно такие наночастицы имеют вид наноструктурированных кристаллов с шести-пятигранным очертанием. Неограниченные сферические полупрозрачные разности с фуллереноподобной структурой чаще встречаются в нанослое НФ арсенопиритов. Сферические частицы непрозрачные чаще отмечаются в ассоциации с шунгитом рудной зоны месторождения Большевик. Они обычно заполнены «самородным» металлом – золотом, серебром, платиной, медью и др.

Встречаются сложные структуры, обычно малоразмерные (первые нм) состоящие из сочетания наночастицы с ограненной фуллереноподобной структурой и ограненной нанотрубкой. Полупрозрачные и прозрачные, ограненные и сферические наночастицы с фуллереноподобной структурой «заполнены» большим разнообразием наноминералов: сульфиды, сульфосоли, арсениды, оксиды, карбиды, благородных, редких и рассеянных элементов. Из минералов благородных металлов, заполняющих нанотрубки и наночастицы с фуллереноподобной структурой особое место занимают сульфиды и арсениды: PtS_2 , PdS_2 , $PdAs_2$, $Pt(AsS)_2$, Ag_3AsS_3 , $AgAuS$, и карбиды: Fe_3PtC , Cr_2Pt_2C . В сферических наночастицах с фуллереноподобной структурой встречены соединения вольфрама, в том числе дисульфид (WS_2).

Сходство форм нановещества искусственно выращенного и существующего в природе на месторождениях Бакырчикского района отражают фрагменты сходства их генетического происхождения.

Если о состоянии золота в сульфидах существуют разнообразные противоречивые данные многих исследователей, то о видах связей золота и других металлов с углеродом данные очень скудные.

Большинство экспериментальных работ направлены на исследование хемсорбции жидких фаз углеродистых соединений.

Углеродистое вещества на месторождениях Бакырчикского района представлено двумя фракциями – жидкой (битумоидной) и твердой (шун-

гитовой). В битумоидной фракции благородные металлы ассоциируют с окисленными карбоксильными и карбонильными углеводородами, входя в структурно-химическую связь с углеродом.

Электронная микроскопия фиксирует жидкую фракцию в виде «специфических всплесков», образующих агрегативно-сферические скопления различной размерности, объемности, прозрачности и наполненности. Сферические пустоты заполнены наноразмерными кристаллами. На наш взгляд, этот флюидоподобный «всплеск» не что иное, как фуллереноподобное полимерное вещество в жидкофазовом состоянии.

Углерод образует большое разнообразие соединений с металлами. В нанослоях арсенипиритов и пиритов встречаются его соединения с калием – графитопоташium (K₈C₈-K₉C₉). Большое место занимают углеродистые нанотрубки и фуллереноподобные структуры. Углеродистые нанотрубки заполнены графитоидом, встречаются и полые (незаполненные) УНТ. Фуллереноподобные структуры представляют собой углеродистую пленку, завернутую в объемную форму с признаками гексагоноидодекаэдра (фуллерен). Встречаются фуллереноподобные углеродистые структуры в виде пленки завернутой в конус, в котором наблюдаются ячейки с гексагональным мотивом огранки с включением большого разнообразия нанофаз, в том числе Pd₄Si, Pt (AsS)₂ и AuCl.

Широко развиты карбиды благородных и других металлов, где углерод имеет химическую связь с металлами: FeC, MoC, Fe₃PtC здесь же встречаются сульфиды и арсениды платины, осмия и палладия.

Известное мнение о массопереносе металлов в жидкой (растворимой) фракции углеродистого вещества в виде металлоорганических соединений далеко от истины. Данные, приведенные нами, свидетельствуют о нескольких после-

довательно сменяющихся процессах, сопровождаемых жидкой и твердой фракцией углеродистого вещества.

С изменением фракционного состава углеродистых соединений меняются и виды связей углерода с металлами. Наличие (K₈C₈-K₉C₉) (графитопоташium) в ассоциации НФ сульфидов и в шунгите подчеркивает возможность существования рудоносного флюида, обогащенного углеродом и калием.

Образование фуллереновых частиц определяются обычно взрывными процессами, которые существовали при рудообразовании месторождений Бакырчикского района, о чем свидетельствует наличие брекчиевых магматогенных флюидизатов. Фуллереновая компонента, развитая в шунгите рудной и околорудной зон месторождений, меняет фракционное состояние – от жидкого к пластичному и твердому и включает на своей поверхности ячейки с гексагональной огранкой, заполненные сульфидами, арсенидами, оксидами. Открываются новые признаки нестандартного минералообразования на месторождениях «черносланцевого» типа, которые не объяснимы гидротермальной теорией рудообразования.

В заключении следует отметить, что наиболее крупное золото и серебро встречается в сульфидных как эндокринное, занимающее дефекты кристалла – хозяина, обычно «самородное» или твердые растворы с серебром. Затем эти металлы вместе с платиной, палладием и осмием встречаются в нанослое сульфидов и в сопутствующем шунгите в химически связанном состоянии с (S, Fe, As, O, C). Платина, серебро и золото самородное микронных размеров имеют масштабное развитие в углеродистом веществе (шунгите) рудных и околорудных зон месторождений. Последние данные требуют перестройки технологии передела руд на извлечение не только тяжелых фракций, но и легкой (обогащенной углеродистым веществом).