

Министерство образования и науки Республики Казахстан
Восточно-Казахстанский государственный технический университет
им. Д. Серикбаева

УДК 549:553.08

На правах рукописи

ЗИМАНОВСКАЯ НАТАЛЬЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**Ультрадисперсные минеральные фазы благородных металлов
золото-сульфидных месторождений Восточного Казахстана**

6D070600-Геология и разведка месторождений полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
Гавриленко О.Д., к.г.-м.н.,
проректор ВКГТУ
Raimar Seltsmann, доктор,
профессор Музей Естествознания
(Великобритания)

Республика Казахстан
Усть-Каменогорск, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОЛОГИИ И МЕТАЛЛОГЕНИИ РУДНОАЛТАЙСКОГО И ЗАПАДНО-КАЛБИНСКОГО ПОЯСОВ	9
1.1 Рудноалтайский медно-полиметаллический пояс	10
1.2 Западно-Калбинский золоторудный пояс	17
2. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕНЕЗИС МЕСТОРОЖДЕНИЙ	21
2.1 Золото – медно – полиметаллический тип оруденения	21
2.1.1 Геологическое строение Риддер-Сокольного месторождения	21
2.1.2 Особенности золотого оруденения месторождения	28
2.1.3 Модель рудообразования месторождения	31
2.2 Золото-сульфидно-кварцевый (суздальский) тип оруденения	36
2.2.1 Геологическая характеристика Суздальского месторождения	36
2.2.2 Минералогические особенности эндогенных и экзогенных руд	41
2.2.3 Проблема возраста и происхождение месторождения	49
2.3 Золото-сульфидно-углеродистый (бакырчикский) тип оруденения	53
2.3.1 Особенности геологического строения месторождения Бакырчик	53
2.3.2 Минеральные парагенетические ассоциации месторождения	58
2.3.3 Модель формирования месторождения	63
3 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, МЕТОДОЛОГИЯ И СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗУЧЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ЗОЛОТА	70
3.1 Современные достижения в области микро- и наноминералогии	73
3.2 Специфика и современные методы изучения ультрадисперсных минеральных форм золото-сульфидных руд	79
4 УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ФОРМЫ ЗОЛОТО-СУЛЬФИДНЫХ РУД	88
4.1 Проблема состояния золота в сульфидах	88
4.2 Микро- и наноминеральные формы в золото-сульфидных рудах	90
4.2.1 Золото - медно – полиметаллические руды	90
4.2.2 Золото-сульфидно-кварцевые руды	106
4.2.3 Золото-сульфидно-углеродистые руды	121
5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ЗОЛОТА	141
5.1 Гипотезы образования и свойства рассеянного и ультрадисперсного золота	141
5.2 Температурное воздействие и возможность укрупнения рассеянного и нанозолота	146
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	154
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	156

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

БА - Большой Алтай
РА - Рудноалтайский пояс
ЗК - Западно-Калбинский пояс
СВПС - Семейтауская вулканно-плутоническая структура
ИГН - Институт Геологических наук им. К.И. Сатпаева
МПП - металлы платиновой группы
WDS - дисперсная спектроскопия по длине волны
ЧСТ - черносланцевые терригенные толщи
РЭМ - растровый электронный микроскоп
ПЭМ - просвечивающий электронный микроскоп
ICP-MS - Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
Asp (Apy) - арсенопирит
As-Py - мышьяковистый пирит
Tet -теннантит
Po - пирротин

ВВЕДЕНИЕ

Золото традиционно является одним из главных стратегических видов минерального сырья. Особый интерес представляют золото-сульфидные руды, с которыми связано более 40% мировых запасов металла, присутствующего преимущественно в тонкодисперсной форме. Именно к этому типу относятся руды исследуемых месторождений Восточного Казахстана.

Актуальность работы. На сегодняшний день нет достаточно полного представления о распределении и содержании рассеянного и нано размерного золота в минералах месторождений Восточно-Казахстанского региона. Важно изучить, какую же часть в природном веществе составляют ультрадисперсные минералы, каково их взаимоотношение с макроиндивидами.

Добыча золота в Восточно-Казахстанском регионе ведется около 100 лет и за это время некоторые месторождения отрабатывались по нескольку раз. Главная причина плохого извлечения благородного металла связана с тем, что основное количество золота закапсьюлировано в других минералах. Изучение тонкодисперсного и наноразмерного золота в золото-сульфидных месторождениях и продуктах их отработки, является одним из важнейших условий для решения проблемы повышения эффективности золотодобычи. Поэтому минералогические исследования и экспериментальные работы по моделированию процессов укрупнения наночастиц золота, выполненные на базе лаборатории инженерного профиля «IPGETAC» и лаборатории Лондонского Музея Естествознания (Natural History Museum) являются актуальными.

Цель. Получение новых данных об особенностях нахождения ультрадисперсных минеральных форм благородных металлов в сульфидных рудах месторождений Восточного Казахстана, которые позволят разработать схемы вскрытия дисперсной вкрапленности золота и тем самым улучшить показатели его извлечения.

Для достижения поставленной цели решаются следующие задачи:

1. Усовершенствование существующих методов препарирования образцов для электронно-микроскопического исследования наноразмерного золота и особенностей состава и строения содержащих его минералов.
2. Изучение характера взаимоотношения рудных минералов, особенностей состава и строения золотосодержащих пирита и арсенопирита- главных минералов золото-сульфидных руд.
3. Выделение формационных типов и описание их минерального состава.
4. Выявление формы нахождения тонкодисперсного золота и характера его распределения в рудообразующих минералах для каждого выделенного формационного типа.

Научная новизна работы. В диссертации впервые:

– дано обоснование сложного процесса генерации золота в рудах золото-сульфидных месторождений от рассеянного и тонкодисперсного уровня до образования более крупных частиц свободного самородного золота;

– на наноуровне были изучены золото-сульфидные руды месторождений Восточного Казахстана и даны рекомендации по методике исследований ультрадисперсного золота в природных объектах;

– выявлено значительное количество наноминеральных фаз Au и Ag находящихся не только в сульфидах (пирит, арсенопирит, халькопирит и др.), но и в пороодообразующих минералах;

– подчеркивается приуроченность рассеянного и ультрадисперсного золота к дефектам кристаллической решетки минералов, микроиндивидов к межзерновому пространству, а более крупного самородного золота к участкам повышенной трещиноватости и метасоматическим преобразованиям рудного вещества;

– экспериментально уточнены параметры очистки минералов-концентраторов с высвобождением примесно-рассеяного золота и наночастиц металла с образованием из них более крупных индивидов сфероидной структуры.

Поэтому на сегодняшний день в лабораторных условиях проводятся технологические испытания (путем проалки) по извлечению ультрадисперсных минеральных фракций из руд и техногенных образований эталонных полиметаллических и золоторудных месторождений (Рудный Алтай, Западная Калба) в различных режимах.

Практическая значимость работы. Выявление парагенетических связей образующихся минеральных образований на наноуровне позволит уточнить также и условия образования месторождений того или иного типа оруденения. Рассеянные и дисперсные формы выделения золота важно различать как с геологических, так и с технологических позиций, поскольку эти формы связаны с различными процессами рудогенеза или, по крайней мере, определяются изменением его физико-химических параметров.

Многие методы переработки коренного золота имеют существенные ограничения, приводящие к технологическим, экономическим и экологическим проблемам при их реализации. Стандартные флотационные и гравитационно-флотационные схемы обогащения не обеспечивают высокие показатели извлечения золота. Основные потери золота связаны с тонкими классами золота и золотосодержащих сульфидов (до 15%) и неэффективностью стандартных реагентных режимов. Присутствие в большинстве руд арсенопирита сдерживает возможность их переработки по гравитационно-флотационным схемам из-за жестких требований к флотационному концентрату по содержанию мышьяка и практически исключает пирометаллургию пиритных концентратов. Крупномасштабное использование биотехнологии в ряде коренных золоторудных месторождений не применимо.

Полученные результаты исследования, с помощью новейшей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии важны при разработке технологии извлечения и переработки определенного типа золотого оруденения. При успешной реализации проводимых технологических испытаний, в переработку можно вовлечь и многочисленные отходы, накопленные за последние десятилетия горнодобычной и металлургической

отраслью. Для вновь добываемых руд, используя данные подходы глубокой переработки минерального сырья, можно повысить извлекаемость ценных компонентов, тем самым уменьшив количество техногенных отходов.

Основные результаты аналитических и экспериментальных исследований использовались в отчете по госбюджетной НИР «Природные микро-наноминералы в рудах и техногенных образованиях полиметаллических, золоторудных, редкометальных и других месторождений, как основа новых технологий и материалов» (№ гос. рег. 0109PK01157)

Фактический материал и личный вклад автора. В основу диссертации положен фактический материал, собранный автором или с его участием в период с 2009 по 2014 годы в ВКГТУ им. Д. Серикбаева при выполнении госбюджетных научно-исследовательских работ (от полевых работ до написания отчетов) по бюджетной программе 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность» по заказу комитета науки МОиН РК в темах: «Природные микро- наноминералы в рудах и техногенных образованиях полиметаллических, золоторудных, редкометальных и других месторождений, как основа новых технологий и материалов» (№ гос. рег. 0109PK01157, руководитель Гавриленко О.Д.), «Закономерности формирования, металлогения, прогнозно-поисковые критерии оценки перспектив Зайсанской сутурной зоны (Восточный Казахстан)» (№ гос. рег. 0109PK00647, руководитель Дьячков Б.А.). А так же по заказу АО «Национальное агентство по технологическому развитию» инновационного гранта «Новая технология прогнозирования и поиска скрытых золоторудных и редкометальных месторождений на основе рудно-петрологических и минералого-геохимических критериев (Восточный Казахстан)» (№403, руководитель Дьячков Б.А.). А также были использованы обширные литературные и фондовые материалы таких ученых как Петровская Н.В., Таусон В.Л., Булах А.Г., Нарсеев В.А., Юшкин Н.П., Асхабов А.М., Конеев Р.И., Рафаилович М.С., Марченко Л. Г., Байбатша А.Б., Дюсембаева К. Ш. и многих других, в том числе и зарубежных авторов, которые приведены в списке использованных источников.

Автором в 2013 году была пройдена зарубежная научная стажировка в лаборатории Лондонского Музея Естественной Истории (Natural History Museum), имеющая большое значение в выполнении аналитических исследований на современном электронно микроскопическом оборудовании.

Объектами исследований являлись золото-сульфидные руды Риддер-Сокольного, Суздальского и Бакырчикского месторождений. Методические приемы исследования: геологические, аналитические и экспериментальные работы.

Защищаемые положения.

1 На основе теоретических и экспериментальных исследований обосновывается сложный процесс генерации золота в рудах золото-сульфидных месторождений начиная от рассеянного (атомарного) распределения золота в рудообразующих минералах, затем ультрадисперсного (нано и микроиндивидов) до образования более крупных частиц свободного самородного золота (более 0,1 мм).

2 Рассеянное золото наряду с другими размерностями наиболее ярко проявлено в золото-мышьяково-углеродистой формации и локализуется в дефектах кристаллической структуры арсенопирита и мышьяковистого пирита. Ультрадисперсное золото более характерно для золото-сульфидно-кварцевой и золото - медно - полиметаллической формации приуроченное к межзерновому пространству, а свободное самородное фиксируется во всех рудноформационных типах в различной концентрации.

3 При термальном воздействии наблюдается самоочистка сульфидных минералов от рассеянного золота (300-500°C) путем отгона его в периферические части зерен (нанозолото) и межзерновое пространство (микрозолото) (550-800°C), где формируются ультрадисперсные индивиды.

Апробация работы. Результаты исследований и основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы современной геологии и минерагении Казахстана», проводимой в рамках ежегодной конференции «Сатпаевские чтения», Алматы, ИГН, 16 -17 апреля 2012г.; Международной научно-практической конференции 80-летию Куленова А. С., «XXI век: Инновационные технологии в металлургии. Проблемы. Перспективы», Усть-Каменогорск, ВКГТУ им.Д. Серикбаева, 18 апреля 2012г.; Международном форуме «Первые Назарбаевские чтения «Новый Казахстан в новом мире», Астана, Назарбаев Университет, 29 ноября 2012г.; на зарубежной Международной 36-ой ежегодной зимней конференции «Mineral Deposits Studies Group», University of Leicester (Великобритания), 3-4 января 2013г.; на десятой Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Алматы, КазНУ им. аль-Фараби, 5-7 июня 2013 г.; на шестой Международной конференции и выставке «Геонауки — инвестиции в будущее», Санкт-Петербург (Россия), «EAGE» - Европейская Ассоциация Геоученых и Инженеров, 7-10 апреля 2014г.; Международной научно-практической конференции «Зеленая экономика – будущее человечества» в рамках подготовки к «EXPO – 2017», Усть-Каменогорск, ВКГТУ им. Д. Серикбаева, 24-25 мая 2014г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 21 работа, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ККСОН МОН РК (Известия НАН РК (*серия геологии и технических наук*), Геология и охрана недр, Вестник ВКГТУ); 1-статья в журнале «Eurasian Mining», входящем в базу Scopus; 1-статья в журнале «Open Journal of Geology», входящем в ISI Web of Knowledge; 1-тезисы доклада в журнале «Applied Earth Science», входящем в Thomson Reuters; 1 – статья в журнале «Фундаментальные проблемы современного материаловедения», рекомендованного ВАК Минобрнауки РФ; 13 - в материалах международных научных конференций дальнего и ближнего зарубежья.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы (142

наименований). Общий объем работы составляет 164 страницы, в том числе 92 рисунка и 9 таблиц.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность за практическую и моральную помощь при выполнении и оформлении диссертационной работы:

– научным консультантам: Гавриленко О.Д. (Казахстан), Raimar Seltmann и Долгополовой А. (Великобритания);

– работникам кафедры «Геология и горное дело» ВКГТУ им. Д. Серикбаева и непосредственно профессору, академику НАН РК Дьячкову Б.А. и зав. кафедрой Мизерной М.А.;

– Бекеновой Г.К. доктору геолого-минералогических наук, член-корр. НАЕН РК, руководителю сектора минералогии Института геологических наук им. К.И. Сатпаева;

– Байбатше А. Б доктору геолого-минералогических наук, профессору и

– Дюсембаевой К. Ш. кандидату геолого-минералогических наук, доценту кафедры «Геологическая съемка, поиск и разведка месторождений полезных ископаемых», КазНТУ им. К.И. Сатпаева;

– доктору физико-математических наук, профессору кафедры естествознания и системного анализа Алтайского государственного технического университета им. И.И.Ползунова Демьянову Б.Ф. за помощь в исследованиях дефектных структур золотоносного пирита и арсенопирита;

– а также Конееву Р. И. доктору геолого-минералогических наук, зав. кафедрой минералогии и геохимии, лаборатории «Микро-и наноминералогия природных и техногенных процессов» геологического факультета университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека.

Автор благодарен составу лаборатории инженерного профиля «IPGETAC» (ВКГТУ им. Д. Серикбаева) и лаборатории Лондонского Музея Естествознания (Natural History Museum) за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований:

– Мисевре С.Я. и Джес А. (ПЭМ); Гречаник А., Садибекову А. и Русаковой А. (РЭМ), Полежаеву С. (ICP MS); Кобланбекову Б. (рентгеновский дифрактометр);

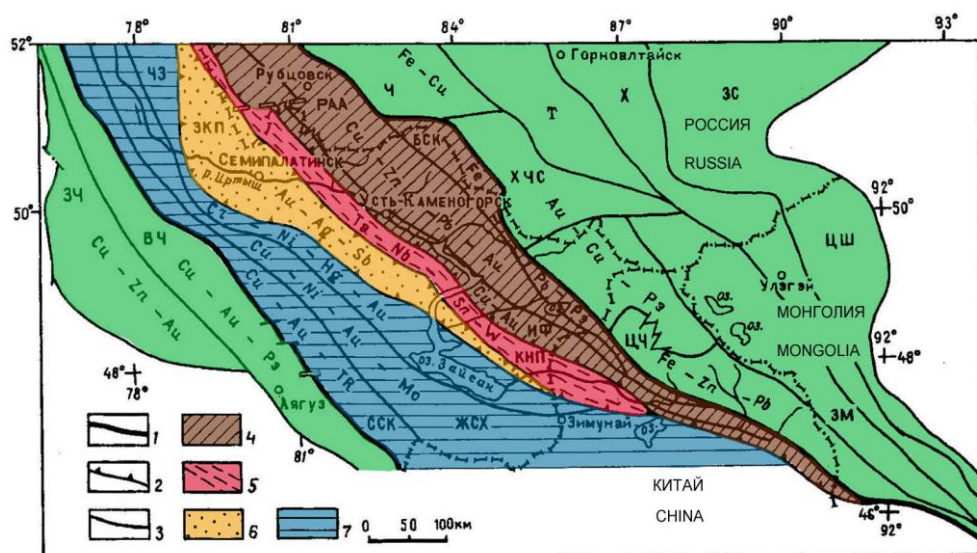
– Anton Kearsley (SEM) и John Spratt (electron microprobe Cameca SX100).

1 ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОЛОГИИ И МЕТАЛЛОГЕНИИ РУДНОАЛТАЙСКОГО И ЗАПАДНО-КАЛБИНСКОГО ПОЯСОВ

По геотектоническому районированию геоструктура Большого Алтая (БА), входит в состав Казахстано-Охотского или Центрально-Азиатского подвижного пояса. В его пределах рассматриваемая территория расположена на северо-западном фланге Алтае-Алашаньской мобильной зоны дугообразной формы, которая огибает с юга Сибирскую платформу и прослеживается в Китай и Южную Монголию. Территория БА охватывает геологические структуры Рудного Алтая, Калба-Нарыма, Западной Калбы, Жарма-Саура и прилегающие районы России и Китая (рисунок 1). Границами являются северо-западные глубинные разломы: на северо-востоке Локтевско-Караиртышский глубинный разлом отделяет структуру БА от Горного и Китайского Алтая, на юго-западе по Чингиз-Саурскому разлому она граничит с Чингиз-Тарбагатайским поясом. Общая протяженность геологических структур более 1000 км при средней ширине 300 км [1].

По металлогеническому районированию внутри Большого Алтая выделяются четыре рудных пояса (рисунок 1):

- 1) Рудноалтайский медно-полиметаллический (Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Au, Ag и др.)
 - 2) Калба-Нарымский редкометалльный (Ta, Nb, Be, Li, Cs, Sn, W).
 - 3) Западно-Калбинский золоторудный (Au, Ag, As, Sb).
 - 4) Жарма-Саурский многометалльный (Cr, Ni, Co, Cu, Au, Hg, Mo, W, TR)
- [2].



1 – границы Большого Алтая, 2 – рудных поясов и 3 – металлогенических зон; 4 – Рудноалтайский, 5 – Калба-Нарымский, 6 – Западно-Калбинский и 7 – Жарма-Саурский рудные пояса.

Рисунок 1- Металлогеническое районирование Большого Алтая (по Дьячкову Б.А.)

Золото распространено во всех выделенных структурах, однако пояса, в которых находятся крупные промышленные месторождения золота - Рудноалтайский (РА) и Западно-Калбинский (ЗК). Поэтому исследовались руды одних из крупных месторождений выделенных регионов: Риддер-Сокольное (РА), Суздальское и Бакырчик (ЗК).

1.1 Рудноалтайский медно-полиметаллический пояс

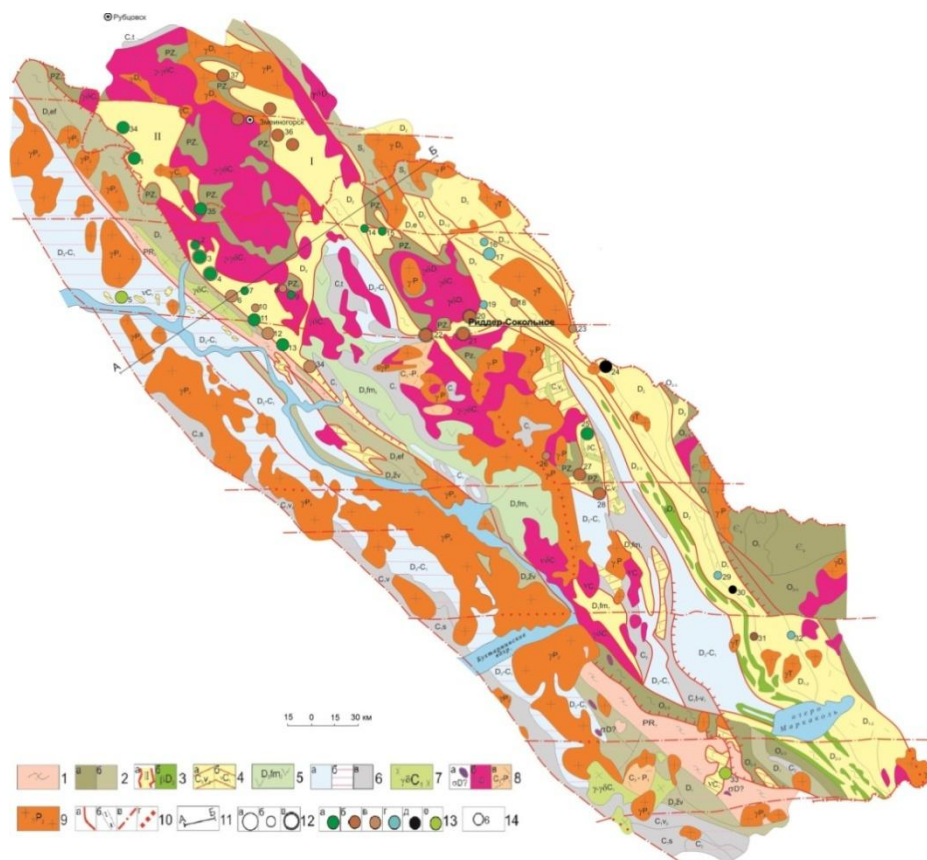
На казахстанской территории подразделяется на три металлогенические зоны: соответственно Рудноалтайскую (в центре пояса), Белоубинско-Сарымсактинскую (на границе с Горным Алтаем) и Иртышскую (на юго-западе) (рисунок 2). Промышленное медноколчеданное и колчеданно-полиметаллическое оруденение концентрируется в стержневой Рудноалтайской зоне. Для нее характерны повышенная фемичность разреза ЗК, высокая магмонасыщенность и плотность оруденения. Размещение оруденения здесь четко коррелируется с приподнятостью верхней мантии, metabазальтового слоя, блоков протерозойского и каледонского фундамента [3].

Конкретные условия формирования крупных месторождений определяются длительностью тектоно-магматических процессов (D_1 - D_3 fm₁) при активном мантийно-коровом взаимодействии в глубинной подвижной зоне, антидромной направленностью вулканизма в промежуточных очагах магматизма, геохимической специализацией активизированной астенотомантии, земной коры и другими факторами [3,4].

Проблемы генезиса Рудного Алтая широко обсуждались сторонниками интрузивной и вулканогенной гипотез [5]. В настоящее время доминируют представления о вулканогенной природе колчеданно-полиметаллических руд (Fe, Cu, Mn, Pb, Zn, Au и др.), генетически связанных с группой девонских базальт-андезит-риолитовых формаций (D_1 - D_3).

Рудноалтайский пояс объединяет промышленные месторождения, сформированные в борту континентальной окраины Горного Алтая в рифтогенной и островодужной обстановках (D_1 e- D_3 fm₁). Месторождения характеризуются богатыми комплексными рудами (Cu, Pb, Zn, Au, Ag, Pt и др.), генетически связанными с группой базальт-андезит-риолитовых формаций, дифференцированных и контрастного ряда. Устанавливается концентрация оруденения на нескольких рудоносных стратосуровнях: эмсском, эмс-эйфельском, эйфель-живетском, живетском и фран-фаменском (таблица 1). Модель рудообразования отражает генетическую связь медно-полиметаллических месторождений с девонским вулканизмом, многостадийность рудного процесса и многоэтажность распределения оруденения в рудных зонах, рудных узлах и полях (с вертикальным размахом руд до 1000-1500 м).

Наиболее рудоносными являются вулканогенно-рудные центры кольцевого строения, вулканокупола, синвулканические разломы, узлы пересечения дизъюнктивов разных направлений, горизонты углисто-глинистых и известковистых сланцев и другие [7-11].



1 – микроблоки пород нижнего и среднего протерозоя (гранулиты, амфиболиты, кристаллические сланцы, гнейсы); 2-9 – геодинамические комплексы: 2 – пассивной окраины Алтайско-Монгольского континента: основания (ϵ_3 , O_1 , O_{2-3} , PZ_1) – а, чехольных образований (S_2 , D_1 , D_{2ef} , D_{2gv}) – б, 3 – главных рифтовых зон (I – Северо-Восточной, II – Юго-Западной), включающие базальт-риолитовую формацию (D_{1e} , D_1 , D_{1-2} , D_2 , D_{2-3} , D_{3fm_1}) – а, габбро-диабазовую (βD_3) – б, 4 – вторичных тыловых рифтов: андезит-лейкобазальтовый (C_1v_2) – а, габбро-диабазовый (vC_1) – б, 5 – островодужный дацит-андезитовый (D_{3fm_2}), 6 – морских бассейнов преддуговых, задуговых (D_3-C_1) – а, в том числе формировавшихся на континентальных плитах – б, тыловых без расчленения (C_1 , C_{1t} , C_{1t-v_1} , C_{1v} , C_{1v_2} , C_{1s} , C_2) – в, 7 – субдукционный габбро-диорит-плагиигранитовый саурский (βC_1 , $\gamma\delta C_1$, $\gamma-\gamma\delta C_1$), 8 – раннеколлизонные: тела гипербазитов ($\sigma D?$) – а, бимодальный габбро-гранодиорит-гранитовый змеиногорский (vC_3 , $\gamma\delta C_3$, γC_3) – б, дацит-андезитовый хайрузовский, риолит-дацитовый сержихинский (C_3-P_1) – в, 9 – гранитных батолитов континентальной коллизии (γD_2 , γD_3 , γP_2 , $\epsilon\gamma P$, γP) и постколлизонной релаксации (γT); 10 – наиболее крупные глубинные разломы – а, в том числе сопровождаемые зонами смятия – б, преимущественно скрытые, выявленные геофизическими методами – в, в том числе залеченные гранитами – г; 11 – профиль геофизических исследований, по которому составлены модели рудоконтролирующих зон (рис. 4, 9, 10); 12 – месторождения: крупные – а, средние и мелкие – б, в том числе отображенные в моделях – в; 13 – тип месторождений: колчеданно-медно-цинковый – а, колчеданно-полиметаллический – б, полиметаллический – в, свинцовый – г, железорудный – д, медно-пирротинный – е; 14 – номер месторождения и его наименование:

1 – Орловское (Жезкент), 2 – Камышинское, 3 – Артемьевское, 4 – Николаевское, 5 – Вавилонское, 6 – Рулихинское, 7 – Таловское, 8 – Покровское-1, 9 – Верхубинское, 10 – Чудакское, 11 – Новоберезовское, 12 – Березовское, 13 – Иртышское, 14 – Анисимов Ключ, 15 – Снегирихинское, 16 – Гусляковское, 17 – Чекмарь, 18 – Старковское, 19 – Шубинское, 20 – Риддер-Сокольное, 21 – Долинное, 22 – Тишинское, 23 – Коксинское-2, 24 – Холзунское, 25 – Малеевское, 26 – Парыгинское, 27 – Зыряновское, 28 – Греховское, 29 – Пневское, 30 – Родионов Лог, 31 – Никитинское, 32 – Южно-Алтайское, 33 – Карчигинское, 34 – Золотушинское, 35 – Крюковское, 36 – Змеиногорское, 37 – Мурзинское.

Рисунок 2 - Схема размещения месторождений Рудного Алтая [6]

Таблица 1- Рудоносные геохронологические уровни Рудноалтайского пояса (ранняя стадия) [1]

Геохронологический уровень	Геодинамическая обстановка	Структурно-металлогеническая зона	Рудоносный уровень	Возраст мл. лет	Оруденение	Месторождения
1	2	3	4	5	6	7
Эмский	Рифтогенно-островодужная	Белоубинско-Сарымсактинская	Холзунско-пневский	394-390	Fe, (Mn), Pb, Zn	Холзунское Пневское
		Рудноалтайская	Риддерский	394-390	Zn, Pb, Cu, Au, Ag	Риддер-Сокольное Ново-Лениногорское
Эмс-Эйфельский	« - »	—"–	Тишинский	394-387	Zn, Pb, Cu, Au, Ag	Тишинское
			Зыряновский	394-387	Zn, Pb, Cu, Au, Ag	Зыряновское
			Белоусовский	394-387	Cu, Zn, Pb	Белоусовское
Эйфель-живетский	« - »	Белоубинско-Сарымсактинская	Никитинский	387-380	Zn, Pb, Cu	Чекмарь Никитинское
		Рудноалтайская	Орловско-малеевский	387-380	Cu, Zn, Pb (Au, Ag)	Орловское Малеевское
Живетский	« - »	—"–	Николаевский	380-374	Cu, Zn, Pb (Au)	Артемьевское Николаевское Юбилейно-Снегирихинское
Фран-фаменский	« - »	—"–	Заводинский	374-367	Cu, Pb, Zn, Ag, Au	Заводинские-I,II Чудак
Позднее-девонско-ранне-карбоновый	« - »	Иртышская	Вавилонский	360-352	Fe, Cu, Zn, (Au, Ag, As)	Вавилонское
Визейский	Островодужная	Рудноалтайская	Мамонтовский	352-340	Au, Pb, Ag	Мамонтовское

Для колчеданно-полиметаллического оруденения отмечаются рудоносные зоны в образованиях эмского-эйфельского, живетского и франского ярусов и в вулканитах среднего состава фаменского яруса (пихтовская свита); для золоторудной минерализации - в основных вулканитах раннего карбона (ларихинская свита) и в гранитоидах змеиногорского интрузивного комплекса С₂₋₃ (Секисовская и Крестовская золоторудные площади).

Рудные объекты подразделяются на крупные, средние и мелкие месторождения и на рудопроявления. Среди колчеданно-полиметаллических показаны медные, медно-цинковые, полиметаллические, цинково-свинцовые и свинцовые месторождения. Золоторудные объекты каменноугольного возраста принадлежат к кварцевожилльной малосульфидной формации; раннедевонские железорудные - к вулканогенно-осадочной регенерированной, а редкометалльные пермские - к грейзеновой, скарновой, кварцевожилльной и грейзеновой штокверковой формациям [12, 13]. Рудноалтайский тип колчеданных месторождений по-прежнему занимает ведущее место в общих золотых ресурсах Восточного Казахстана [14].

Важнейшие рудные районы: Лениногорский (месторождения Риддер-Сокольное, Тишинское, Шубинское, Чекмарь и др.), Зыряновский (Зыряновское, Малеевское, Греховское и др.) и Прииртышский (Орловское, Николаевское, Артемьевское, Белоусовское и др.). Основные рудные зоны (Лениногорская, Тишинская, Зыряновская, Орловско-Белоусовская и др.) и медноколчеданные и колчеданно-полиметаллические месторождения размещаются в стержневой части Рудного Алтая - в Рудноалтайско-Ашалинской металлогенической зоне, ограниченной Белоубинско-Маркакульским и Иртыш-Маркакульским глубинными разломами, которые фиксируются линейными поясами габбро-диабазовых интрузий. При районировании металлогенических зон были использованы материалы научно-исследовательских работ Алтайского геолого-экологического института (Е. М. Сапаргалиев, Б. А. Дьячков, Н. В. Полянский, Г. Д. Ганженко и др., 2008 г.).

Исследуемое Риддер-Сокольное месторождение находится в *Лениногорском рудном поле*, расположенное в восточной части Рудного Алтая на стыке двух региональных структур - каледонид Алтайско-Саянской складчатой зоны и герцинид Юго-Западного Алтая (рисунок 3).

Рудное поле сложено ранне- и среднедевонскими вулканогенно-осадочными отложениями, прорванными магматическими породами различного возраста и состава. Раннедевонские породы заводской свиты развиты в северной части рудного поля, где они надвинуты на рудовмещающие отложения и представлены серицит-хлоритовыми и хлорит-карбонатными сланцами и филлитами. Рудовмещающие отложения относятся к эм-раннеживетскому возрасту и расчленены на четыре свиты (снизу вверх): лениногорскую, крюковскую, ильинскую и сокольную (рисунок 4).

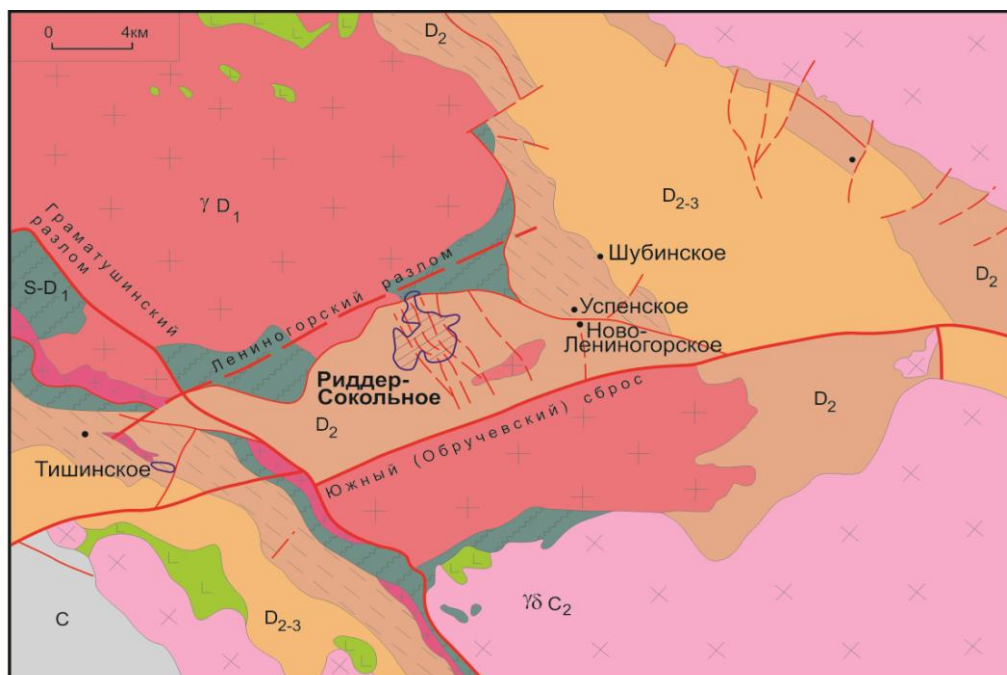


Рисунок 3 - Положение Риддер-Сокольного месторождения в основных структурах Лениногорского района (по В.В. Попову, 1967)

СИСТЕМА	ОТДЕЛ			Лениногорско-Зырянская подзона		
	ЯРУС			Свиты	Состав отложений	Мощность, м
	Верхний	Средний	Нижний			
Д Е В О Н С К А Я	Фаменский	Франский	Белобудинская			1000
	Эйфельский	Живетский	Сокольная	1		600-1600
				2		
	Эмский	Ильинская	Криковско-горская	3		50-500
						400-800
Н и ж н и й	Прак-ский	Заводская				> 1000
	Лохов-ский					

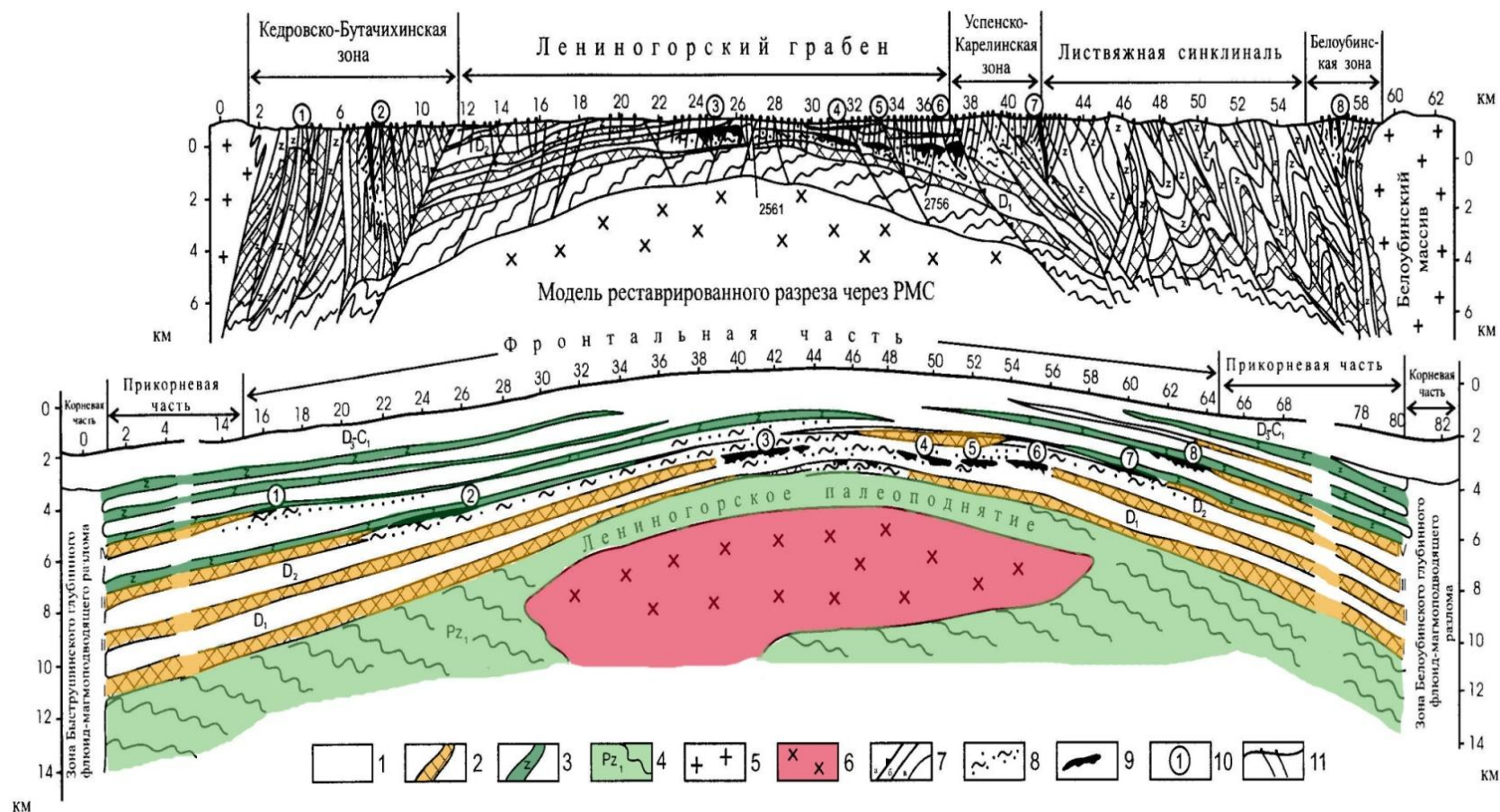
Рисунок 4- Стратиграфическая колонка Лениногорско-Зырянской подзоны [6]

В структурном отношении Лениногорское рудное поле представляет собой грабен (рисунок 5), со всех сторон ограниченный региональными разломами. С севера рудное поле оконтуривает Северный надвиг, по которому раннедевонские отложения заводской свиты и гранодиориты Синюшинского массива надвинуты на девонские породы. С юга рудное поле отделяется от структур Вышеивановского белка Ивановским разломом. С запада Лениногорское рудное тело ограничивает Кедровско-Бутачихинская, а с востока - Успенско-Кареливская зоны смятия. Эти структуры являются элементами Северо-Восточной зоны смятия Рудного Алтая [6].

В центральной части разреза расположена полого-складчатая структура ниже-среднедевонских осадочно-вулканогенных пород, среди которых обособляются четыре уровня локализации протяженных тел порфиров, осложняющиеся выше порфиритами. Характерно их общее вздымание к центру структуры, где установлены гигантские объемы гидротермалитов и промышленных руд. При этом I уровень вмещает рассеянную сульфидную минерализацию небольшого объема.

Наиболее продуктивным является II уровень, с которым пространственно связано золото-колчеданно-полиметаллическое оруденение Риддер-Сокольного, Ново-Лениногорского, Обручевского и Долинного месторождений; III и IV уровни остались фрагментарными, у них центральная часть существенно сэродирована [12].

На основании этого разреза реставрированы сформированные структуры на момент становления суб- и межпластовых порфировых тел. В центре размещается Лениногорское палеоподнятия, сменяющееся по бортам Быструшинским и Белоубинским палеопрогибами. При этом наметились четыре уровня локализации порфиров, устремленные навстречу друг другу от глубинных флюидо-магмоподводящих разломов. Область выклинивания и распальцевания порфиров II уровня характеризуется обильным проявлением гидротермалитов, рассеянной сульфидной минерализацией и локализацией на глубине 3-4 км основных рудных залежей Лениногорского рудного поля.

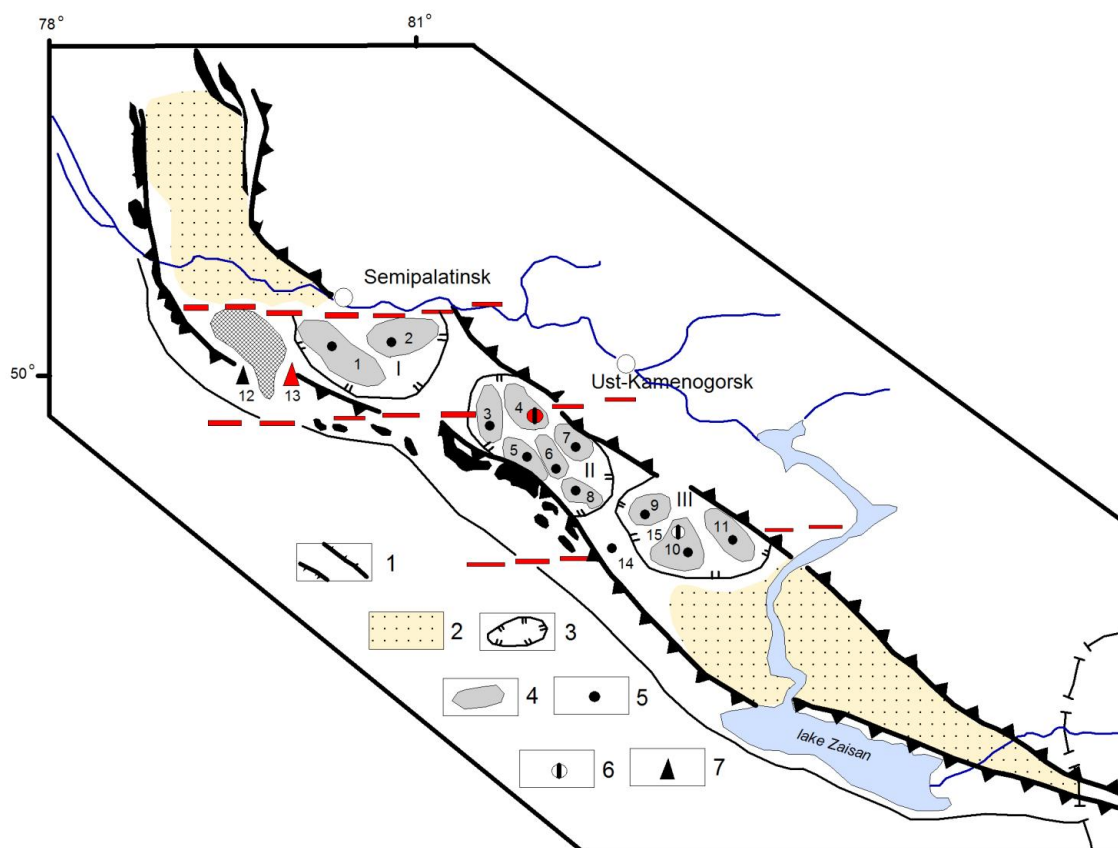


1 – вулканогенно-осадочные образования D_1 – нижнего, D_2 – среднего и D_3 – верхнего девона, D_3-C_1 – верхнего девона - нижнего карбона, C_1-C_2 – нижнего-среднего карбона; 2 – суб- и межпластовые тела порфиров; 3 – лентовидные тела порфиров; 4 – зеленосланцевые образования догерцинского основания; 5 – герцинские гранитоиды; 6 – то же, каледонские; надвиги (а), разломы крупноамплитудные (б) и малоамплитудные (в); 8 – гидротермалиты с рассеянной сульфидной минерализацией; 9 – колчеданно-полиметаллические месторождения, рудные зоны и тела, 10 – их номера [Габриэлевское - 1, Тишинское - 2, Риддер-Сокольное - 3, Долинное - 4, Обручевское - 5, Ново-Ленинградское - 6, Шубинское - 7, Старковское - 8]; 11 - скважины.

Рисунок 5 – Модель Ленинградского рудного района (по Г.П. Нахтигаль)

1.2 Западно-Калбинский золоторудный пояс

Размещается в осевой части БА, на сочленении Казахской и Горноалтайской континентальных окраин и рассматривается в составе Зайсанской сутурной зоны [15]. Пояс ограничен Теректинско-Улунгурским и Чарско-Зимунайским глубинными разломами северо-западного простирания (рисунок 6). По геолого-геофизическим данным в центре структуры выделяются протяженный терригенный прогиб (D_1-C_1), осложненный в бортах глубинными островодужными поднятиями (раннегерцинская стадия).



1-граница золоторудного пояса; 2-рыхлый четвертичный покров; 3-граница рудного района и 4-рудного узла; 5-7-рудные формации (5-золото-кварцевая, 6-золото-мышьяково-углеродистая, 7-золотосульфидно-кварцевая апокарбонатная). Рудные районы: I-Мукурский, II-Бакырчикский, III-Кулуджунский. Рудные узлы: 1-Мукурский, 2-Кедейский, 3-Эспе, 4-Бакырчикский, 5-Сарытау, 6-Казан-Чункур, 7-Канайка, 8-Жантас, 9-Сентас, 10-Джумба, 11-Кулуджун. Рудные объекты: 12-Мираж, 13-Суздальское, 14-Баладжал, 15-Байбура.

Рисунок 6 - Районирование Западно-Калбинского золоторудного пояса (по Дьячкову Б.А.)

Средняя стадия (C_1-C_3) ознаменовалась резкой сменой геодинамического режима (преобладающее сжатие), закрытием Иртыш-Зайсанского палеобассейна, проявлением главных фаз складчатости и надвигов, коллизией геологических структур, образованием в наложенных прогибах и мульдах молассовых формаций и внедрением приразломных малых интрузий и даек кунушского комплекса (C_3).

Ведущая рудоконтролирующая роль принадлежит системе диагональных глубинных разломов (запад-северо-западного простираения), фиксируемых зонами брекчирования, смятия и минерализации, а также цепочками золотоносных малых интрузий и даек плагиогранит-гранодиоритового состава (С₃). Рудовмещающими являются карбонатно-терригенные и черносланцевые формации повышенной карбонатности и углеродистости, подверженные гидротермально-метасоматическим изменениям в разломах и на контактах гранитоидных интрузий [12, 13]. Устанавливается приуроченность золоторудных объектов к определенным геохронологическим уровням от D₃-C₁V₂₋₃ до C₂-C₃ (таблица 2, рисунок 7).

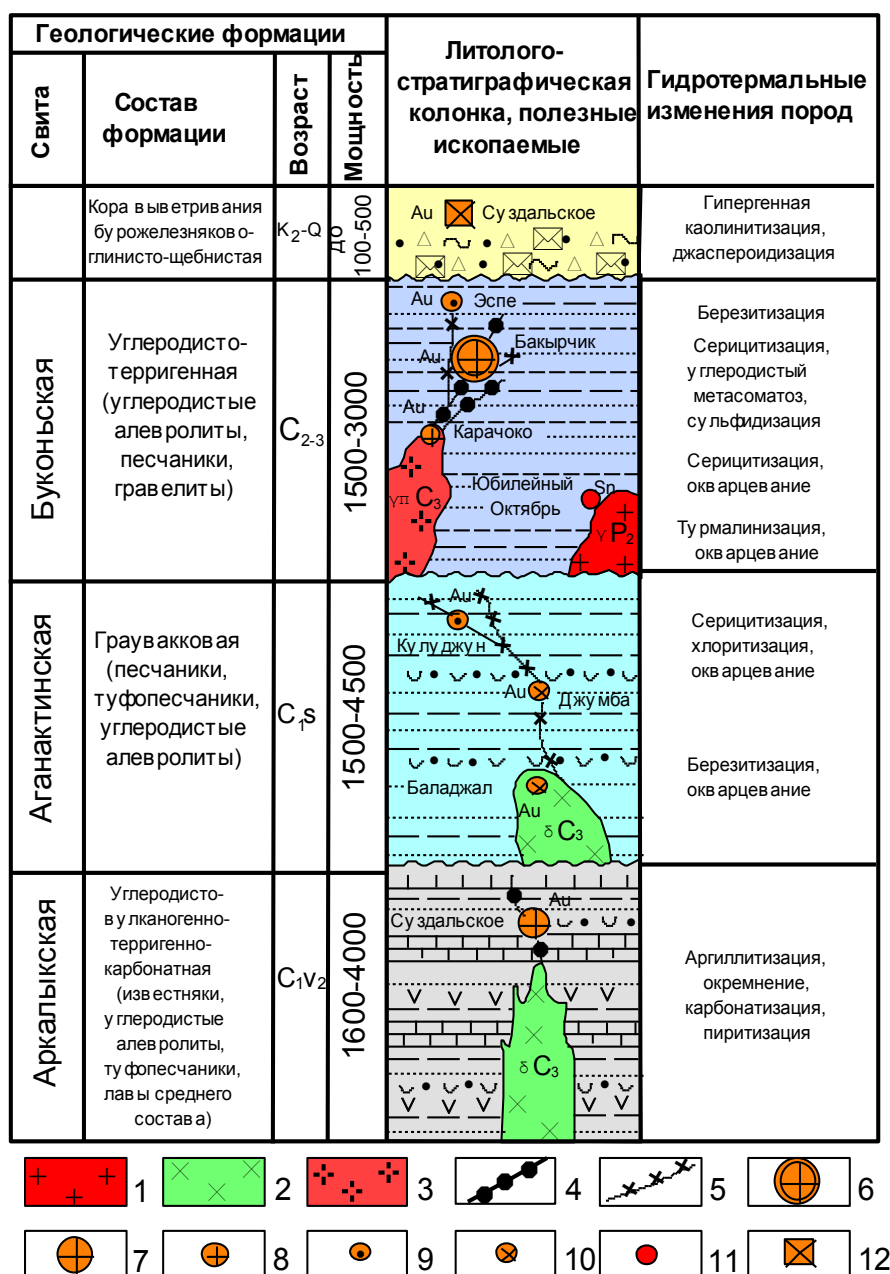
Таблица 2- Временная последовательность оруденения Западно-Калбинского пояса (Дьячков Б.А., 2011)

Эпоха, век	Рудоносный уровень	Возраст, млн.л	Оруденение	Месторождения
D ₃ -C ₁ V ₂₋₃	Карабайский Суздальский	365-335	Au	Суздальское
C ₁ s	Кулуджунский	320?	Au, Ag, Sb	Кулуджун
C ₂ -C ₃	Бакырчикский	300-290	Au, As, Sb	Бакырчик
P ₂	Дельбегетейский	260?	Sn (Be, W, Li, Ta)	Дельбегетейская группа
P ₂	Буранский	260-240?	Ti (Zr)	Караоткель

Отличительными особенностями пояса и заполняющих ЗК прогиб углеродисто-терригенных формаций являются:

1) состав и строение допалеозойского фундамента, представленного меланократовым, местами сиалитизированным комплексом метапород коры океанического типа, в отличие от смежных Калба-Нарымского, Рудно-Алтайского и Жарма-Саурского геоблоков герцинид, развивавшихся на складчатом сиалическом основании (Любецкий, 1991; Бекжанов, 1997; Беспаяев, Антоненко и др., 1997);

2) офиолитовый, преимущественно спилит-диабазовый и яшмо-базальт-известняково-кремнистопелитолитовый состав подстилающих формаций O₂-D₃fm₁, «истощенных» драгоценным металлом (0,86-3,77 мг/т) в 1,5-3 раза по сравнению с кларковыми его концентрациями в вышележащих рудовмещающих углеродистых свитах (Мысник, 1999);



1-5 - магматические формации и субформации коллизионного этапа: 1 - лейкогранитовая (дельбегетейский комплекс, P₂), 2 - габбро-диорит-гранодиорит-гранодиоритовая (кунушский комплекс, C₃), 3 - малых интрузивной плагитогранитов (кунушский комплекс, C₃), 4 - даек пестрого и 5 - средне-основного состава (кунушский комплекс и его аналоги, C₃); геолого-промышленные типы оруденения: 6-8 - золото-сульфидный прожилково-вкрапленный: 6 - гигантское месторождение Бакырчик, 7 - крупное месторождение Суздальское. 8 - мелкое месторождение Карачоко; 9 - золото-сульфидно-кварцевый жильный (Кулуджун, Эспе); 10 - золото-сульфидно-кварцевый штокверковый (Джумба, Баладжал); 11 - оловянный грейзеново-кварцевый штокверковый (Юбилейный Октябрь); 12 - золотоносные коры выветривания (Суздальское).

Рисунок 7 - Западно-Калбинская металлогеническая зона. Литолого-стратиграфическая колонка с металлогенической нагрузкой.
(по М. С. Рафаиловичу, Б. А. Дьячкову)

3) двух- или трехъярусный разрез рудоносных толщ $C_{1V2-3}-C_{1S}$ и C_{2-3} , разделенных структурными несогласиями и перерывами осадконакопления, обеспечивавшими перманентное повышение фоновой золотоносности рудных стратоемностей по мере развития седиментогенеза от ранних к поздним этапам;

4) наличие, непосредственно, под углеродисто-терригенными толщами своеобразного золотоматеринского базиса (подложки) вулканогенно-терригенных отложений с огромным числом золото-сульфидных проявлений и непромышленных месторождений золота и ртути, с аномальными концентрациями As, Ag, Ni, Co, Cr, Ba в зонах окварцевания, анкерит-сульфидного замещения, пропилитизации и лиственитизации боковых пород (Бригадное, Свистун, Мариновское и др.), участвовавших в генерировании флюидных систем позднего карбона; в альпийский цикл с их разрушением связано до 60% современных россыпей золота Калбы (Мысник, 1999);

5) ограниченно развитый магматизм латитового ряда позднеколлизийной подстадии (бижанский, кунушский габброидные и плагиогранит-гранодиоритовые комплексы C_{2-3}) в виде отдельных массивов и дайковых поясов в центрах теллурических потоков и термоаномальных зон, подчиненных Западно-Калбинскому, Акжал-Бок-Зайсанскому и другим разломам глубинного заложения.

Наиболее продуктивные массивы гранитоидов локализованы среди пород указанной выше золотоматеринской формации в крупных конседиментационных депрессиях с осадочным чехлом мощностью до 8-9 км на фоне 5-6 км соседних участков.

Такие палеодепрессии, будучи мобильными структурами, в раннем и среднем карбоне характеризовались самыми высокими темпами седиментогенеза – 180-225 м/млн.лет по сравнению с 70-105 м/млн.лет в других частях прогиба. Здесь сосредоточены главные золоторудные узлы и жильные поля – Бақырчик, Казаншункур, Джумба, Кулуджун.

К ведущим геолого-промышленным типам оруденения относятся золото-мышьяково-углеродистый (бақырчинский), золотосульфидно-кварцевый апокарбонатный (суздальский) и золотокварцевый (кулуджунский) [13].

2 ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕНЕЗИС МЕСТОРОЖДЕНИЙ

2.1 Золото – медно – полиметаллический тип оруденения

2.1.1 Геологическое строение Риддер-Сокольного месторождения

Риддер-Сокольное месторождение находится в пределах Лениногорского рудного поля, представляющего собой грабен-синклиналь, расположенную в осевой части основной структуры района - Синюшинского антиклинория вкрест его генерального простирания. Девонские вулканогенно-осадочные образования находятся в относительно спокойном пологом залегании и граничат с крутопадающими смежными структурами Северо-Восточной зоны смятия: на востоке - с Успенско-Карелинской зоной по Босяковскому взбросу, на западе - с Кедровско-Бутачихинской зоной по Бутачихинскому разлому. С севера и юга блок рудного поля ограничен двумя крупными нарушениями: Северным надвигом и Обручевским (Ивановским) взбросом. В структурном плане Риддер-Сокольное месторождение располагается в пределах основной пликативной единицы северного фланга рудного поля - Северной антиклинали, в ее западной части (т.н. Риддерской брахиантиклинали). Последняя в свою очередь осложнена целым рядом более мелких брахиформных поднятий, к которым приурочены отдельные рудные линзы и залежи [1-13].

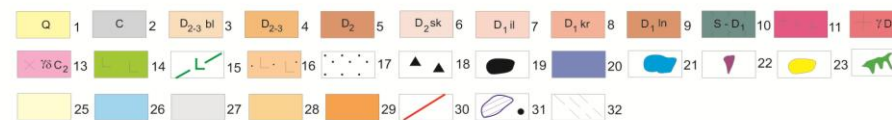
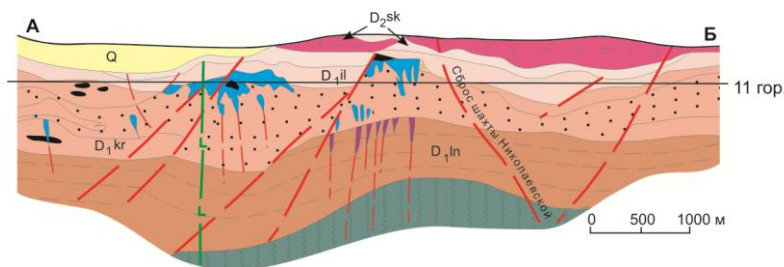
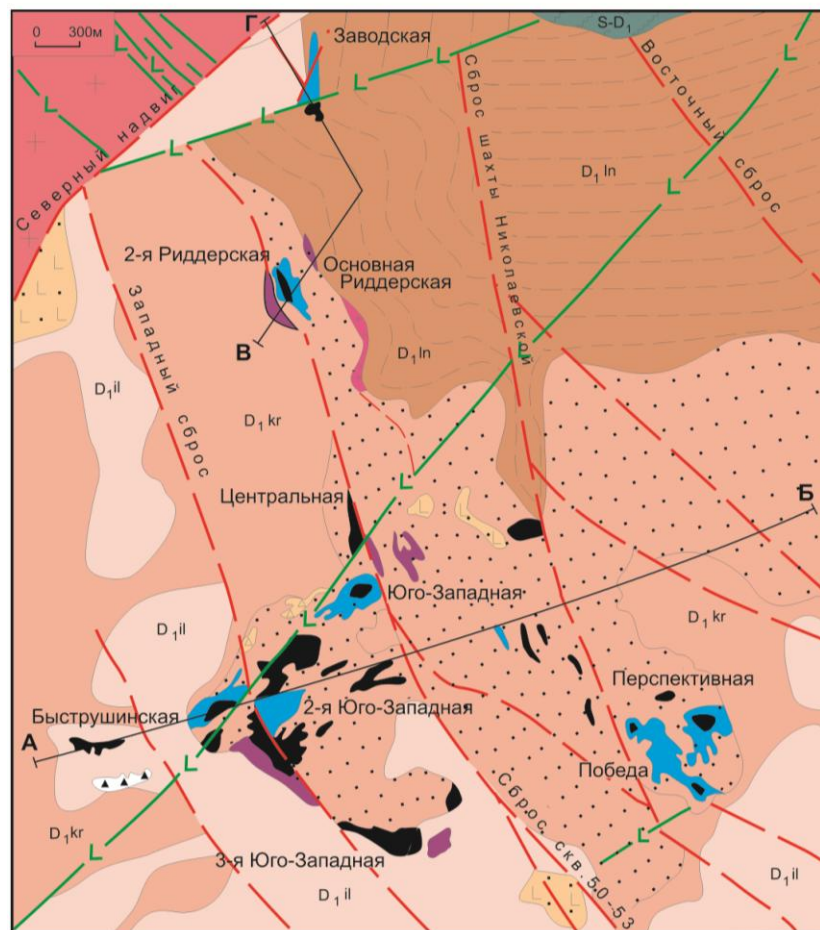
В геологическом строении Риддер-Сокольного месторождения участвуют метаморфические сланцы нижнего палеозоя, вулканогенно-осадочные породы нижнего - среднего девона и четвертичные отложения (рисунок 8).

Метаморфические сланцы нижнего палеозоя ($O_{2+3}?$) залегают в основании разреза и развиты по известковистым и туфогенным песчаникам, алевролитам, филлитам и сопоставляется с ханхаринской свитой Горного Алтая.

Сланцы имеют переменный кварц – эпидот – серицит – карбонат – хлоритовый состав, серо-зеленую окраску различных оттенков и слоисто – полосчато -плйчатую текстуру за счет чередования слоев различного состава. Характерной особенностью является наличие тонких (от 1-5 мм до 3-5 см) кварцевых и кварц-карбонатных прожилков различных направлений. Отмечено увеличение степени метаморфизма с глубиной.

Отложения среднего девона расчленяются на лениногорскую, крюковскую, ильинскую и сокольную свиты [1-13].

Лениногорская свита ($D_1 In$) залегает несогласно на метаморфической толще и подразделяется на две подсвиты: нижнюю - эффузивно-пирокластическую, и верхнюю - вулканогенно - осадочную. Нижняя подсвита представлена лавами и лавобрекчиями липаритовых порфиров, их туфами с линзами туфопесчаников, песчаников, туфогравелитов и других пород и имеет мощность около 200 м. Нижняя часть лениногорской свиты



1-четвертичные отложения; 2 – вулканогенно-осадочные отложения карбона, 3 – флишеидные образования, 3,4 – флишеидные отложения среднего- верхнего девона (белюбинская и ишпуновская свиты), 5 – вулканогенно-осадочные отложения среднего девона, 6 – сокольная свита – известковистые алевропелиты, аргиллиты, 7 – ильинская свита – туфолавы и лавы кварцевых фельзит-порфиров, 8 – крюковская свита – алевролиты, алевролиты с прослоями вулканитов, 9 – лениногорская свита – лавы, туфолавы фельзит-порфиров, агломератовые туфы, 10 – метаморфические сланцы нижнего палеозоя (силур-нижний девон), 11 – риолиты субвулканические, 12 – граниты синюшинского комплекса, 13-14 – змеиногорский комплекс: 13 – гранодиориты, 14 – интрузии основного состава, 15 – дайки порфиров, 16 – субвулканические тела основного состава; 17 – гидротермально-измененные породы; 18 – эксплозивные брекчии; 19-24 – руды: 19 – сплошные полиметаллические, 20 – прожилково-вкрапленные полиметаллические, 21 – прожилковые свинцово-цинковые, 22 – слоистые полиметаллические, 23 – жильные золото-кварц-сульфидные, 24 – жильно-штокерковые медно-цинковые; 25 – микрокварциты с непромышленной минерализацией; 26 – микрокварциты; 27 – глинистые сланцы; 28 – кварц-серицитовые породы, 29 – кварц-баритовая порода, 30 – разрывные нарушения, 31 – границы рудных зон месторождений, 32 – зоны расщелачивания.

Рисунок 8-Геологический план и разрез Риддер-Сокольского месторождения (11 горизонт)
(О.А. Ковриго, Х.А. Беспаев, 1995)

вскрыта горными выработками на 14,15,16 и 18 горизонтах в северной части месторождения - на залежах Заводская, Новая, Риддерская, шахтами Новая и Скиповая. В отдельных участках отмечается сложное чередование и переходы макроскопически различных массивных, мелко - и крупнообломочных (до глыбовых), пятнистых, полосчато-флюидалных разностей. На коротких расстояниях наблюдаются изменения мощностей, изгибов слойков, неравномерная серицитизация. В целом же преобладают туфы кварцевых порфиров[1-13].

Верхняя часть лениногорской свиты представлена в основном грубообломочными породами, названными еще Н.Н. Куреком (1940г) агломератовыми туфами и туффитами, с подчиненным количеством прослоев осадочных пород: глинистых, кремнистых, алевролитов, песчаников. Мощность ее изменяется от 50 до 300-400м. В составе обломков преобладают светлоокрашенные разности эффузивно-пирокластических пород нижней подсвиты, метаморфических сланцев, кремнистых алевропелитов, серицитизированных пород. Размер обломков колеблется от нескольких мм до 20-30 см и более. Форма обломков разная: остроугольная, угловатая, грубоокругленная, изометричная или удлиненная; распределение их в массе цемента беспорядочное.

Цементирующая масса имеет различное строение: от фельзитовидного, кремнистого, кремнисто-глинистого, песчанистого серого цвета с различной степенью серицитизации до глинистого, углисто-глинистого темно-серого, иногда почти черного цвета. Соотношения между обломочной фракцией и терригенным цементом различны: от 60-70% до 20-30% и почти до полного исчезновения обломков (большая часть толщи в практике документации считается агломератовыми туффитами, для которых обычно описывается размер обломков и состав цемента).

Б.Л. Чепрасовым (1966г) на участке флексурного перегиба отмечены постепенные переходы к «безобломочным» разностям туффитов и некоторая условность границ в таких случаях с алевропелитовыми породами крюковской свиты. Обычно же контакт между неслоистыми пестроцветными обломочными туфами или туффитами и алевропелитами серого цвета очень четкий, иногда несет следы тектонических подвижек[1-13].

Крюковская свита (D_1 Kr) сложена кремнистыми и известковистыми алевролитами, песчаниками, алевропесчаниками с прослоями метасоматитов серицит-хлорит-доломит-кварцевого состава, разнообломочных вулканомиктовых гравелитов. Породы подвергнуты метаморфическим изменениям – окварцеванию, серицитизации, доломитизации, содержат неравномерно распределенную вкрапленную, гнездовую, прожилково - жильную сульфидную и золото-кварцевую минерализацию. Общая мощность отложений свиты составляет свыше 300 – 350 м.

Крюковская свита подразделяется на три пачки: нижнюю, среднюю и верхнюю.

Нижняя пачка сложена в основном кремнистыми, иногда углисто-глинистыми, слоистыми алевролитами темно-серого цвета, с прослоями

алевропесчаников, туфопесчаников, гравелитистых песчаников и вулканомиктовых гравелитов, а также окремненными серицитизированными алевропелитами[1-13].

Гравелиты слагают невыдержанные по мощности пласты, количество и мощность которых возрастают в северо-восточном направлении, где наблюдается резкое воздымание их от уровня 16-17 горизонтов до 13-14 горизонта. В юго-западном направлении пласты их погружаются под углами 10-15°, расщепляются на ряд мелких маломощных прослоев, фациально замещающихся песчаниками и алевропесчаниками, и к юго-западу от сброса скважин 50-53 не прослеживаются. Обломочная фракция гравелитов имеет размеры от первых мм до нескольких десятков см, состоит из продуктов разрушения нижележащих образований ленинградской свиты, сцементированных кремнисто-глинистым и углисто-глинистым цементом. Обломки составляют от 10-30 до 70 % объема породы, характеризуются преимущественно угловатой формой. Сортировки обломочного материала не наблюдается. Среди обломков отмечаются красноцветные, вишнево-красные гематитизированные разности пород – кварцитов, окварцованных пород неясного генезиса, хлоритизированных пород, обломков фауны хорошей сохранности[1-13].

Алевролиты характеризуются повышенной до интенсивной кремнистостью, развитием густой микротрещиноватости, зонк смятия, слабым сохранением реликтов слоистости.

Мощности прослоев кремнистых алевролитов составляют от 10-15 до 50 м, туфопесчаников, туфогравелитов от нескольких метров до 50-70 м.

В пределах этой пачки неравномерно развито прожилково – гнездово – вкрапленное и жильное оруденение, представленное мелкозернистым пиритом, гнездами халькопирита, сфалерита (клеюфана, значительно реже марматита), мелко-среднезернистого галенита, образующее вместе с жильным кварцем и карбонатом прожилки мощностью 1,5-10 мм, выполняющие микротрещины и зонки дробления и брекчирования. Мощность нижней пачки более 170 метров.

Средняя пачка сложена в основном кремнистыми, углистыми и неравномерно доломитизированными алевролитами, образующими пласты мощностью от 20 до 40-60 метров, иногда фациально переходящие в кварциты и микрокварциты (в участках проявления процессов мощного выщелачивания, в основном под рудной залежью). Алевролиты чередуются с пачками и горизонтами гидротермально - метасоматических доломит – серицит – хлорит - кварцевых и серицито - кварцевых пород брекчиевидного строения, пятнистой и полосчато - брекчиевидной текстур, переменной мощности – от 7-10 метров до 30-50 метров.

Серицито-кварцевые и хлорит–серицит–доломит-кварцевые породы сложены обломковидными прихотливыми по форме (хлопьевидными, рваными) включениями мелкочешуйчатых слюдистых минералов – серицита и хлорита в светло-зеленовато-сером кремнистом цементе, или, наоборот, обломками кремнистыми пород, сцементированных агрегатом серицита, хлорита, доломита[1-13].

Слои хлорит-серицит-кварцевых пород залегают согласно с вмещающими их кремнисто-глинистыми алевропелитами без каких-либо контактных изменений последних.

Кремнистые алевропелиты в большинстве случаев имеют серый до темно-серого цвет, слоистую текстуру, углисто-глинисто-кремнистый и известково-углисто-глинистый состав.

Верхняя часть средней пачки представлена горизонтом кварц-доломит-серицитовых пород мощностью 5-15 метров, представляющих продукт метасоматического замещения алевролитов и характеризующихся невыдержанностью состава – от перемятых, брекчированных кварцитов и окварцованных алевролитов до серицито-доломитовых и доломитовых пород.

Для пород этого горизонта характерно насыщение густой вкрапленностью пирита, разрозненными гнездами сфалерита и единичными вкраплениями галенита. Среди пород этой пачки отмечаются прослои агломератовых туфов мощностью до 1 м.

Разрез крюковской свиты завершает верхняя пачка, которая включает в себя известково-углисто - глинистые, углисто-кремнисто-глинистые алевролиты от пепельно-серого, серого, темно-серого до черного цвета с единичными маломощными прослоями и линзами песчаников и агломератовых туфов.

Пачка образует довольно выдержанный, уверенно диагностируемый и прослеживаемый горизонт мощностью от нескольких метров до 50-80 м. Для алевролитов этой пачки характерно наличие многочисленных штрихоподобных включений и прослоек мощностью 1-10 см углистого материала, а также реликтов фауны криноидей слабой сохранности.

Вблизи контакта с вышележающим пластообразным телом диабазовых порфиринов алевролиты ороговикованы, осветлены, в них проявлены смятие, брекчирование с залечиванием кварц-кальцитовым жильным материалом.

Среди пород этого горизонта выделяются участки мощностью 5-7 м с контрастно выраженным окварцеванием до кварцитов, иногда подвергнутыми брекчированию с развитием хлоритизации и кварц-карбонатных жильных образований. Иногда окварцованные участки сменяются разностями пеперитоподобного строения. В них по скв. 1840 (инт. 346-353 м), 1841 (351-352 м) отмечено повышенное содержание золота от 0,9 – 3,0 г/т до 10 – 76 г/т как в ассоциации с галенитом и сфалеритом, так и без них. Повышенные концентрации золота (0,6 – 1,2 г/т) в подобной же позиции отмечены также по скв. 1838, 1839, расположенным к юго-западу от сброса скв. 50 – 53, по скв. 1977 (371 – 373 м) в профиле XVI.

Среди алевролитов иногда отмечаются маломощные прослои мелко-, среднезернистых песчаников и гравелитов мощностью 10 – 25 см, иногда тонко-ритмично-слоистых [1-13].

Доломитизация проявлена неравномерно от точечной в основной массе пород до сплошных участков и разно ориентированных струевидных образований мощностью 0,5 – 1,5 см. Она сопровождается тонкозернистой пиритизацией в виде линзовидных пятен, желваков, до густо

пиритизированных слойков мощностью 0,5 – 1,0 см.

В верхних частях разреза крюковской свиты установлены образования типа эруптивных (эксплозивных) брекчий дайкообразной, силлоподобной, медузообразной формы. Размеры от первых метров до десятков метров в поперечнике. Тела этих брекчий пространственно тяготеют к области проявления тектонических структур сброса скв. 50 – 53 и располагаются в 10 – 50 м от него в опущенном блоке. Состав обломочного материала брекчий разнообразный: обломки остроугольной, сглаженно - угловатой, полуокатанной формы размером от нескольких мм до 4 – 10, реже 30 – 40 см (иногда до 1 м) сложены светло-серыми кварцитами, липаритовыми порфирами, серицит-хлорит- кварцевыми метасоматитами, жильным кварцем, серицит-глинистыми сланцами, алевропелитами, реже агломератовыми туфами, гранодиоритами и известняками. Отмечаются обломки, содержащие вкрапленность и гнезда сфалерита, галенита, халькопирита.

Количество обломочного материала колеблется от 50 до 70 %, цемент брекчий представлен серицит – хлорит - кварцевым агрегатом.

Эксплозивные брекчии были ранее отмечены и на других залежах Риддер - Сокольного месторождения (2 и 3 Юго - Западные, Быструшинская и др.) [1-13].

Ильинская свита ($D_{1-2} \text{ il}$) по составу преимущественно вулканогенная. Она сложена разнообломочными туфами и туффитами среднего состава, с характерной зеленовато-серой, красно-буро-зеленой до вишневой и почти черной окраской. Мощность ильинской свиты колеблется от 20 до 150 м, иногда более 200 м. Для пород свиты характерна гематитизация, придающая им буро-фиолетовую окраску, и частое переслаивание крупно- и тонкообломочных разностей. В состав свиты входят андезит-базальтовые (плагиоглазовые), андезито-дацитовые порфириты и их туфы. Породы в различной степени изменены с замещением стекла серицит-карбонат - хлоритовым агрегатом. В центральной и западной частях месторождения в разрезе чередуются прослои туфов и осадочных пород: алевролитов, алевропелитов. Залегание на породах крюковской свиты согласное. На северном фланге месторождения в разрезе ильинской свиты преобладают взаимопереходящие разности гематитизированных гравелитов, песчаников, туффитов смешанного или основного составов. В составе обломков встречаются нижележащие кислые эффузивы, кремнистые и яшмовидные породы, что воспринимается как результат частичного размыва и переотложения нижележащих толщ [1-13].

Сокольная свита ($D_2 \text{ sk}$) представлена глинистыми, углистыми, известковистыми алевролитами, алевропесчаниками и песчаниками. Мощность ее составляет 200 - 350 м. Эффузивы липаритовых порфиров занимают от 5 до 30 % разреза свиты и развиты в самой нижней его части.

Четвертичные отложения имеют мощность от 2-3 м в возвышенных частях рельефа до 50-100 м в долинах рек. У подножья хребтов они состоят из глыбового аллювия, валунно-галечниковых образований, перемежающихся с суглинками, песками и глинами. На части площади образованы отвалы горных пород мощностью до 20 м, хвосты обогатительной фабрики, произведена

отсыпка строительных площадок и дорог [1-13].

Магматические образования Риддер-Сокольного месторождения представлены стратифицированными эффузивами кислого состава, субвулканическими породами кислого и основного состава, маломощными дайковыми телами диабазов, плагиоклазовых порфиритов, эксплозивными брекчиями. Интрузивные образования представлены гранодиоритами Синюшинского массива.

Липаритовые порфиры (λPD_2) образуют субсогласные тела пластообразной формы на контакте ниже- и среднедевонских отложений, лавовые купола в лениногорской свите (Олейник Ю.Ф. и др., 1980г). Корневые части их секут в виде даек метаморфические породы. В верхней части разреза выделяется более поздняя группа тел липарито-дацитовых порфиритов, образующих межпластовые залежи на северо-восточном фланге месторождения и тела, пересекающие все породы под $< 45^\circ$.

Пластообразные залежи плагиоклазовых порфиритов развиты в породах крюковской свиты и подсечены горными выработками на Риддерской, Северо-Восточной и Центральной залежах. В участках пологого залегания пород тела порфиритов имеют такое же пологое залегание. На участке флексурного перегиба они сильно раздроблены, изменены до серицито-хлорито-кварцевых пород и на них наложено медно-цинковое оруденение. Секущие тела порфиритов приурочены к тектоническим нарушениям: сбросам Поперечному, скв.107 и иногда - мелким нарушениям.

Диабазы представлены маломощными, почти вертикальными, прямолинейными дайками северо-восточного и субширотного простирания. Они пересекают все породы девона и руды, а тектоническими нарушениями смещаются не более чем на 2-3 м. В северной части месторождения, в районе Заводской залежи, вскрыта дайка диабазов, приуроченная к Заводскому сбросу. Падение ее $50-70^\circ$ на север, мощность резко меняется от 1-3 до 16-20 м.

С севера структуры месторождения ограничены Северным надвигом и испытали его воздействие. Породы вблизи надвига подвергнуты значительному расланцеванию со следами скольжений и характеризуются повышенной трещиноватостью. Плоскость надвига выполнена раздробленным, перетертым серицито-глинистым, иногда углисто-глинистым материалом. В северной части месторождения выделены Северо-Заводской и Южно-Заводской сбросо-сдвиги субширотного простирания. К Южно-Заводскому сбросу приурочено довольно мощное дайковое тело измененных диабазов. Многочисленны нарушения близмеридионального и северо-западного простираний. По мере удаления от Северного надвига степень тектонической нарушенности уменьшается [1-13].

В центральной части месторождения прослежены сбросы (сбросо-сдвиги) скважин 50-53, шахты Николаевской, Западной, шахты Южной и несколько менее значительных, фиксируемые по различному положению алевропелитов "висячего бока", наличию тектонических швов с глиной трения, кварц-карбонатными жилами, иногда с брекчией. По сбросам скважин 50-53 и шахты Николаевской проводятся границы западного, центрального и восточного структурно-тектонических блоков месторождения. В западном блоке

располагаются залежи 2-я Риддерская, 1-я, 2-я и 3-я Юго-Западные и Быструшинская. В пределах этого блока выделены тектонические нарушения: сбросы Западный, 1, 2 и 3 Быструшинские. По ним отмечены незначительные смещения пород, а в прилегающих к сбросам участках местами развито трещинно-жильное и штокверковое оруденение. В пределах центрального блока выделены сбросы Поперечный, скв.107 и шахты Южной, к полости которого приурочено дайковое тело плагиоклазовых порфириров, переходящее в породах ильинской свиты в межпластовую залежь.

К востоку от сброса шахты Николаевской ранее выделялся сброс скв.153-158, однако горными выработками он практически не подтвержден. Все отмеченные тектонические нарушения, кроме сброса Поперечного, выполаживаются по падению, разветвляются и менее выражены среди других трещин. К югу от месторождения положение сбросов уверенно не прослеживается.

2.1.2 Особенности золотого оруденения месторождения

На месторождении были выделены следующие стадии минерало- и рудообразования:

- дорудная гидротермально-метасоматическая и
- рудные Zn-Cu-колчеданная,
- полиметаллическая и Ba-Pb-Zn.

Минеральный состав и геохимические особенности месторождения рассмотрены в многочисленной литературе. Подчеркнем важную роль золота в рудах (Х.А. Беспаяев, Г.Д. Ганженко, З.И. Темитбулатова и др.).

Еще в 1978 году Беспаяевым Х.А., Ковриго О.А. и др. были завершены работы по изучению закономерностей распределения золота и серебра на Риддер-Сокольном месторождении, включая Быструшинскую залежь. Учитывая, что проектируемые участки работ по литолого-структурной локализации оруденения и вещественному составу руд практически аналогичны Быструшинской залежи, можно с уверенностью говорить также об идентичности распространения здесь золота и серебра.

Основным природным типом руд Быструшинской залежи являются сульфидные прожилково – гнездово – вкрапленные золотосодержащие халькопирит – галенит – сфалеритовые разности, которые составляют до 89 % от общей массы руд и характеризуются средним соотношением меди, свинца и цинка равным 1: 0,51:1,47.

Главные рудные минералы: сфалерит, пирит, галенит, халькопирит, второстепенные – блеклые руды. Из нерудных минералов развиты кварц, карбонат (доломит), серицит, хлорит.

Текстуры руд, развитые в кварцитах, брекчиевидны – прожилковые, вкрапленные, гнездовые, брекчиевые.

Из структур широким распространением пользуется аллотриоморфнозернистая (срастание неправильных выделений сфалерита, халькопирита, галенита, пирита и редко блеклой руды), порфировидная (выделение крупных зерен сфалерита на фоне более мелкозернистой

сульфидной массы с серицитом и кварцем) [1-13].

Сфалерит вместе с пиритом - главные сульфидные минералы в рудах. Цвет сфалерита от коричнево-бурого до светло-коричневого. Характерной формой выделения его являются порфириовидные зерна, имеющие изометричные и округлые формы размером до 0,5-1 см в диаметре. Вокруг зерен часто развита серицитовая, карбонат - серицитовая, галенит - халькопиритовая кайма. Сфалерит нередко содержит эмульсионную вкрапленность халькопирита, иногда включения галенита.

Пирит в своей основной массе развит в виде метакристаллов кубической формы размером от 0,03 до 2 мм с множеством включений других сульфидов. В кварц-сульфидных прожилках он заполняет промежутки между порфиробластами в виде мелких кубиков. Во вмещающих оруденение алевролитах он нередко образует согласные с напластованием слойки мощностью от долей мм до нескольких сантиметров. В слойках он слагает густовкрапленные до сплошных тонкозернистые массы, иногда в ассоциации с доломитом.

Галенит совместно со сфалеритом слагает прожилки, гнезда, вкрапленность, образуя петельчатые и субграфические структуры срастания, самостоятельные прожилковидные выделения, выполняет тонкие интерстиции между зернами кварца и карбоната. Размер зерен галенита от 0,03 до 1,5 мм.

Халькопирит в рудных прожилках в тесном срастании со сфалеритом и галенитом образует полосы, чередующиеся с карбонатными и кварц-карбонатными. Во вкрапленных рудах он проявлен в виде отдельных неправильных выделений в сфалерите или образует в нем тонкую эмульсионную вкрапленность. Кроме этого, вокруг зерен сфалерита халькопирит совместно с галенитом, а иногда и блеклой рудой создает своеобразную оторочку. Халькопирит нередко образует мономинеральные ветвящиеся прожилки мощностью до 1 см и более [1-13].

Блеклые руды встречаются в незначительных количествах в виде неправильных форм выделений, образующих гнезда и секущие жилки, часто совместно с халькопиритом или с галенитом и сфалеритом с весьма сложными структурами срастания и взаимными прорастаниями.

По данным Беспяева Х.А., золото на Быструшинской залежи развито в самородном виде, реже в твердых растворах и изоморфной примеси.

Видимые минеральные включения золота и серебра не превышают 0,1 – 0,3 мм. Для золота это, в основном, его самородные разновидности и электрум.

Самородное золото характерно для всех типов оруденения и особенно для малосульфидных кварцевых жил. Форма золота различная: неправильная, пластинчатая, волосовидная, овальная, изометричная. Размер зерен от 0,001 – 0,005 мм до 3 – 4 мм (преобладающий размер 0,006 – 0,07 мм). Самородное золото встречается в самых различных минералах: кварце, кальците, пирите, сфалерите, халькопирите, галените, блеклой руде, сериците, хлорите. В минералах оно отмечается как по трещинкам, так и в виде овальных выделений, часто располагаясь по зонам роста совместно с галенитом, халькопиритом и другими минералами [1-13].

Золото отлагалось в течение всего рудообразующего этапа. При формировании гидротермально измененных пород оно локализовалось в ранних пирите и арсенопирите. Содержания Au в гидротермалитах 0,п – первые г/т.

В колчеданно-полиметаллических телах верхней части рудоносной колонны (Au первые г/т) развиты ассоциации: кальцит-серицит-кварц-сфалерит-галенит-золото-блеклорудная, кварц-барит-кальцит-галенит-золото-халькопиритовая, серицит-доломит-кварц-сфалерит-галенит-халькопирит-пирит-золотая [16].

Руды нижнего медно-цинкового уровня включают золотоносные кварц-пирит-халькопиритовую, халькопирит-сфалеритовую и галенит-сфалеритовую ассоциации (Au первые г/т, реже десятки г/т). Золото ассоциирует с халькопиритом и кварцем.

Самые поздние золото-кварц-сульфидные жилы нижнего горизонта обогащены золотом до первых десятков г/т (максимально сотни г/т). Они содержат золото-кварц-халькопиритовую, золото-кварц-полиметаллическую и золото-кварцевую ассоциации. Высокопродуктивна золото-кварц-полиметаллическая ассоциация. Индикаторы золотой минерализации жильного типа – теллуриды, сульфотеллуриды, сульфиды и сульфосоли Ag, Bi, Pb, Cu, Sb: гессит, тетрадимит, хедлейит, алексит, теллуротозеит, бурсаит, бурнонит (В.Л. Левин, П.Е. Котельников).

Золото образует следующие формы: свободную, тонкодисперсную, сульфидную и теллуридную (петцит). Содержания Au в пирите, халькопирите, сфалерите и галените от первых г/т до 200-400 г/т. Широко распространены субмикроскопические и тонкие выделения самородного Au в кварце и сульфидах (десятые доли-первые мкм, десятки мкм), очень редко встречаются мелкие (сотни мкм) и средние (1-2 мм) золотины. Преобладающий размер золотинок в жильном кварце 7-20 мкм, морфология – пылевидная, прожилковая, крючковатая, изометричная, октаэдрическая. Пробность золота 700-900; преобладают значения 800-900. Главная примесь в самородном золоте – Ag (10-30 %)[16].

Электрум в виде включений развит в галените и слюдах, реже выполняет микротрещины в пирите и сфалерите. В нерудных минералах его почти нет. Избирательного обогащения им какого-либо сульфида не установлено. Форма выделений неправильная, удлиненная, прожилковая, пленочная, овальная. Содержание серебра в электруме колеблется от 25 до 50 %.

Серебро представлено самородными образованиями, фрейбергитом и гесситом. Самородное серебро наблюдается преимущественно в сплошных полиметаллических и барит полиметаллических рудах верхних горизонтов. В сульфидно-кварцевых жилах оно практически не встречается. Зерна самородного серебра в сульфидно – кварцевых жилах обычно несут заметную примесь золота и относятся к кюстелиту.

Фрейбергит с содержанием серебра 8 – 13 % отмечается в барит – полиметаллических и сплошных полиметаллических рудах. Он образует мелкие (0,1 – 0,05 мм) неправильной формы выделения в галените или на границе его

зерен, иногда выполняет тончайшие трещины в рудной массе.

Гессит встречается как в полиметаллических и барит -полиметаллических рудах, так и в сульфидно-кварцевых жилах в виде отдельных мелких (до 0,08 мм) зерен в галените, реже в других сульфидах. Форма изометричная и вытянутая.

В интерстициях сульфидов он находится в сростании с самородным золотом, электрумом, алтаитом и теллуrowисмутитом.

Выявление твердых растворов (изоморфной примеси) золота в сульфидах сопряжено с большими трудностями, но наличие их в пирите, халькопирите и сфалерите устанавливается проведенными экспериментами Х.А. Беспаява, а также известно по литературным сведениям [7,8,12,13].

Твердые растворы серебра обнаружены в блеклых рудах, галените, реже халькопирите. Содержание изоморфного серебра в блеклых рудах обычно равно 0,1 – 0,3 %, а в галените 0,01 – 0,04 %.

Из нерудных минералов наибольшее распространение получил кварц. Он входит в состав кварцитов и карбонат – кварц - серицитовых метасоматитов.

2.1.3 Модель рудообразования месторождения

Взгляды на генезис месторождения изложены в многочисленных работах авторов и сводятся в основном к двум положениям. Одна группа исследователей - П.П.Буров, Н.Н.Курек (1939 г.), К.Ф.Ермолаев (1957 г.) и другие, с небольшими вариантами связывают образование руд месторождения с дериватами змеиногорского интрузивного комплекса – кварцевыми альбитофирами.

Вторая группа - Вейц Б.И., Левоник (1945г.), Щерба Г.Н. (1968), Покровская И.В., Ковриго О.А. (1970 г.), Чепрасов Б.Л. (1972 г.) и другие образование руд месторождения увязывают с очагами девонского вулканизма. Этой точки зрения в настоящее время придерживается большинство геологов.

По имеющимся материалам месторождение сформировалось в три этапа, разделенных на ряд стадий. Отложение девонских пород в районе началось в результате вулканических извержений центрального и трещинного типов; накапливались лавы, лавобрекчии туфов и туффитов в морских условиях. Каледонское основание, разбитое на отдельные блоки, неравномерно погружалось. Смещение отдельных блоков по субмеридиональным разломам обусловило появление конседиментационных флексурных изгибов, неравномерное накопление осадков, подводные оползни, размыв отложений и т.д. В начале крюковского времени в центральной части месторождения формируется мощная толща кремнистых пород, к востоку и югу она фациально замещается кислыми эффузивами, на западе – алевропелитами, на севере развивается островное сооружение. Отложение кремнистых осадков завершается формированием двух блоков Центрального и Западного. На северо-западном фланге в понижениях ложа накапливаются темно-серые, богатые органическим веществом алевропелиты и слоистые гидротермально-осадочные руды (2-я Риддерская залежь). Накопление слоистых руд связано с поступлением металлоносных растворов из вулканического очага

непосредственно на дно моря в илистые осадки, где вследствие коагуляции образовывались обогащенные сульфидами слойки. Отложению сульфидов способствовала щелочная, слабо восстановительная среда морской воды и повышенное количество органики.

Затухание вулканической деятельности совпадает с последующим погружением участка рудного поля, что фиксируется широким распространением алевропелитов, которые перекрывают микрокварциты и вулканогенные породы крюковской подсвиты. Под толщей алевропелитов продолжали циркулировать рудоносные растворы и отлагались руды в полостях отслоения [17].

В ильинское время деятельность вулканов характеризуется продуктами среднего состава, сложившиеся структуры не претерпевают каких-либо изменений. Туфы, туффиты ильинской подсвиты отлагались в водной среде в спокойной обстановке, о чем свидетельствуют выдержанные слои отложений, вулканические вулканогенные отложения ильинского времени перекрываются однородными известковистыми алевропелитами сокольной свиты, в верхах которой встречаются прослойки лавобрекчий, песчаников, что говорит о возобновлении вулканизма, сопровождавшегося колебаниями дна моря.

К началу живета вулканическая деятельность усиливается, осадки становятся в основном вулканогенными. С живетским вулканизмом связано возникновение тектонических движений. Тектоника носит унаследованный характер, продолжают развиваться конседиментационные структуры, заложенные в эйфеле.

Возникшие движения по древним тектоническим швам обусловили разрывные деформации, трещины скола и растяжения. Развитие разрывных нарушений вызвали поступление рудоносных растворов [17].

В приоткрывшихся трещинах отлагаются медные руды, затем медно-цинковые руды. В жестких структурах трещины проникают в верхние горизонты, что приводит к смешиванию глубинных и богатых кислородом поверхностных вод; это обусловило начало новой барит-полиметаллической стадии.

После формирования медных и барит-полиметаллических руд наступил период покоя и перерыв в рудоотложении. Последовавшие новые тектонические импульсы сопровождались внедрением своеобразных эруптивных брекчий. С этими импульсами связано поступление щелочных, богатых калием и магнием гидротерм, которые вызвали растворение и переотложение рудного материала. Образовались богатые фенгитом сульфидно-серицитовые руды. После сульфидно-серицитовой стадии на месторождении отмечается незначительное переотложение сульфидов в виде редких и мелких прожилков и гнезд в поздних кварцевых жилах и внедрение диабазовых даек.

Наличие на месторождении седиментных полиметаллических руд позволяет отнести начало их отложения к эйфелю. Завершение процессов рудоотложения, внедрение брекчий условно может быть датировано карбоном, с учетом определения абсолютного возраста (255-265 млн. лет) по

серицитолитам, формирование которых завершалось в третьем этапе. Согласно данным по изотопному составу свинца (Шилов и др. 1971 г.) из руд и вмещающих пород месторождения можно говорить о тождественности источника для всех этапов. Этим источником мог быть глубинный очаг вулканизма, что подтверждается низкими значениями коэффициента вариации изотопных отношений (0,15-0,30) [2].

Модель условий рудообразования Риддер-Сокольного месторождения по Г.Д. Ганженко изображена на рисунке 9 [12]. Оруденение Риддер-Сокольного месторождения по вертикали охватывает девонский разрез от верхней пачки крюковской свиты («сланцев висячего бока») до зелёных сланцев верхов заводской свиты, с перерывами прослеживается на протяжении 800м и характеризуется отчётливой вещественной и морфоструктурной зональностями. По положению в разрезе оно подразделено на четыре горизонта [12].

К первому горизонту, приуроченному к средней пачке крюковской свиты, относится вкрапленное, гнездовое и сплошное полиметаллическое, часто обогащённое золотом и серебром оруденение, концентрирующееся в привершинных частях куполов и на их периферии непосредственно под «сланцами висячего бока». Ниже, в микрокварцитах, оно сменяется сетчато-штокверковым полиметаллическим, также часто золотосодержащим. Оруденением, сменяющимся, в свою очередь, ниже по разрезу крутопадающими субпараллельными жильными рудными телами полиметаллического состава в верхней части, медно-цинкового и медного в корневой. Морфология рудных залежей в купольных структурах обычно медузообразная. В интервале распространения жильного оруденения довольно широко развиты сульфидно-кварцевые с высоким содержанием золота жилы, причём отмечается повышенная их концентрация в зоне смены полиметаллического оруденения цинково-медным и медным [12].

Второй горизонт оруденения тяготеет к контакту средней алевролитовой и нижней гравелит-агломератовой пачке крюковской свиты. К рудам этого горизонта относятся корневые части жильных тел, сложенные цинково-медными и медными рудами. Граница между оруденением первого и второго горизонтов, за некоторым исключением, нечёткая и, в какой-то мере, условная.

Третий рудный горизонт приурочен к контакту крюковской и ленинградской свит и характеризуется гнездовым и прожилково-вкрапленным полиметаллическим оруденением. Промышленных рудных тел на этом горизонте пока не установлено.

Четвёртый рудный горизонт располагается в зоне контакта ленинградской и заводской свит и представлен субсогласно залегающими пластовидными или линзообразными телами полиметаллических, в меньшей мере медно-цинковых руд [12].

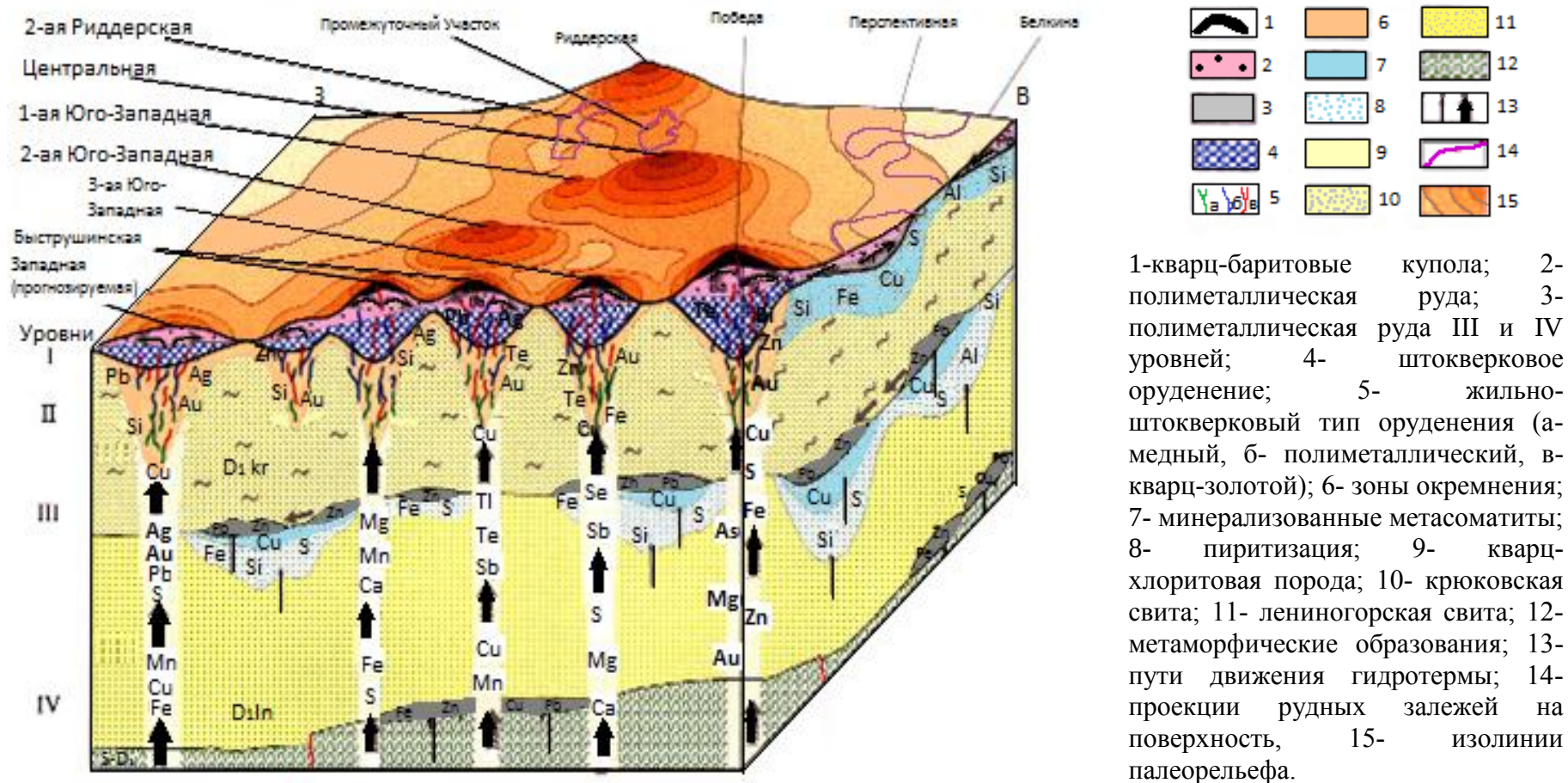


Рисунок 9 - Модель возникновения куполообразных образований на момент завершения рудообразующего процесса в верхнем эйфеле на Риддер-Сокольном месторождении (Г.Д. Ганженко, 2004)

В 2003-2005 г.г. была проведена прогнозная оценка золотоносности Риддер-Сокольного месторождения (Н.В. Полянский, О.П. Евтушенко, 2005), основные результаты которой заключаются в следующем.

1. Исходя из современных представлений о происхождении месторождений колчеданного типа, принята комбинированная гидротермально-осадочная и гидротермально-метасоматическая модель рудообразования, в том числе и золотосодержащего. Энергетически процессы рудообразования связываются с магматическими очагами, производными которых являются разновозрастные с рудовмещающими отложениями субвулканически-экструзивные тела. Палеоструктура рудного поля на время рудообразования представляла собой локальную впадину дна морского бассейна, возникшую при преобладании процессов площадного растяжения типа рассеянного спрединга. Этими же процессами было обусловлено и развитие ортогональной системы разрывных структур, представляющих собой кулисообразно расположенные зоны брекчирования и трещиноватости, послужившие как каналами поступления на морское дно рудоносных гидротерм, так и частью рудовмещающими структурами.

2. Формирование Риддер-Сокольной брахиантиклинали, осложняющей южное крыло Северной антиклинали, происходило в процессе осадконакопления. Возникновение здесь положительной структуры связано с аккумулярованием выносимого в морской бассейн гидротермального материала, накопление которого вблизи источника гидротерм намного превышало скорость осадкообразования в отдалении от них. По существу эта брахиантиклиналь своим положением фиксирует существовавшую на время рудообразования разрывную структуру, служившую каналом поступления в морской бассейн гидротермальных растворов. Такую же природу имеет и Быструшинское субширотное поднятие. В последующем эти структуры были в разной степени осложнены наложенными тектоническими процессами, проявившимися уже после накопления осадков сокольской свиты, отложения которой в той же мере, что и нижележащие породы, подвержены разрывным и складчатым деформациям.

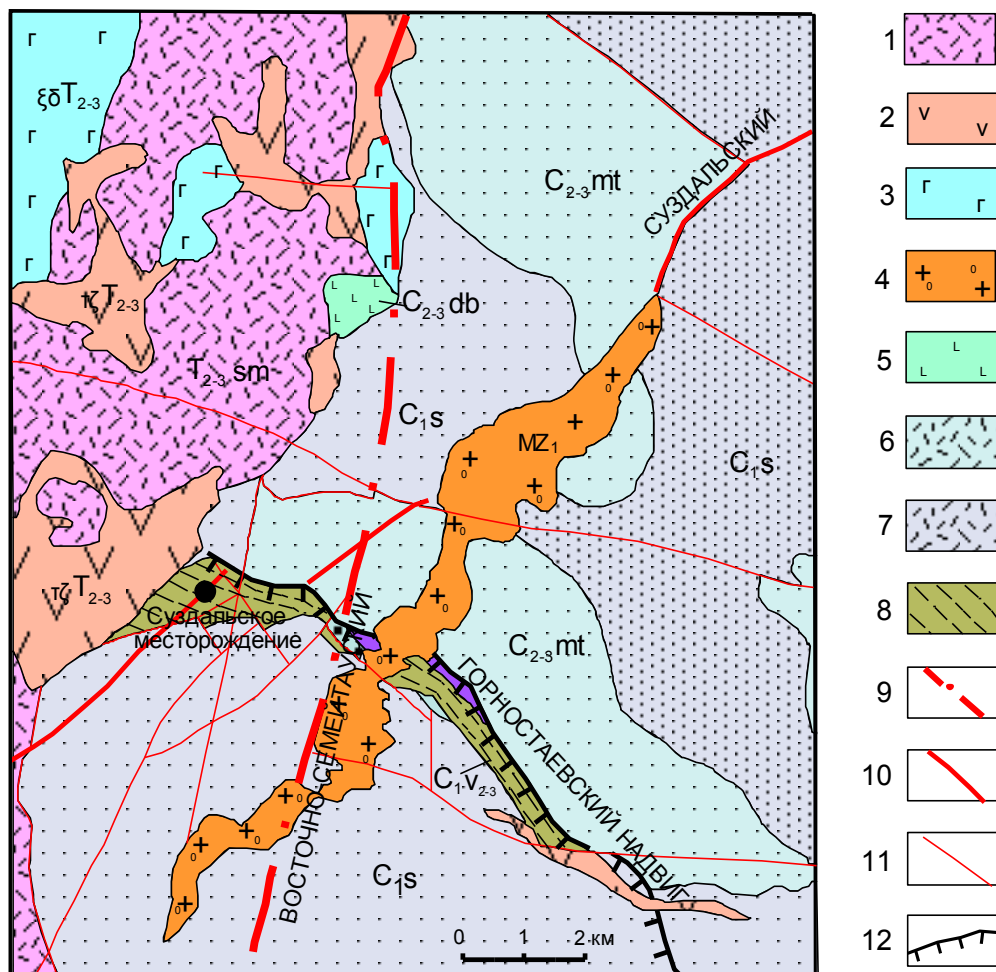
3. Формирование купольных структур, как и некоторыми другими авторами, связывается с выходами гидротермальных растворов на морское дно. Этими же процессами обусловлено и образование субпластового оруденения верхнего горизонта. Существующее положение о локализации этого оруденения в полостях отслоения, возникающих на контакте «сланцев висячего бока» и нижележащих пород, в настоящее время, исходя из установленной временной близости формирования руд и вмещающих их отложений, не может считаться состоятельным.

4. В результате анализа рудоносности флангов рудных залежей и их глубоких горизонтов, с учётом данных проведённых в последние годы поисково-оценочных работ, определены запасы категории C_2 и прогнозные ресурсы цветных и благородных металлов.

2.2 Золото-сульфидно-кварцевый (суздальский) тип оруденения

2.2.1 Геологическая характеристика Суздальского месторождения

Месторождение находится в 60 км к юго-западу от г. Семипалатинска на границе Чарской и Западно-Калбинской металлогенических зон, в юго-восточном экзоконтакте Семейтауской вулкано-тектонической постройки (рисунок 10). Является представителем золото-сульфидной прожилково-кварцевой формации и золотоносных остаточных кор выветривания. Это промышленное месторождение, которое в настоящее время разрабатывается. Описанию месторождения Суздальское посвящена серия работ [1, 7, 9, 18-20].



1-кислые вулканы (трахириолиты, дациты, туфы), 2-субвулканические интрузии монзонит-порфиров, андезито-дацитовых порфиров и 3- сиенит-порфиров и сиенито-диоритов семейтауского комплекса; 4-гипабиссальные интрузии гранит-порфиров мезозойского возраста; 5- базальтовые, андезито-базальтовые порфиры даубайской свиты; 6-полимиктовые песчаники, кварц-полевошпатовые алевролиты майтубинской свиты; 7-песчаники, углисто-глинистые алевролиты серпуховского яруса; 8-карбонатно-терегенные отложения аркалыкской свиты; 9-11 разрывные нарушения: 9-I порядка, 10- II порядка, 11- III порядка; 12-Горностаевский надвиг.

Рисунок 10 - Карта - врезка района Суздальского месторождения
(по материалам Н.Т. Дряпча, А.Т. Клименко)

В строении месторождения принимают участие осадочные и осадочно-вулканогенные отложения раннекаменноугольного и мезо-кайнозойского возраста. Раннекаменноугольные осадочные отложения подразделены на три толщи - аркалыкскую свиту, серпуховский ярус и майтубинскую свиту.

Эти отложения в районе месторождения смяты в пологие складки, зажатые между Семейтауской вулканоплутонической постройкой и субинтрузивным телом Майчеку. Непосредственно на площади месторождения они слагают брахиантиклинальную складку с падением крыльев под углами 10-20 градусов, северо-восточная часть, которой срезана Горностаевским надвигом.

Ядерная часть складки сложена породами аркалыкской свиты, а крылья отложениями серпуховского яруса. В северо-западной части эти отложения перекрываются кислыми эффузивами семейтауской свиты.

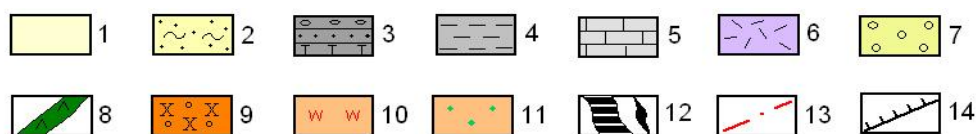
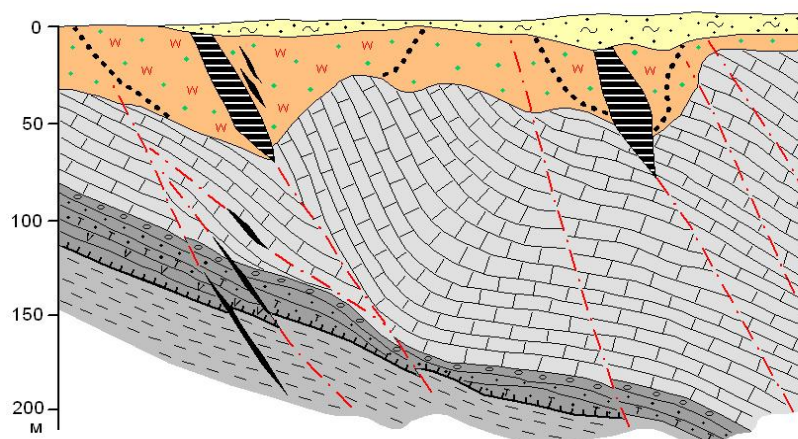
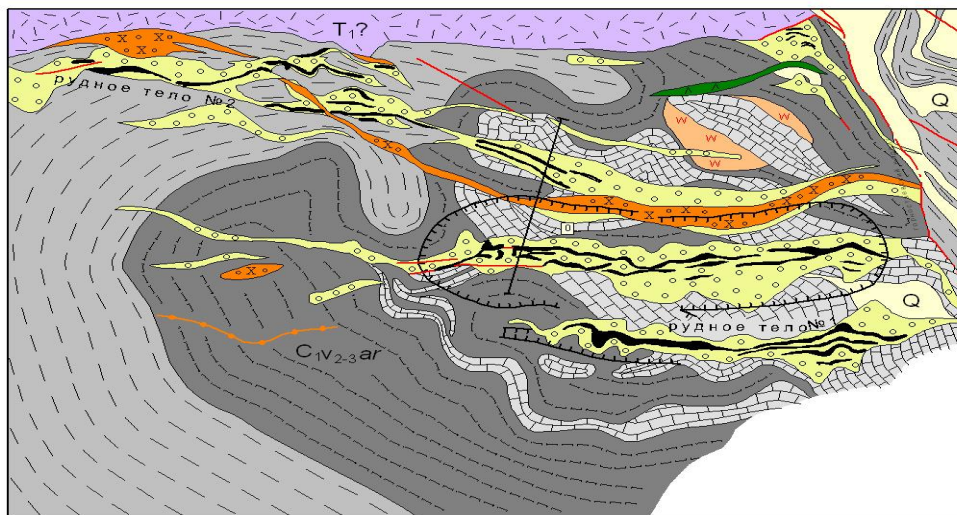
Средне-верхневизейский ярус. Аркалыкская свита. $C_1 v_{2-3} ar$. Отложения аркалыкской свиты откартированы как в висячем блоке надвига, так и в лежащем. Лежащий блок сложен породами низов разреза, представленного в основном полимиктовыми песчаниками с прослоями алевролитов и единичными прослоями известняков, а в висячем боку большая часть разреза представлена известняками и известковистыми породами. Отложения аркалыкской свиты выходят на эрозионный срез в северо-восточной части месторождения, в районе разведочной линии 12 и прослеживаются к северо-востоку до фронтальной части надвига. К юго-западу от 12 разведочной линии они полого, под углом около 15-20 градусов погружаются, перекрываясь более молодыми отложениями серпуховского яруса [1, 7, 9, 18-20].

В низах изученного разреза аркалыкской свиты висячего блока, в котором и сосредоточены все рудные тела, они представлены покровами лав андезитов, гравелитами, кремнистыми алевролитами, известковистыми, реже вулканомиктовыми песчаниками, а также известняками и известковистыми алевролитами. Средняя часть разреза преимущественно известняковая, причем пачка начинается с тонкого переслаивания пелитоморфных известняков и известковистых алевролитов и постепенно к верхам становится чисто известняковой. Верхи пачки представлены грубослоистыми органогенными известняками с большим количеством остатков криноидей, реже раковин брахиопод, мшанок и кораллов.

Характерной особенностью пачки является наличие прослоев от первых сантиметров по всей части разреза до 10 м мощностью в верхней части, известняковых седиментационных брекчий. Обломки, как правило, остроугольные, различного размера, от первых миллиметров до первых десятков сантиметров, сцементированы известковистым цементом или кальцитом. Завершает разрез свиты пачка переслаивающихся углисто-глинистых алевролитов и известковистых алевролитов с тонкими прослойками мергелистых известняков и мергелей. Встречаются редкие тонкие прослойки известняковых седиментационных брекчий. По последнему прослою брекчий проводится граница между аркалыкской свитой и отложениями серпуховского яруса. Мощность этого прослоя колеблется от 1 до 10 м [1, 7, 9, 18-20].

Серпуховский ярус- C_{1sp} . Отложения серпуховского яруса составляют большую часть месторождения и полностью являются вмещающими для четвертого рудного тела и, частично, для второго рудного тела.

Толща характеризуется флишеидным переслаиванием углисто-глинистых алевролитов, алевропесчаников и тонкозернистых полимиктовых песчаников. Цвет пород ниже зоны окисления от темно-серого до черного. Разности, затронутые выветриванием, приобретают табачно-зеленый цвет. Отличительной особенностью отложений является почти повсеместное присутствие неопределимых остатков углефицированной флоры. Мощность свиты в пределах месторождения не менее 500 м.



1 – рыхлые четвертичные и 2 – неогеновые отложения; 3-5 – аркалыкская свита, C_{1v2-3} (3 – туфогенно-песчановая пачка с прослоями андезитов-дацитов, 4 – углисто-глинистые сланцы, 5 – известняки, известковистые алевролиты); 6 – вулканиты семейтауской свиты; 7 – зоны золото-сульфидной минерализации; 8 – дайки диоритовых порфиров и 9 – гранодиорит-порфиров; 10 – зоны окварцевания; 11 – золотоносные коры выветривания; 12 – рудные тела; 13 – разрывные нарушения; 14 – надвиг.

Рисунок 11 - Геологический план и разрез Суздальского месторождения
(По материалам И.В. Бегаева, В.А. Денисенко)

Верхний карбон. Майтубинская свита-С₃mt. Отложения майтубинской свиты откартированы в северо-восточной части месторождения в виде узкой полосы юго-восток северо-западного направления, субпараллельной Горностаевскому надвигу. Свита сложена грубообломочными породами, представленными конгломератами, грубозернистыми и крупнозернистыми песчаниками с редкими маломощными прослойками глинистых алевролитов, которые по простирацию часто фациально замещаются мелкозернистыми песчаниками. Все породы имеют полимиктовый состав. Переслаивание тонкое, от 0,02 м до 0,5 м. В целом для отложений свиты характерна косая слоистость завихрения и довольно обильные отпечатки неопределимой углефицированной флоры. Мощность свиты не более 150 м[1, 7, 9,18-20].

Средний-верхний триас. Семейтауская свита-T₂₋₃ st. Отложения представлены семейтауской свитой. В состав свиты входят вулканогенные образования субщелочного-кислого состава. Разрез свиты достаточно дифференцирован и поэтому легко расчленяется на три характерных пачки.

Нижняя пачка сложена пирокластическими породами риолитового состава, представленными туфами, туфолавами, лавобрекчиями, туфобрекчиями и туфоконгломератами светлых, желтовато-светло-серых или лиловато-серых тонов[1, 7, 9,18-20].

Средняя пачка почти повсеместно сложена витрофирами от смоляно-черного до красновато-бурого цвета и риолитами с флюидално-полосчатыми текстурами и фьямме.

Верхняя, третья пачка, связана со второй постепенными переходами, и граница ее проводится по постепенному исчезновению флюидалных структур и преобладанию массивно-однородных разностей липаритов.

Отложения семейтауской свиты развиты в северо-западной части месторождения, где в виде спорадических коренных выходов наблюдаются все три пачки.

Отложения *неогеновой системы, наводдарской свиты* – $N_1^{2-3}-N_2^{1-2}pv$ залегают на размытой поверхности более древних нижнекаменноугольных и триасовых отложений и представлены пестро окрашенными глинами с редкими прослоями песков и песчано-щебнистых образований. Мощность отложений от 0 до 50 м[1, 7, 9,18-20].

Четвертичная система. Нерасчлененные отложения- Q в виде маломощного чехла перекрывают как неогеновые глины, так и более древние отложения. Представлены щебнистыми супесями и суглинками с линзами и прослоями тонкозернистых глинистых песков мощностью от 0,5 до 15м. Наибольшая мощность данных отложений в юго-западной части месторождения.

Интрузивные образования в пределах месторождения представлены всеми комплексами, которые выявлены в районе, за исключением условно додевонского ультрабазитового. Но наиболее широко развиты дайки раннего мезозойского комплекса.

Верхнепалеозойский комплекс гранодиорит-диоритовых интрузий ($\gamma\delta, \delta Pz^3$). С этим комплексом многие исследователи связывают золотое оруденение

в районе. Породы этого комплекса на дневную поверхность нигде в изученном районе не выходят и картируются исключительно геофизическими методами, в первую очередь гравiorазведкой и магниторазведкой. В пределах площади Суздальского месторождения, аномалия, вызванная предположительно интрузией гранодиоритового состава, была выявлена по результатам геофизических работ масштаба 1:50 000 (Александров Б.В. и др., 1966). Форма интрузии определена как эллиптический цилиндр неограниченный на глубину[1, 7, 9,18-20].

Средне-верхнетриасовый субинтрузивный комплекс ($\xi\delta$, T_{2-3}). Породы этого комплекса в пределах площади месторождения имеют ограниченное распространение и встречены только юго-западнее второй рудной зоны при проходке технологической скважины, предназначенной для изучения вмещающих пород и их физико-механических свойств.

Литологически они представлены средне-крупнозернистыми монцонит-диоритами до гранодиоритов темно-серого цвета с массивной текстурой. Изучены скважиной до глубины 300 м. По всему интервалу наблюдалась слабая трещиноватость, по отдельным трещинкам встречены примазки антимонита, реже пирита. Золото отсутствует[1, 7, 9,18-20].

Ранний мезозойский комплекс ($\gamma\pi-\gamma$, δ , Mz_1). В пределах месторождения раннемезозойский комплекс представлен серией даек гранит-порфиров, гранодиоритов, дацитов, андезито-дацитовых порфиров и реже диоритов и диабазов. Последние встречены только в районе рудного тела № 4. Мощность даек колеблется от 0,5 до 10-15 м. Они локализованы, как правило, в зонах разломов северо-восточного простирания.

Основными тектоническими структурами в пределах площади Суздальского месторождения, предопределившими образование рудных тел, являются пликативные и разрывные нарушения, главными из которых являются, Горностаевский надвиг северо-западного простирания, Суздальская зона разломов северо-восточного простирания и Суздальский тектонический блок с антиклинальной складкой, разбитой серией разломов, сопровождающихся зонами дробления.

Надвиг довольно детально изучен поисково-разведочными скважинами между разведочными линиями 4-30, а так же карьером 2-9, где он выходит на дневную поверхность в северо-восточном борту. Зона надвига четко контролируется перетертыми породами, причем алевропесчанистые образования перетерты до тонкозернистой однородной массы, значительно углефицированной, в которой наблюдаются окатанные «плавающие» обломки более вязких и хрупких пород, таких как известняки, мергелистые известняки, кремнистые алевролиты. Размер вкраплений самый разнообразный, от первых миллиметров до 0,4 м. Степень окатанности также различная, от грубо- до весьма хорошо окатанных, как будто бы отполированных. По отдельным скважинам, пройденным до глубины 400-700 м, наблюдается несколько зон, аналогичных вышеописанным, что позволяет сделать вывод о его чешуйчатом строении[1, 7, 9,18-20].

Практически по всем пересечениям зоны надвига в ней наблюдалась довольно обильная минерализация, представленная пиритом и арсенопиритом.

Суздальский разлом имеет северо-восточное простирание, с ним сопряжены второстепенные, более мелкие субпараллельные тектонические нарушения, смещенные совместно с основным разрывом поперечными разломами северо-западного направления. В результате проявления разломов северо-западного направления, зона северо-восточного разлома разбита на три блока – Знаменский и Семейтауский на юго-западе, Суздальский в центре и Северо-Восточный. В целом такая напряженная обстановка предопределила образование зон дробления, по которым могли свободно циркулировать гидротермальные растворы.

По разломам, в зонах которых расположены рудные тела, плоскость надвига смещается по вертикали, но рудные тела ниже верхней границы зоны надвига не распространяются. Это, в какой-то степени, может свидетельствовать о рудоподводящей роли Горностаевского разлома[1, 7, 9,18-20].

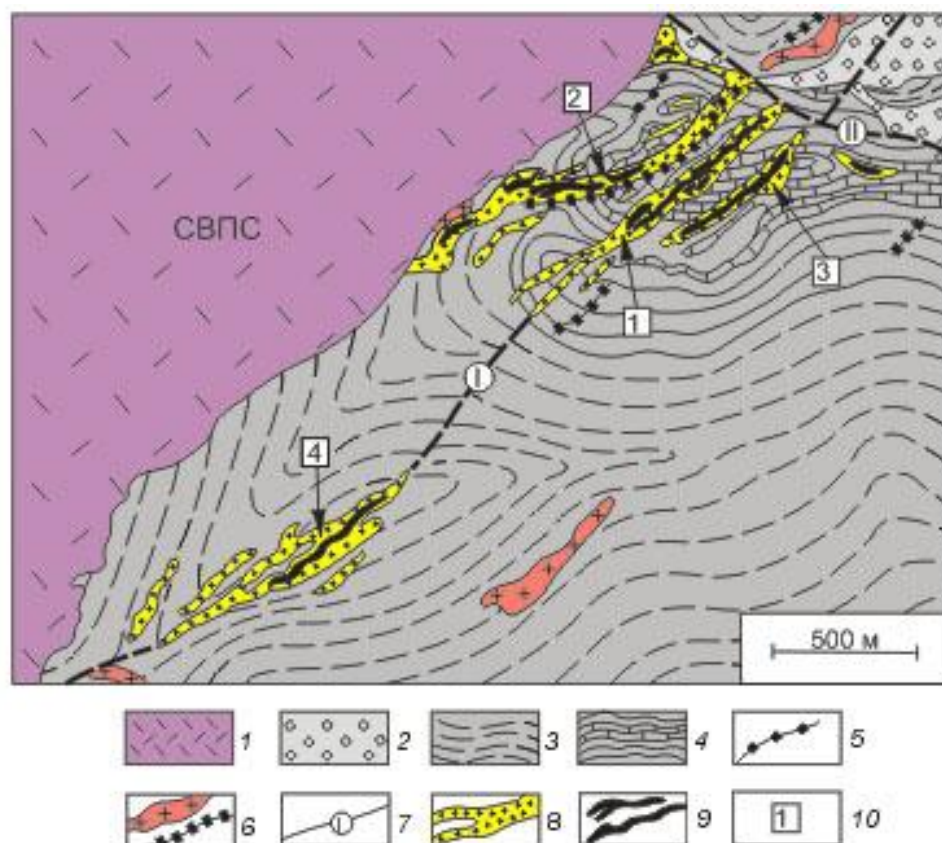
2.2.2 Минералогические особенности эндогенных и экзогенных руд

На известных объектах Западной Калбы золото-сульфидного типа рудные тела представлены раздробленными, брекчированными и трещиноватыми углистыми и известковистыми алевролитами, известняками, туфопесчаниками и порфиритами с кварцевыми и карбонатными прожилками. На Суздальском месторождении руды относятся к золото-малосульфидному типу, в которых содержание сульфидов изменяется от 0,5 до 10-15% [21]. Они характеризуются тонковкрапленной и гнездово-вкрапленной сульфидной минерализацией, а также содержат видимое микроскопическое свободное золото в гидротермально-измененных углеродистых алевролитах, кремнистых сланцах, известняках и других породах.

Золото-сульфидное оруденение Суздальского месторождения локализуется в центральных частях зон гидротермально измененных пород. В пределах месторождения выделены 4 золоторудные зоны (рисунки 12). Все рудные тела имеют нечеткие границы и устанавливаются только по данным опробования. Рудная минерализация прослежена на глубину более 600 м. С глубиной намечается возрастание доли пирротина[22].

Рудоносная зона 1 расположена на северо-восточном фланге месторождения, включает несколько рудных тел и серию мелких линз. Рудное тело № 1 прослежено по склонению на ЮЗ на 1200м (до глубины 500м), при ширине от 100 до 200 м. Склонение пологое под углами 15-20⁰, что согласуется с падением Горностаевского надвига. Падение рудного тела на ЮВ под углами 50-70⁰. Содержание золота изменяется от 1,5 до 104,2 г/т (среднее 9,8 г/т).

Рудоносная зона 2 имеет длину 1000м и падение на ЮВ под углами 40-50⁰. Объединяет рудные тела, имеющие сложное строение с раздувами и пережимами. Рудное тело № 2 представлено окисленными рудами, по склонению прослежено на 360 м при мощности 30-40 м. Содержание золота в нем варьирует от 2,2 до 14,4 г/т [22].



1 – Семейтауская вулcano-плутоническая структура (СВПС); 2 – моласса С3 возраста (майтюбинская свита); 3-4 – отложения С1 возраста (аркалыкская свита): 3 – песчаники, углеродистые алевролиты, 4 – известняки, песчаники, туфогенные образования; 5-6 – дайки и дайкообразные тела: 5 – диоритов, 6 – гранит-порфиров, кварцевых порфиров; 7 – разломы: I – Суздальский, II – Горностаевский; 8 – железисто-кремнистые метасоматиты, зоны сульфидизации; 9 – золоторудные тела; 10 – рудные зоны 1-4 (показаны стрелками)

Рисунок 12 - Схематическая геологическая карта Суздальского месторождения, по материалам ТУ Востказнедра и ИГН им. К.И. Сатпаева (по Бегаеву И.В., Полюнову В.И., Мысник А.М.)

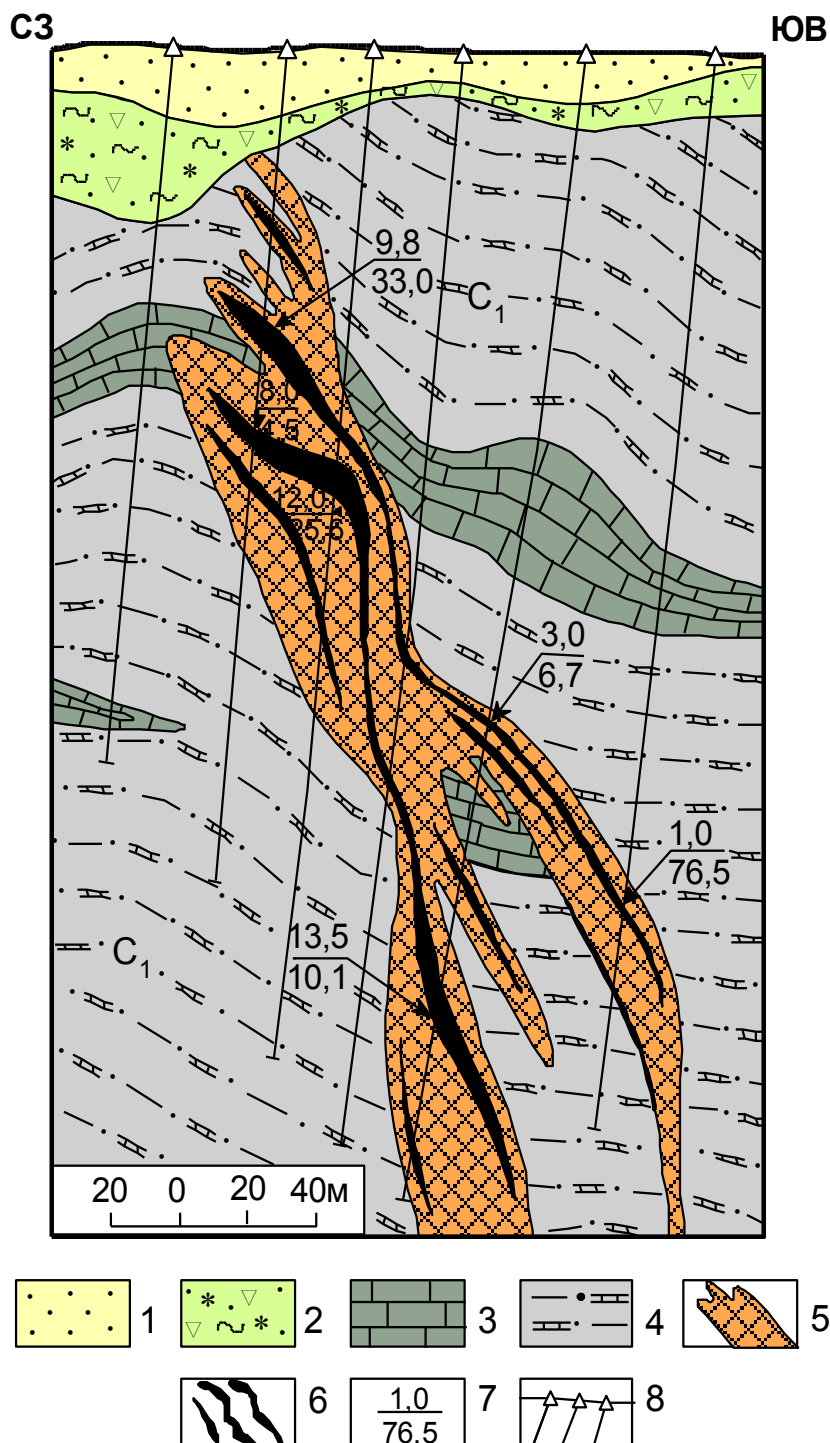
Рудоносная зона № 3 прослеживается на 800 м при мощности 10-100м. Здесь основное рудное тело №3 изучено по склонению на 700м (до глубины 200м от поверхности) и представлено окисленными рудами с содержанием золота от 3 до 10,2 г/т.

Рудоносная зона 4 расположена на северо-западном фланге месторождения в вулcanoгенно-осадочной черносланцевой пачке, по простирацию прослежено на 1700 м (при мощности в центральной части 100-150м), имеет крутое падение (70-90°). Известное здесь рудное тело №4 имеет длину 750м при мощности 20-30 м. Зона окисления развита до глубины 50-60 м. Содержание золота достигает 39,8 г/т (среднее 8,8 г/т). Разведано до глубины 300-400м от поверхности [22].

В восточной части месторождения, где сосредоточены рудные зоны 1-3, в рудовмещающем разрезе широко представлены известковые породы с обильной пришельфовой фауной.

В пределах рудных зон выделяются секущие или субсогласные линзообразные рудные тела мощностью от 1 до 40м, прослеженные на глубину

до 400м (рисунок 13). Границы рудных тел выделяются только по данным опробования. Богатое оруденение (с содержаниями золота до первых сотен г/т) распространено крайне неравномерно[23].



1 - кайнозойские рыхлые отложения; 2 - кора выветривания; 3-4 - отложения аркалыкской свиты: 3 - известняки, 4 - известковистые алевролиты; 5 - золотоносные зоны; 6 - рудные тела; 7 - характеристики золотоносных интервалов: в числителе - мощность в метрах, в знаменателе - среднее содержание золота, г/т; 8 - скважины.

Рисунок 13- Разрез по линии XIV Суздальского месторождения (по Бегаеву И. В.)

В поперечном разрезе зоны золото-сульфидной минерализации имеют сложную форму, обусловленную резким раздувом мощности в зоне контакта аркалыкских известняков с серпуховскими углисто-глинистыми алевролитами. Морфология их объясняется сочетанием крутопадающих разрывов с пологопадающими литологическими горизонтами. По К.Р. Ковалеву, А.С.Борисенко, Ю.А. Калинину и др., наиболее интенсивная золоторудная минерализация концентрируется преимущественно в меланжированных известковистых брекчиях.

Зоны первичного золото-сульфидного оруденения представлены раздробленными и сильно трещиноватыми углистыми и известково-углистыми алевролитами, известняками и песчаниками. Трещины выполнены кварцем, карбонатом, реже серицитом и хлоритом, образуя сложный штокверк. Содержание сульфидов от 0,5-1% до 10-15%, отмечаются жилы сплошного пирита мощностью до 0,5 м [23].

Золото-сульфидная минерализация представлена двумя типами:

1. Штокверковым (прожилково-гнездовокрапленным). Кварц-карбонатные штокверки преобладают на месторождении.
2. Стратиформным (вкрапленность сульфидов в известняках), имеющим локальное развитие.

Первый морфологический тип преобладает, развит повсеместно. Сульфиды приурочены как к самим прожилкам и последующим трещинам, так и равномерно пропитывают вмещающие породы. Размеры включений сульфидов в прожилках на порядок больше, чем во вмещающих породах. Количество сульфидов в прожилках сильно изменчиво.

Рудные зоны имеют зональное строение (сверху вниз): 1) углисто-кремнистые алевролиты (пирит + пирротин, ед. гнезда халькопирита); 2) углисто-известково-алевролитовая пачка с прослоями известняков (пирит + пирротин + арсенопирит); 3) существенно известковая пачка с прослоями известковистых алевролитов (повышенные концентрации пирита + пирротина + халькопирита, подчиненное значение сфалерит, блеклые руды и арсенопирит) [23].

Следует подчеркнуть, что на Суздальском месторождении среди других золотосодержащих минерализованных образований (углеродистых алевролитов и песчаников, магматических пород) по К.Р. Ковалеву [21] выделяются еще два типа рудовмещающих пород:

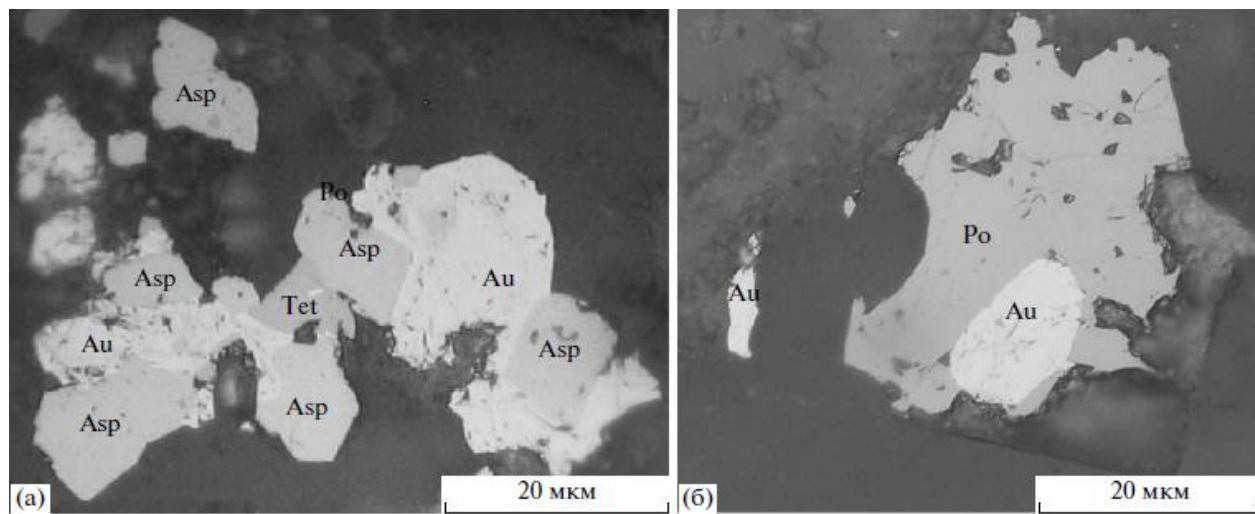
1. Брекчированные карбонатные породы с гнездово-прожилковой пирит-арсенопиритовой минерализацией, в которых содержание Au достигает первые десятки г/т.
2. Прокварцованные карбонатно-терригенные брекчии, представленные золотоносными кварц-карбонатными штокверками. Внешне это «интенсивно прокварцованные породы по брекчированным известнякам (джаспероиды) и углеродистым сульфидизированным алевропесчаникам и алевропелитам». Содержание золота по штуфным пробам высокое (сотни г/т).

До настоящего момента выделялось только свободное золото, размером от 0,03 до 0,35 мм. Золоторудные зоны сопровождаются первичными и

вторичными ореолами рассеяния As, Sb, Cu, Pb, Zn, Sn, W. То есть к главным рудным минералам относятся золото, арсенопирит, пирит и пирротин, второстепенные – антимонит, сфалерит, халькопирит, бертьерит и др. Нерудные минералы: кварц, серицит, кальцит, доломит, сидерит и каолинит.

В изучение типоморфизма минералов-индикаторов месторождения Суздальское – арсенопирита и самородного золота – значительный вклад внесли сибирские геологи Ю.А. Калинин, К.Р. Ковалев, Е.А. Наумов и др. [21].

Золото в рудах месторождения встречается как в невидимой форме в пирите и арсенопирите, так и в свободной форме (Калинин и др., 2009; Kovalev *et al.*, 2009). Свободное золото наблюдается преимущественно в прокварцованных брекчированных известняках, в штокверковом типе минерализации. Самородное Au находится в виде вкраплений размером от первых микрон до 100–150 мкм в пирите, пирротине, кварце и кальците (рисунок 14). Характерна ассоциация Au с рутилом, серицитом и хлоритом.



а- парагенезис золота (Au), арсенопирита (Asp) и теннантита (Tet), в отраженном свете;
б – парагенезис Au и пирротина (Po), в отраженном свете.

Рисунок 14 - Выделения свободного Au второй продуктивной золото-полисульфидной ассоциации [22].

Свободное самородное золото отчетливо разделяется на два главных морфологических типа: идиоморфное и неправильное, в соответствии с систематикой Н.В.Петровской (1973). Идиоморфное Au встречается в микрогнездах и микротрещинках преимущественно в окварцованных известковистых брекчиях и в виде одиночных кристаллов, реже – их сростков. Оно представлено изометричными округлыми и кристалломорфными пентагондодекаэдрического облика зернами, призматическими кристаллами или сочетаниями форм куба и октаэдра. Часто в микрогнездах окварцованных пород кристаллическое Au встречается в ассоциации с кальцитом и серицит-хлоритовым агрегатом. В них обычно присутствует серебросодержащее Au кристаллических форм и более позднее, возможно переотложенное,

высокопробное коралловидное Au. Взаимоотношения самородного Au с сульфидными минералами сложные. В одних случаях в Au встречаются реликты пирита (Ni-Co-As-содержащего), арсенопирита и никелина, в других – на него нарастают кристаллы арсенопирита, рутила, пирита, ауристита и ульманнита. Наложение сурьмяной минерализации сопровождается появлением сложных парагенезисов с ауриститом, электрумом, серебристым Au, ульманнитом, бертьеритом, арсенопиритом и антимонитом. Содержание Au в мономинеральных фракциях антимонита из такого типа минерализованных пород колеблется в широких пределах от 0.72 до 44 г/т. В основном Au руд месторождения имеет пробность – 930–980‰, причем в пределах отдельных

зерен наблюдаются вариации состава. С глубиной намечается тенденция увеличения пробности Au [21].

Арсенопирит. В минерализованных вмещающих породах Суздальского месторождения выделяется две морфологические разновидности арсенопирита – игольчатый и таблитчатый (Ковалев и др., 2011). Игольчатый арсенопирит встречается в рудах ранней пирит-арсенопиритовой продуктивной ассоциации и представлен игольчатыми кристаллами (10–100 мкм), образующими единичные или звездчатые вкрапления в серицитизированных углеродистых алевролитах и песчаниках. В минерализованных metabasalts и метадолеритах также присутствуют игольчатые и звездчатые выделения арсенопирита в ассоциации с пирротинитом [22]. В них кристаллы арсенопирита часто имеют корродированный облик, встречаются в виде реликтовых скелетных или зернистых агрегатов в пирротините. Таблитчатый арсенопирит наиболее широко представлен в рудах поздней золото-полисульфидной ассоциации в окварцованных и минерализованных брекчированных породах метасоматического облика и в минерализованной дайке гранит-порфира. Он характеризуется уплощенными изометричными кристаллами, часто ромбопирамидального облика, или их друзовидными сростками. Игольчатый арсенопирит по химическому составу нестехиометричен (отношения S/As 1.16–1.21). Таблитчатый арсенопирит соответствует стехиометрическому составу (отношения S/As 1.03–0.95). Отмечается некоторое обеднение Fe игольчатого арсенопирита. Наиболее высокие концентрации Sb (до 1.5 мас. %), Ni (до 0.5 мас. %) и Co (до 1.0 мас. %) встречены в таблитчатом арсенопирите. Минерализованные углеродисто-терригенные породы с тонковкрапленным игольчатым арсенопиритом содержат Au до десятков г/т. Степень золотоносности таких пород пропорциональна насыщенности арсенопиритом. Содержание Au в мономинеральных пробах арсенопирита широко варьирует. Наиболее высокие содержания Au (207–850 г/т) встречаются в игольчатом арсенопирите из руд ранней продуктивной минерализации. Таблитчатый арсенопирит обеднен Au (2–88 г/т) [22]. По своим типоморфным признакам высоко золотоносный игольчатый арсенопирит наиболее продуктивной минеральной ассоциации Суздальского месторождения аналогичен арсенопиритам вкрапленных руд крупных золото-сульфидных месторождений Сибири и Северо-Востока России, а также другим регионам мира, залегающих

в черносланцевых толщах различного возраста (Генкин и др., 2002; Волков и др., 2006; Ashley et al., 2000).

Пирит. В минерализованных породах Суздальского месторождения встречаются глобулярный, тонкокристаллический кубический и пентагондодекаэдрический пирит. Первые две разновидности характерны для углеродистых алевропесчаников и песчаников, нередко образуя сгустковые или конкреционные скопления размером 300–400 мкм. Часто центральные части таких образований сложены глобулярным пиритом, а внешние – тонкокристаллическим кубическим агрегатом. Пентагондодекаэдрический пирит имеет более крупнокристаллическое строение и встречается в ассоциации с пирротинном преимущественно в окварцованных брекчированных известняках и углеродистых алевропелитах, представляя вторую золотопродуктивную ассоциацию, нередко со свободным Au. Результаты атомно-абсорбционного анализа на Au и Ag мономинеральных проб пирита различных морфологических разновидностей приведены в табл. 4. По данным Ковалева К.Р. и др. (2012), высокие содержания А (до 4.9 мас. %) и Au (до 30 г/т) в пирите, вероятнее всего, связаны с присутствием в нем мелких вкраплений золотоносного арсенопирита. По их результатам электронно-зондового микроанализа раннего седиментационного глобулярного и кубического пирита и более позднего пирита пентагондодекаэдрического облика в них выявляются некоторые различия в содержании элементов примесей. Ранний пирит первой группы характеризуется постоянным присутствием Со (среднее – 0.06 мас. %), As (среднее – 0.2 мас. %) и Sb (среднее – 0.01 мас. %). Никель встречается в половине проанализированных проб в количестве первые сотые и тысячные доли мас. %. Пентагондодекаэдрический пирит характеризуется широкими вариациями значений этих элементов – от предела обнаружения до первых чисел мас. % [22].

Пирротин встречается в виде таблитчатых кристаллов, зерен неправильной формы и агрегатов размером до 200–300 мкм. Часто в породах пирротин образует микропрожилки и гнездовые выделения. В минерализованных метадолеритах пирротин ассоциирует с тонкопризматическим и тонкоигольчатым арсенопиритом, халькопиритом, пиритом, сфалеритом. Вкрапления порфиروبластов пирротина часто имеют ситовидное строение и содержат вкрапления и скелетные кристаллы Со'содержащего арсенопирита, галенита, глаукодота и нерудных минералов. Пирротин накладывается на раннюю арсенопиритовую минерализацию. По химическому составу и повышенной магнитности пирротин относится к моноклинной разновидности. Средний химический состав его по данным 60 анализов составляет (мас. %): Fe – 58.8, S – 39.79. Это отвечает формуле (Fe_{5.95}S₇). Из примесей в пирротине встречаются (мас. %): Со до 0.126, Ni до 0.233 и As до 1.86 [22].

В аншлифах из первичных руд отмечаются вкрапленные, прожилково-вкрапленные текстуры и аллотриоморфнозернистые или гипидиоморфнозернистые структуры. Порядок выделения минералов: рутил – арсенопирит – пирротин – халькопирит (сфалерит) – марказит – лимонит.

Таким образом, первичные руды Суздальского месторождения связаны с зонами гидротермально измененных осадочных пород повышенной карбонатности, нарушенных разрывными нарушениями. Поэтому месторождение может быть отнесено к золото-карбонатно-сульфидному типу. По условиям образования оно близко к месторождениям бакырчикского типа Калбы (золото-углеродисто-сульфидного). Отличия Суздальского месторождения заключаются в повышенной известковистости стратиграфического разреза, минералогическим составом руд (появление рутила и пирротина), меньшими концентрациями и свободной формой золота, развитием кор выветривания с промышленным содержанием золота [23].

На Суздальском месторождении развита линейно-площадная кора выветривания мел-палеогенового возраста мощностью 10-80 м. В ней выделяются три зоны: верхняя глинистая, средняя щебнисто-глинистая и нижняя щебнистая с подчиненной долей глинистых минералов [18, 19, 21, 24].

Пестрые глины верхней зоны, заполняющие провалы, линзы и карманы в приповерхностной части коры выветривания, имеют преимущественно каолиновый (50-60 %) состав с примесью смешанно-слоистых минералов (до 10-20 %) и монтмориллонита (10-20, иногда 40 %). Наблюдаются реликтовые структуры исходных пород.

Структурные глины каолинит-гидрослюдистого состава средней части разреза содержат примесь монтмориллонита и кремнисто-гетитовых прожилок. Количество каолинита от 10-15 до 25-40 %, гидрослюд 20-50 %. Обломочный материал – лимонитизированные алевролиты, выщелоченные известняки, кварцитоподобные породы.

Слабо каолинитизированные щебнисто-гидрослюдистые образования нижней зоны имеют хорошо сохранившуюся структуру исходных пород. Значительна доля гидроокислов марганца, гидрогетитовых и гидрогематитовых скоплений, часты обломки, линзовидные обособления и пропластки углеродистых сланцев, кремней, известняков и опаловидных пород.

Короворудные кулисообразные залежи с поверхности представлены железными шляпами и телами джаспероидов северо-восточного простирания протяженностью до 0,8-1,0 км и мощностью десятки метров. На глубине они сопряжены с первичным источником Au – телами сульфидизированных железисто-карбонатных метасоматитов. Содержания золота в коре выветривания от 0,п до 60-80 г/т, редко более. В крупном рудном теле № 1 диапазон концентраций Au от 0,п до 125 г/т. Наиболее часто встречающиеся значения 1,2-10,5 г/т, среднее 9,8 г/т. Рудные столбы Au 30-100 г/т приурочены к пересечениям зон трещиноватости северо-восточного и субширотного направлений. Содержания As от 0,33 до 1,38 % [21, 23].

По разрезу коры выветривания отчетлива корреляция золота с SiO_2 и As. Во всех зонах устойчива геохимическая ассоциация Au-As-Sb-W.

Основные формы нахождения гипергенного Au Суздаля: 1) самородная; 2) тонкодисперсная в продуктах окисления сульфидов и магнетита; 3) сорбированная глинистыми частицами пелитовых фракций. Преобладает золото пылевидное до 50 мкм, очень мелкое до 0,1 мм и мелкое до 1,0 мм.

Основная масса Au в классе крупности –0,1 мм. Отличительная черта гипергенного Au – чрезвычайно высокая пробность (963-1000). Для золота характерны идиоморфные зерна, кристаллы и их сростки. Широко представлены октаэдры Au с ровной и гладкой поверхностью. В зонах дробления и милонитизации нередки мелкие кристаллы и сростки бипирамидальной формы, тонкие тригональные пластинки с блестящими гранями, проволоочные, волосовидные, булавообразные выделения. Отмечаются корродированные пластинки Au с гексагональным поперечным сечением и следами спирального роста. Показательны пучковидные скопления и друзовые каркасы изометричных кристаллов. Встречаются частицы очень мелкого Au в виде скипетров, гантелей, лепешек, палочек, амебообразных выделений. В коре выветривания достаточно широко распространены дендритовидные обособления изометричных и удлинённых корродированных кристаллов размером до 0,75x0,5 мм [21, 23].

Значительная часть золотин покрыта пленками гидроксидов железа и марганца. Прожилково-пленочное губчатое Au в верхнем горизонте пестроцветных глин, ассоциирующее с желтоватым кварцем, – типичное гипергенное «горчичное» золото, легко рассыпающееся при надавливании. Губчатое Au образует наросты на поверхности первичных комковатых золотин. В целом в коре выветривания Суздаля наибольшим распространением и широким морфологическим разнообразием характеризуются сростки кристаллов и друзовидные агрегаты гипергенного золота [21, 23].

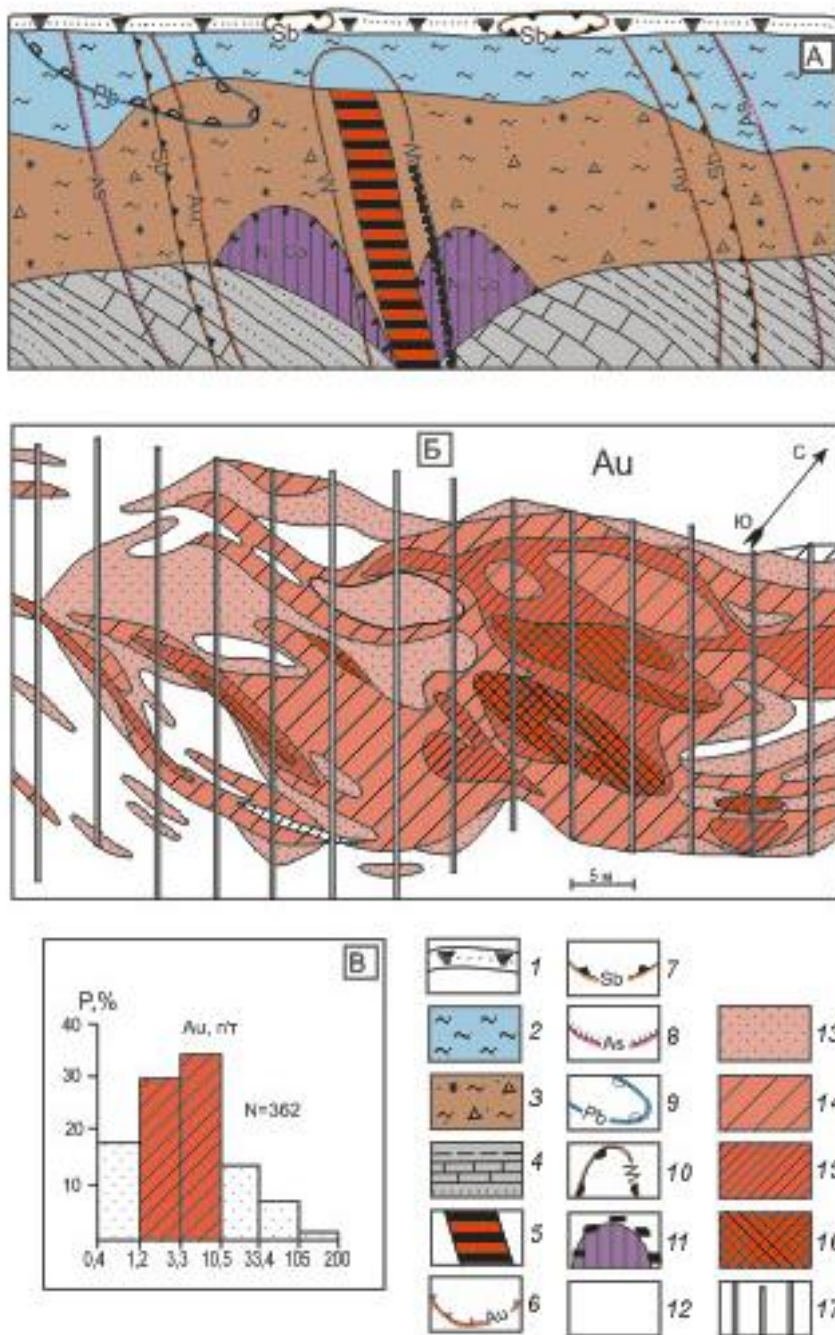
Фазовый состав золота в окисленных рудах, %: в сростках с сульфидами и породой – 72,6; свободное Au – 11,6; тонкодисперсное в нерудных минералах – 8,9; в пленке кислоторастворимых минералов – 5,3; тонкое в окисленных пирите и арсенопирите – 2,6.

В целом на месторождении тонкодисперсное золото связано в основном с арсенопиритами игольчатой и звездчатой морфологии. Свободное золото наблюдается преимущественно в прокварцованных брекчированных известняках, в штокверковом типе минерализации [21]. Как видно, на Суздальском месторождении фиксируются золотоносные джаспероиды, благоприятная роль вмещающей среды (повышенной карбонатности и углеродистости) в процессах рудообразования проявляется достаточно четко. Минералами-индикаторами золотого оруденения могут служить золотосодержащий арсенопирит, пирит нескольких генераций, пирротин, золото тонкодисперсное и видимое самородное в ассоциации с нерудными минералами (кварц, кальцит, доломит и серицит).

2.2.3 Проблема возраста и происхождение месторождения

Суздальское месторождение находится в висячем боку Чарско-Горностаевской офиолитовой сутуры – линии стыка казахстанского палеоконтинента и Алтае-Монгольского тектонического блока. Объект локализован в юго-восточной части Семейтауской вулканоструктуры над валовым поднятием метабазальтового слоя земной коры, в зоне Суздальского северо-восточного разлома (рисунок 15). Суздальское

месторождение содержит руды эндогенного и экзогенного классов [1, 7, 8, 18, 19, 25-27].



А – геохимическая модель золотоносной коры выветривания (по Девяткин и др., 1987),
 Б – горизонт 327 м, рудное тело №1, распределение золота в коре выветривания,
 В – гистограмма распределения Au (составил М.С. Рафаилович по материалам И.В. Бегаева).

1 - почвенно-растительный слой; 2 - красноцветные глины павлодарской свиты; 3 - нерасчлененная кора выветривания; 4 - терригенно-карбонатная формация C1 возраста (известняки, углистые алевролиты, песчаники); 5 - золоторудное тело в коре выветривания; 6-11 - геохимические ореолы: 6 - Au 0,0n-0,1 г/т, 7 - Sb 0,01 % и более, 8 - As 0,01-0,1 % и более, 9 - Pb 0,006-0,05 %, 10 - W 0,002-0,004 %, 11 - Ni и Co 0,01 % и более; 12-16 - концентрации Au в рудном теле № 1, г/т: 12 - менее 1,0, 13 - 1,0-2,9, 14 - 3,0-9,9, 15 - 10,0-29,9, 16 - 30,0-125,0; 17 - линии опробования

Рисунок 15 - Месторождение Суздальское

Рудовмещающий горизонт, по М.М. Старовой, содержит углеродистое вещество (лейсты, стяжения, пигментация, прожилки), сингенетические глобулы пирита, марказита и пирротина, минерализованные органические остатки. По геолого-геофизическим данным В.Д. Борцова, А.М. Мысника, Б.А. Дьячкова, рудный объект залегает в 2,0-2,5 км выше верхней кромки скрытого диорит-гранодиоритового интрузива кунушского комплекса (коллизийный этап). С данным интрузивным массивом связано формирование основных объемов ранних золото-сульфидных вкрапленных руд. Углеродисто-терригенно-карбонатные осадки выполняли роль первичного источника золота, катализатора рудного процесса и геохимического барьера. Объект находит отражение в геофизических полях: магнитном (положительная аномалия над интрузивом диорит-гранодиоритов), силы тяжести (зона разуплотнения пород), электрическом (аномалия вызванной поляризации). В зонах смятия и дробления терригенно-карбонатных осадков локализованы дайки кварцевых порфиров, гранит- и гранодиорит-порфиров (нередко гидротермально измененные и сульфидизированные) [6].

Возраст рудной минерализации месторождения Суздальское ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ геохронология по гидротермальным серицитам, млн. лет):

- 1) $281,9 \pm 3,3$ – вкрапленные пирит-арсенопиритовые руды с тонкодисперсным золотом,
- 2) $248,3 \pm 3,4$ – окварцованные брекчированные породы со свободным золотом,
- 3) $241,9 \pm 2,7$ – поздние кварц-карбонатные прожилки с лепидолитом.

Семейтауская вулcano-плутоническая структура пермо-триасового возраста, расположенная северо-западнее месторождения, выполняла, по В.Н. Любецкому, роль «горячей» точки. С Семейтауским очагом внутриплитного магматизма связаны регенерация раннего золота и вторичное обогащение рудных залежей.

Первичные рудные тела северо-восточного простирания, секущие карбонатно-терригенную толщу, представлены зонами окремнения сложной морфологии, имеющими крутое падение ($70-80^\circ$), длину 200-600 м, мощность от первых метров до 30-80 м. Оруденению предшествовали дробление, окремнение, карбонатизация и пиритизация пород.

Первичные рудные тела северо-восточного простирания, секущие карбонатно-терригенную толщу, представлены зонами окремнения сложной морфологии, имеющими крутое падение ($70-80^\circ$), длину 200-600 м, мощность от первых метров до 30-80 м. Оруденению предшествовали дробление, окремнение, карбонатизация и пиритизация пород.

Единого мнения по возрасту Суздальского месторождения нет. Изложенные выше данные позволяют считать, что первичное золото-сульфидное оруденение генетически связано с позднекаменноугольным магматизмом, проявленным в виде малых интрузий и даек гранодиорит-плагиогранитового состава [28]. Золотоносные зоны и рудные тела на глубине срезаются Горностаевским надвигом, который в свою очередь прорывается вулканитами Семейтау и субвулканической интрузией гранит-порфиров

Майчеку. Последние имеют свежий кайнотипный облик, рудоносные зоны и геохимические аномалии резко обрываются у контакта с вулканической постройкой. Золотоносные коры выветривания, имеющие промышленное значение, связаны с мезозойским этапом стабилизации. По условиям образования Суздальское месторождение имеет определенные черты сходства с «карлинским типом» крупнообъемных золоторудных месторождений [29, 30], что значительно повышает его перспективы и является одним из важнейших критериев для поиска подобных месторождений в Семипалатинском Прииртышье.

Однако имеются представления о более молодом мезозойском возрасте рассматриваемого месторождения в связи с семейтауским комплексом и другими геологическими процессами (Малыгин, Нахтигаль, Бегаев, 1995; Зейлик, 2001; Нарсеев, 2002; Ковалев и др., 2006). Можно согласиться с авторами, что Суздальское месторождение сформировалось в течение нескольких этапов тектоно-магматической активизации, но первичное золото-сульфидное оруденение локализовалось до формирования Семейтауского плюма с последующим перераспределением золота в мезозойских корях выветривания. Такая неопределенность в возрастной датировке промышленного месторождения (запасы Au порядка 100т) затрудняет выбор оптимального направления прогнозно-поисковых работ и вызывает необходимость проведения дополнительных научных исследований для решения данного вопроса.

На Суздальском месторождении на первом этапе разрабатывались вторичные (остаточные) скопления металлов в линейных корях выветривания каолинит-гидрослюдистого состава мощностью до 40-50м. Рентабельной была открытая отработка карьерами с применением кучного выщелачивания руд. Общие ресурсы золота месторождений этого типа весьма значительные, на уровне крупного месторождения. В настоящее время на месторождении разрабатываются первичные золото-сульфидные руды, содержащие свободное золото.

Суздальское месторождение – пример унаследованности корой выветривания многих признаков первичных пород и руд. Преобладающая часть самородного Au – достаточно глубоко проработанное золото остаточного типа. Преемственность типоморфных свойств благородного металла – диагностическая черта рассматриваемого объекта, наглядный поисковый критерий.

Следующий важный критерий – тождество геохимических спектров и геохимической зональности первичных и окисленных руд [31]. Геохимическая модель Суздаля представлена устойчивым набором компонентов: Au, As, Sb, Hg, Ag, Pb, Cu, Zn, W, Ni, Co, Mn, Cr, V, Ba, F и др. Первые четыре элемента составляют геохимическую ассоциацию, сближающую Суздаль с месторождениями Карлин-тренда. Наиболее обширны (длина до 1,0-1,5 км, ширина до десятков-первых сотен метров) и контрастны вторичные и первичные ореолы Au, As и Sb. Они формируют чехлы симметричного строения, облекающие крутопадающие залежи со стороны висячего и лежащего

боков. Локальные ореолы Sb закрепляются в почвенно-растительном горизонте. Свинец образует надрудный ореол в коре выветривания и отложениях павлодарской свиты. Ni и Co накапливаются в нижней зоне коры выветривания. Ореол W максимально приближен к рудному телу. Вектор геохимической зональности Суздаля: Ni, Co – W, As, Au, Ag – Sb – Pb. Золото наиболее тесно коррелирует с As, Sb и W [21].

Для поиска новых месторождений перспективны блоки, линзовидные тела олистостромовых известняков, подверженных изменениям (скарнирование, окремнение, аргиллитизация, пиритизация и др.) под влиянием интрузий, в зонах меланжирования и покровно-надвиговых структурах.

2.3 Золото-сульфидно-углеродистый (бакырчикский) тип оруденения

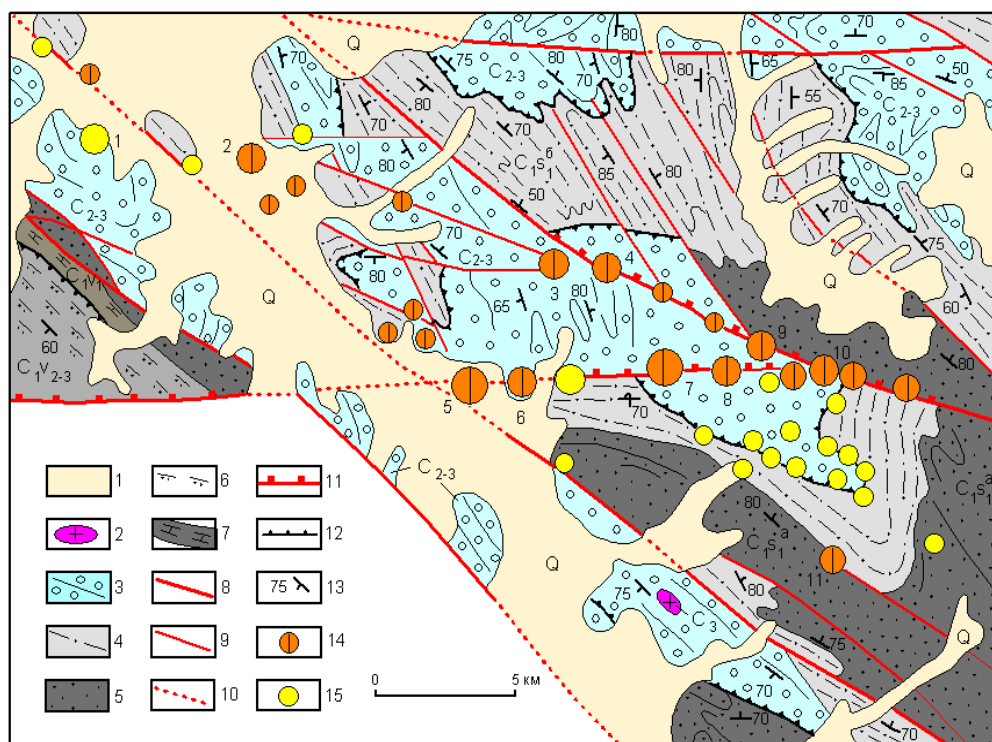
2.3.1 Особенности геологического строения месторождения Бакырчик

Месторождение Бакырчик описано многократно [1,2,8,12,16,20,28,31-36,41 и др.].

Толща темных филлитизированных пелитолитов (D_3bm_2), занимает нижнее положение в разрезе описываемого района. Ее выход установлен в районе села Игоревка (игоревская толща) и слагает центральную часть Игоревского тектонического блока, ограниченного на северо-востоке одноименным разломом, на юго-западе — одной из ветвей Западно-Калбинского разлома. Толща сложена фациально-однородными темно-серыми и дымчато-серыми пелитолитами, реже алевролитами с редкими тонкими прослоями мраморизованных мелкодетритовых пелитоморфных известняков коричневого цвета. Пелитолиты и алевролиты под воздействием регионального метаморфизма преобразованы в филлиты, известняки мраморизованы. Общая мощность толщи составляет не менее 300 м, ее нижний контакт не определен, верхний предлагается проводить по появлению в разрезе вулканитов базальтоидного состава и генетически связанных с ним фтанитов и яшм.

Толща вулканогенно-кремнистых отложений (карабайская свита D_3-C_1) согласно перекрывает толщу темных филлитизированных пелитолитов. Она сложена покровами базальтов, субщелочных оливиновых базальтов, трахибазальтов и реже андезито-базальтов. Лавы переслаиваются с агглютинатами и туфами того же состава, а те и другие - с пачками тонкослоистых фтанитов, яшм, известковых пелитолитов и пластовых пелитоморфных известняков при подчиненном значении туфоалевролитов и туфопесчаников. Мощность карабайской свиты оценивается в 1000 м [32].

Известняково-пелитолитовая толща (аркалыкская свита C_{1ar}) согласно перекрывает вулканогенно-кремнистые отложения карабайской свиты. Она сложена довольно однообразными органогенными известняками, формирующими иногда крупные биостромы и биогермы; пластовыми детритовыми и пелитоморфными известняками в переслаивании с пачками сильно известковистых пелитолитов и реже алевролитов. Наиболее полный разрез толщи наблюдается в 6 км к юго-востоку от Черниговки в горах Актас. Мощность аркалыкской свиты составляет 650-750 м (рисунок 16).



1 – четвертичные отложения; 2-7 – геологические формации: 2 – плагиогранит-гранодиоритовая, C_3 , 3 – молассовая лимническая углеродистая, C_{2-3} , 4, 5 – граувакковая алевролитово-песчанниковая, C_{1s} (4 – верхняя песчаниково-алевролитовая и 5 – нижняя песчаниковая подформации), 6 – флишеидная углеродисто-известковисто-терригенная, C_{1v2-3} , 7 – известняково-песчаниково-алевролитовая, C_{1v1} ; 8-11 – разрывные нарушения (8 – глубинные, 9 – мелкие разрывы, 10 – под рыхлыми отложениями, 11 – рудоконтролирующие); 12 – надвиги; 13 – элементы залегания; 14-15 – рудные формации (14 – золото-мышьяково-углеродистая, 15 – золото-кварцевая).

Месторождения. 1 – Эспе, 2 – Костобе, 3 – Дальний I, 4 – Дальний, 5 – Большевик, 6 – Челобай, 7 – Бакырчик, 8 – Глубокий Лог, 9, 10 – Промежуточное, 11 – Бижан.

Рисунок 16 - Геологическая карта Бакырчикского рудного поля (с использованием материалов В.И.Тихоненко)

Флишевая толща ($C_{1s}-C_{2b}$) несогласно перекрывает визейские известняково-пелитолитовые слои аркалыкской свиты, а также фамен-турнейские отложения карабайской свиты. В нижней части флишевой толщи преобладает грубослоистая песчаниковая пачка мощностью около 300 м, в верхней — тонкослоистая, существенно алевролитовая. В основании нижней пачки местами наблюдаются прослои базальных конгломератов, которые прослеживаются по простираению на значительные расстояния, повторяя все складчатые структуры. Повсеместно в них присутствуют валунные, галечниковые и щебнистые обломки пестроокрашенных фтанитов, красных и зеленых яшм, базальтов, туфов и мраморизованных органогенных известняков. Приведенные факты позволяют сделать вывод о перестройке бассейна осадконакопления на границе визейского и серпуховского веков нижнего карбона.

Нижние элементы флишевых ритмов обычно сложены мелкозернистым, средне- или крупнозернистым граувакковым песчаником с градационной слоистостью и размывами в основании. Нередко слои на нижней поверхности имеют скульптурные гиероглифы. Второй элемент ритма сложен темно-серым углисто-глинистым алевролитом, содержащим многочисленные фукоиды. Редко в виде тонкой полоски появляется третий элемент ритма. [32].

Буконьская свита (C_{2-3} bk) залегает согласно с нижележащей флишевой толщей с локальными размывами на границе. Разрез буконьской свиты имеет ритмичное строение. Исследованиями было обосновано выделение двух крупных регрессивных ритмов в пределах Кызыловского рудного поля. В пределах отдельных элементов ритма наблюдаются вариации мощностей, смена литологического состава и характера текстурных особенностей. Нижний ритм устроен следующим образом [32].

Пачка А состоит из конгломератов, гравелитов, разномзернистых песчаников и переслаивания алевролитов и песчаников. Грубообломочные породы плохо сортированы, не окатаны, часто в них встречаются обломки («лепешки») алевролитов. Как правило, слоистость грубая, нечеткая и образована чередованием пород разного гранулометрического состава. Определение ориентировки разреза в этой пачке часто бывает затруднено. Преобладают средне- крупнозернистые песчаники. Среди обломков преобладают вулканогенные породы среднего состава, цемент кремнисто-глинистый. Пачка *А* выходит на поверхность в районе участка Загадка к востоку от карьера жилы Километровой, а также южнее карьера № 2 месторождения Бакырчик. Мощность пачки составляет 150 м [32].

Пачка В. Переслаивание алевролитов и песчаников с преобладанием алевролитов, линзы и прослои «мусорных» пород, линзы косослоистого переслаивания окремненных алевролитов. В пределах этой пачки интенсивно проявлены фациальные замещения, выражающиеся в изменении соотношения алевролитов и песчаников, их мощностей, характере текстурных взаимоотношений. В пачке *В* также встречаются песчаники с включениями алевролитов. Единственное, на что здесь необходимо обратить внимание, это следующее - отнесение песчаников с включениями («лепешками») алевролитов к конгломератам является неправомерным, так как при употреблении термина «конгломерат» имеются определенные условия и процессы, которые в данном случае не имели места. Для описываемой пачки не характерно присутствие и песчаников с обломками размером более 0,5 см. В целом песчаники занимают и подчиненное положение, хотя встречаются линзы мощностью до 20 м. Состав их граувакковый, цемент - смешанного состава глинисто-карбонатный, алевролиты состоят из кварца, плагиоклаза, гидрослюда, хлорита, доломита. В разрезе пачки *В* отмечаются линзы и прослои окремненных алевролитов тонкого, часто косослоистого строения. Эти породы не имеют широкого распространения в рудном поле. Они прослеживаются в широтном направлении в 150-200 м от линии карьер Чалобай - карьер № 4 - уч. Центральный, а также севернее долины Холодного Ключа в районе уч. Загадка, где слагают серию линз широтного простирания. Косослоистое переслаивание

окремненных алевролитов — очень специфическое образование, которое нигде в разрезе рудного поля не было встречено и ранее не описано. Возможно, образование таких пород связано с Кызыловско-Теректинской зоной олистостромов и клиппов Чарского офиолитового пояса. В пределах пачки широко распространены образования, отнесенные к фации микситов-грубокластических комплексов пород, состоящих из обломков любых размеров и форм, хаотически рассеянных в более тонкозернистой основной массе (матриксе). Обломочный материал микситов состоит из кварца, плагиоклаза, тонкозернистых вулканогенных и метаморфических пород. Здесь же встречается большое количество флоры и рассеянного органического вещества, придающего породам специфический темный цвет. Н. А. Фогельман породы аналогичного литологического облика выделила в самостоятельную стратиграфическую единицу - бакырчикскую свиту. Возраст по определениям флоры, сделанным В.Мейеном, является верхнекаменноугольным. Нерешенным остается вопрос о характере контакта бакырчикской толщи (свиты) с подстилающими породами. Верхний контакт определен как тектонический - по нему на толщу надвинуты отложения серпуховского яруса [32].

Нижний и верхний контакты являются согласными. На нижнем контакте установлены многочисленные случаи локального размыва. Бакырчикскую толщу следует рассматривать, как специфическую фацию буконьской свиты. Учитывая, что в ее пределах собраны растительные остатки среднего и верхнего карбона, возраст буконьской свиты предлагается определять как средне-верхнекарбонный. Особый интерес к этой пачке связан с тем, что именно к ней, а точнее к фации микситов в ней, приурочен основной из трех известных ныне рудный уровень Кызыловского рудного поля. Мощность пачки *В* оценивается в 350 м [32].

Пачка С представлена переслаиванием алевролитов и песчаников с преобладанием последних. Песчаники повсеместно содержат гальку («лепешки») алевролитов. Состав их граувакковый, глинистого матрикса не более 15%, цемент карбонатный, углисто-карбонатный, кремнистый. В пределах пачки происходит возрастание мощности с запада на восток, цемент становится более углистыми, породы - более грубозернистыми. Прослои микситов редки. Состав пачек *В* и *С* близок, различны лишь соотношения количеств песчаников и алевролитов. В пачке *С* отмечаются прослои гравелистых песчаников. Пачка *С* является верхним элементом первого регрессивного ритма, выделенного в разрезе буконьской свиты, в основании которого лежат пачки *А* и *В*. Породы пачки *С* широко распространены на площади рудного поля. Они слагают область к северу от шахты Чалобай и поле Центрального рудного тела. Мощность пачки составляет 400 м, она нарастает в северо-восточном направлении [32].

Пачка Д начинает второй крупный регрессионный ритм и сложена переслаиванием алевролитов и песчаников при преобладании последних. В ней распространены линзы и прослои микситов. Породы пачки территориально расположены севернее выходов отложений пачки *В*. В ее пределах размещается

второй рудный уровень, что подтверждается результатами выборочного опробования, проведенного при картировании. Мощность пачки 400 м. Она требует специального прослеживания и опробования [32].

Пачка Е слагает верхний грубый элемент второго ритма и венчает отложения буконьской свиты в этом районе. Сложена она средне-крупнозернистыми песчаниками и гравелитами с галькой алевролитов, а также переслаивание алевролитов и песчаников с преобладанием последних. Полная мощность пачки неизвестна (во всяком случае, она больше 80 м как это отмечено при картировании разреза по водоводной канаве за северной рамкой поля). Минерализация в породах пачки неизвестна, перспективы ее ограничены [30].

Следует отметить, что терригенные породы аркозового и основного состава отвечают либо грубозернистым и гравелистым разностям песчаников верхнего мезоритма, либо переходным фациям «мусорных» гравелитов и песчаников нижнего элемента мезоритма. Это свидетельствует о том, что бассейн осадконакопления пород буконьской свиты, имел два источника сноса - основной (граувакки) и второстепенный (аркозы).

Как указывалось выше, микститы являются фацией терригенных пород буконьской свиты. Мощные выдержанные горизонты «мусорных» пород, вмещающие рудные тела, приурочены к нижнему (тонкому) элементу мезоритмов и занимают три характерные позиции в разрезе:

нижняя часть разреза первого элемента мезоритма на границе базальной пачки – месторождение Бакырчик;

верхняя часть разреза первого элемента мезоритма на границе со вторым элементом мезоритма — западный фланг месторождения Бакырчик;

средняя часть разреза первого элемента мезоритма - восточный фланг месторождения Бакырчик.

Наличие, по меньшей мере, трех стратиграфических уровней развития помещающих микситов определяет этажность промышленного оруденения и существенные перспективы рудного поля.

Майтюрбинская серия (C_3-P_1) представляет орогенный этап развития региона и сложена базальными конгломератами, гравелитами и песчаниками, состоящими из обломков пород различных пачек буконьской свиты. Размер обломков остроугольной неправильной формы изменяется от долей миллиметра до десятков см. Эти отложения в пределах Кызыловского рудного поля и Бакырчикского рудного района ранее не выделялись. Отложения майтюрбинской серии в пределах Кызыловского рудного поля слагаются две мульды, которые следует относить ко второму структурному этажу, отделенному от первого, сложенного породами буконьской свиты, двумя этапами тектонической деформации. Мощность отложений майтюрбинской серии в изученном районе не превышает 150 м [32].

Из более молодых отложений в пределах Кызыловского рудного поля встречаются только четвертичные образования.

Заключая раздел стратиграфии, необходимо подчеркнуть, что выдвигаемое представление о рудоносных фациях буконьской свиты требует дальнейшего

обоснования. Несомненно, одно - рудоносная толща и рудные пачки вложены в разрез букони, имея «сверху» и «снизу» переходные толщи.

2.3.2 Минеральные парагенетические ассоциации месторождения

Вещественный состав руд месторождений Кызыловской зоны изучен детально и отражен в отчетах по исследованиям Ю.А.Овечкина, П.Г.Кузнецова, Е.И.Боярской и др. за период разведки с 1959 по 1968 гг. (1969); М.М. Старовой, А.М.Гаврилова (1974); В.А. Нарсеева, М.М.Старовой, Г.Б.Левина (1980); М.М. Старовой, М.С. Рафаиловича, Е.В. Бахановой и др. (1982); М.М. Старовой, Е.В. Бахановой, В.В. Старовой (1984); С.И. Игнатьева, И.В. Бегаева, А.В. Юркова и др. (1989).

В этих работах отмечаются следующие характерные черты рудной минерализации:

- распределение главных рудных минералов в углеродистых породах имеет вкрапленный характер;
- основными носителями и концентраторами золота являются пирит и арсенопирит;
- метасоматическая минерализация обычно приурочена к участкам развития в породах сульфидов железа осадочного генезиса или железистых карбонатов;
- вкрапленники золотоносных сульфидов сопровождаются оторочками нерудных минералов карбонат-кварцевого, серицит-хлорит-кварцевого, альбит-серицит- кварцевого состава.

Кроме того, там же приводятся данные о последовательности минерало-парагенетических ассоциаций, описываются главные рудные минералы и их типоморфные особенности (элементы-примеси, микротвердость, параметры элементарной ячейки, термоЭДС), выявляются золотоносные разновидности главных рудных минералов — пирита и арсенопирита [33-38].

Основными минерало-парагенетическими ассоциациями, отражающими длительность рудного процесса являются:

1. Магнетит, ильменит, рутил — обломочная фация.
2. Пирротин-I, мельниковит, мельниковит-пирит-I, мельниковит-марказит, графит, углистое вещество - продукты осадочно-метаморфогенного генезиса.
3. Пирротин- II, мельниковит-марказит-пирит, положение относительно ассоциаций 2 и 4 неясно.
4. Пирит- II, арсенопирит, золото- I - минералы главной стадии рудообразования; главные нерудные - кварц, карбонаты; золото в пирите и арсенопирите.
5. Пирит- II, герсдорфит, арсенопирит, золото- I — аналог предыдущей ассоциации, но проявляется только в дайках.
6. Пирит- II, золото- I с халькопиритом, шеелитом; главные нерудные - черные железо-магниевого карбонаты (брейнерит) и кварц; золото - свободное. Эта ассоциация проявлена только на Глубоком Логе (на глубине 500 м) и Бакырчикском месторождении (на глубине 1000 м).

7. Сфалерит, галенит, халькопирит, пирит, золото- II, пирротин- III; нерудные - кварц, хлорит, альбит, карбонаты. Эта минеральная ассоциация рассматривается как продукт второй гидротермальной стадии.

8. Антимонит, марказит- III, сульфосоли мышьяка, сурьма самородная, золото- III, серебро - продукты поздней гидротермальной стадии, явно секущей образования всех предыдущих стадий; главные нерудные - кварц и кальцит.

9. Халькопирит, пирротин.

10. Пирротин, никелин, маухерит, халькопирит; временная связь этой ассоциации, развитой на участках Загадка и Бакырчик, с другими минеральными ассоциациями не установлена [32].

Мельниковит-пирит и мельниковит-марказит. Эти минералы создают скрытокристаллические землистые массы, шаровидные скопления, глобулярные, коломорфные, сферолитовые выделения размером от микрон до десятых долей мм (редко более), ассоциирующие с пирротином, пиритом, марказитом. Наблюдаются все стадии перекристаллизации мельниковит-пирита в крупные выделения кристаллического пирита. Характерной формой выделения являются глобули и овоиды [32].

Пирит представлен тремя разновидностями. *Пирит-I* ассоциирует с глобулярными разновидностями дисульфидов железа. Он обнаруживается во всех разностях углеродистых осадочных пород, имеет гексаэдрическую огранку кристаллов размером от 0,1 до 1-2 мм. В кристаллических образованиях структурным травлением выявлено глобулярное внутреннее строение, что дает основание предполагать формирование подобного пирита за счет дисульфидов железа глобулярного строения. Пирит-I характеризуется электронно-дырочной проводимостью, низкими (до 125 мкВ/град) значениями коэффициента термоЭДС, параметр элементарной ячейки изменяется от 5,406 до 5,409 Å, отношение серы к железу - 1,93±2,03. Характерная примесь - марганец. По данным исследований, сингенетичная сульфидная минерализация присутствует во всех породах Бакырчикского рудного района, хотя количество ранних сульфидов колеблется от одиночных кристаллов до прослоев пиритолитов и зависит от литологического состава вмещающих пород. Минимальное количество и разнообразие форм выделения дисульфидов характерно для монотонных песчаников и гравелитов, где доля дисульфидов не превышает 1%, а микровыделения неправильной формы наблюдаются в обломках пород, отмечаются так же редкие овоиды и кристаллы гексаэдрического габитуса. Для переслаивания характерен более обширный комплекс форм выделений: глобули, линзовидные и сложной формы стяжения, послойные скопления массивного пирита, рассеянные кристаллы. Более обогащены дисульфидами железа по сравнению с алевролитами песчаниковые прослои, однако, относительное количество дисульфидов выше в пачках переслаивания с преобладанием алевролитов [32].

Наибольшим разнообразием форм характеризуются дисульфиды железа в породах рудной части - микститах и углисто-глинистых алевролитах. Это обстоятельство, по-видимому, связано с более разнообразным набором литотипов, принимающим участие в ее строении. Здесь встречаются: рассеянная

вкрапленность, массивные линзо- и грибообразные стяжения с ореолами рассеянных ("облачных") дисульфидов вокруг них, прослои пиритолитов, сгустковых скоплений типа "звездное небо". Соотношение количеств сингенетических дисульфидов железа в песчаниках переслаивания и породах рудной пачки составляет примерно 1:3:6

Пирит-II наиболее распространен. Характеризуется пентагондодекаэдрическим, реже гексаэдрическим обликом. Часто отмечаются комбинированные формы кристаллов с преимущественным развитием граней пентагондодекаэдра. Пириту- II свойственны зональные кристаллы. Он тесно ассоциирует с арсенопиритом, составляет 75% общего количества пиритов. В нем присутствуют тонкие неправильные выделения халькопирита, сфалерита, теннантита. Из нерудных минералов с ним связаны гребенчатый кварц, серицит, реже альбит. Пирит-II характеризуется дырочной проводимостью, вариациями коэффициента термоЭДС от 200 до 410 мкВ/град, микротвердость изменяется от 625 до 1290 кг/мм, параметр элементарной ячейки — от 5,420 до 5,437 Å, отношение серы к железу - 1,78+2,00. Элементы-примеси представлены мышьяком (до 4,46%), Cu, Zn, Pb, Sb, Ag. Этот пирит совместно с арсенопиритом несет основную массу золота, содержание его в 10-100 раз выше, чем в пробах руд, содержащих пирит-III [32].

Пирит-III имеет неправильный гексаэдрический облик кристаллов, образует жилки совместно с сульфидами меди, свинца, цинка; местами замещает пирротин. Внутреннее строение его простое. Обладает дырочной проводимостью, коэффициент термоЭДС варьирует от 160 до 270 мкВ/град, микротвердость изменяется от 1125 до 1675 кг/мм, параметр элементарной ячейки — от 5,411 до 5,417 Å, отношение серы к железу - 1,95+2,11. Характерные элементы-примеси — медь, цинк, свинец и мышьяк (до 0,3%).

Марказит представлен тремя разновидностями. Марказит-I образовался при метаморфизме и перекристаллизации метакolloидов дисульфидов железа, обладая реликтами коллоидного строения. Марказит- возник при перекристаллизации ранней генерации, а марказит- III отмечается в кварц-антимонитовых жилах в виде идиоморфных кристаллов, замещаемых антимонитом [32].

Пирротин ассоциирует с мельниковит-пиритом в метакolloидных образованиях дисульфидов железа в виде глобул, реликты которых нередко встречаются в арсенопирите. Кроме того, в поздних ассоциациях он отмечается с сульфидами меди, свинца, цинка, а также в никель-маухерит-халькопиритовой ассоциации.

Арсенопирит представлен тремя разновидностями: мелкозернистый (кристаллы в комбинации призмы и пирамиды), крупнозернистый (игольчатые кристаллы с двойниками и тройниками срастания) и среднезернистый (изометричные бипирамидальные кристаллы). Все эти разновидности встречаются вместе. Минерал тесно ассоциирует с золотоносным пиритом-II. Характерными признаками арсенопирита Кызыловского рудного поля являются увеличенные параметры кристаллической решетки, примеси золота (до 2000 г/т), сурьмы, а также пониженная микротвердость и отражательная

способность. Проводимость арсенопирита электронная, средний коэффициент термоЭДС составляет 120 мкВ/град при вариации значений от 20 до 250 мкВ/град. Наиболее высокие значения коэффициента термоЭДС (120-250 мкВ/град) присущи наиболее золотоносным игольчатым кристаллам, а низкие (50-120 мкВ/град) - коротко-призматическим [32].

Золото локализуется в пирите-II и арсенопирите. Оба сульфида содержат его в микроскопической и субмикроскопической формах (размер <10 микрон). Зерна золота - изометричные выделения сложной формы, удлинённые, каплевидные и жилковидные. Отмечается три разновидности золота [32,36].

Золото-I - тонкодисперсное и субмикроскопическое, выделяется с пиритом-II и арсенопиритом, распределяется в рудных минералах (как и в рудах) довольно равномерно. Среднее отношение содержаний золота в пирите к золоту в арсенопирите 1:2-3.

Золото-II имеет ограниченное развитие, распределяется по микротрещинам в пирите- II и арсенопирите в ассоциации с блеклой рудой, сфалеритом, галенитом, халькопиритом, кварцем и карбонатом.

Золото- III встречается в отдельных случаях в виде включений в кварц-серицит-карбонатных оторочках сульфидов в ассоциации с антимонитом.

На глубоких горизонтах [35] устанавливается иной тип рудной минерализации, который относительно золото-арсенопирит - пиритового располагается в висячем и лежащем боку основных руд. Рудные образования здесь представлены линзовидными скоплениями железо-марганцевых карбонатов типа брейнерита и железистого доломита с кварцем, гнездовой и прожилковой минерализацией (до 2%) состава: свободное золото, пирит (100) и (100)+111), халькопирит, сфалерит, шеелит, иногда с пиритом- II (210) и арсенопиритом. Золото встречается в арсенопирите, по контакту арсенопирита с пиритом и кварцем. Формы - остроугольные октаэдрические, пленочно-дендритовидные; размер выделений 10-20 микрон. На продолжении или по периферии зон с вкрапленной пирит- арсенопиритовой минерализацией отмечаются свободные комковидные выделения золота в кварце и карбонате. Доля этого золота достигает 20%. В арсенопирите появляются примеси вольфрама (до 0,2%) олова, висмута и молибдена.

Руды Бакырчика могут представлять интерес как возможный источник *металлов платиновой группы*. По А.Ф. Коробейникову (Томский политехнический университет, инверсионный вольтамперометрический анализ), в сульфидизированных алевропесчаниках содержания Pt и Os достигают первых г/т. Высокими концентрациями МПГ характеризуются прожилково-вкрапленные пирит-арсенопиритовые руды, г/т: Pt 5,71; Os 2,8; Ir 3,2; Pd 0,27. Особый интерес представляет рудное тело №9 (А.Ф. Коробейников, 1992), по которому на горизонте 250 м в 20 групповых керновых пробах были зафиксированы содержания Pt от 0,108 до 39,6 г/т, в среднем 2,66 г/т (без учета ураганных проб в интервале содержаний 11-39,6 г/т). Характерны также повышенные содержания Os, особенно в кварцевых золото-сульфидных рудах, алевропесчаниках и песчаниках несущих убогую пирит-арсенопиритовую минерализацию до 15,35 г/т [39].

В результате изучения продуктов обогащения месторождения Бакырчик были установлены значительные концентрации Os и Pt (7,4-8,0 г/т) в гравитационных и флотационных концентратах и хвостах. Причем в последних содержание Os превосходит на несколько порядков содержания его в рядовой руде.

В рудных залежах зафиксирован интерметаллид Pt-Au-Ni, ассоциирующий с никелистым золотом, сульфоарсенидами никеля, пиритом и углеродистым веществом (В.А. Нарсеев, В.Н. Матвиенко). Необходимы дополнительные исследования по оценке воспроизводимости содержаний платиноидов, углубленное изучение форм их нахождения [39].

Халькопирит присутствует в рудах постоянно, но в небольшом количестве в виде включений и тончайших прожилков; ассоциирует со сфалеритом и блеклой рудой в карбонатах; в глобулах дисульфидов железа иногда слагает центральные части; образует структуры распада со сфалеритом.

Блеклые руды представлены теннантитом в пирит-арсенопиритовых рудах и тетраэдритом - в кварцево-антимонитовых. Они развиты повсеместно, но в ничтожном количестве, ассоциируют с золотом-II, галенитом, сфалеритом, халькопиритом.

Галенит и сфалерит встречаются в этом же парагенезисе и распространены аналогичным образом.

Антимонит встречается в кварц-карбонатных прожилках с марказитом-III, самородным серебром, сурьмой и золотом-III, киноварью. При этом серебро и киноварь локализуются в участках графитизированных пород с глобулярными агрегатами дисульфидов железа[32].

Рудные тела представлены линзовидными и лентовидными залежами гидротермально-измененных алевролитов, сланцев и песчаников с прожилками и гнездами метасоматического кварца и с прожилково-вкрапленным золото-сульфидным оруденением (рисунок 17).



Рисунок 17 - Рудное тело золотоносных окварцованных алевролитов, вскрытое в горной выработке месторождения Бакырчик [40]

Текстурные особенности руд месторождения определяются двумя факторами - текстурой рудовмещающих пород и характером распространения главных рудных минералов (пирита и арсенопирита). Распространены руды, имеющие вкрапленную пятнистость и полосчатую текстуру.

Таким образом, характерной особенностью рудной минерализации Кызыловской рудного поля является приуроченность субмикроскопического и микроскопического золота к сульфидной пирит-арсенопиритовой ассоциации, в некоторых дайках - к герсдорфит-арсенопиритовой [40].

2.3.3 Модель формирования месторождения

С момента начала разведки Бакырчика было высказано представление о гидротермальном генезисе оруденения (Е.Т.Маковкин, А.Я.Котов, Н.И.Бородаевский), поддержанное и развитое плеядой специалистов геолого-разведочных и научно-исследовательских организаций. Поскольку в 50-60-е годы на Алтае любое сульфидное оруденение связывалось с зонами смятия (Иртышская, Северо-Восточная и другие более мелкие), золото-сульфидная минерализация Бакырчика также была связана с такой же зоной, получившей название Кызыловской. В Ленской провинции, где было выявлено оруденение подобного типа (Голец Высочайший, Первенец, Сухой Лог), В.А.Буряк, располагая весьма представительными литогеохимическими данными и богатым геологическим материалом, привлек внимание исследователей к роли вмещающей терригенной, обогащенной углеродистым веществом среды. Он выдвинул представление о гидротермально-метаморфогенном характере золотого оруденения, этим отдав дань модной в тот период концепции метаморфогенного оруденения, развиваемой Я.Н. Белевцевым. В Кызылкумской провинции, где по литогеохимическим ореолам мышьяка и золота в сочетании с повсеместным развитием кварцевой метаморфогенной минерализации, были обнаружены Мурунтау и другие объекты, В.Г. Гарьковец предложил концепцию сингенетически-эпигенетического происхождения золотого оруденения [32].

В середине 70-х годов существовали три концепции генезиса золотого оруденения в черносланцевых терригенных толщах (ЧСТ): эндогенная гидротермально-метасоматическая, метаморфогенно-гидротермальная и сингенетически-эпигенетическая.

Работами В.С. Шибко, Г.А.Суслова, В.И. Зенковой и В.А. Нарсеева на Бакырчикском рудном поле, было установлено наличие специфических рудовмещающих терригенных отложений с высоким кларком золота и показано, что золотое оруденение локализовано преимущественно только в пределах этой части разреза. На Бакырчике такие отложения были закартированы под названием бакырчикской толщи (В.С.Шибко) и свиты (Н.А. Фогельман), позднее - бакырчикской подсвиты буконьской свиты (В.А. Нарсеев, Д.М. Козлянинов, Ю.В. Гостев). Были выделены ряд свойств этих толщ [32]:

- специфический состав и строение терригенного комплекса, наиболее отвечающий таковому микститов подводных дельт;

- постоянное присутствие (в количестве 1-10%) углеродистых веществ сапропелевого ряда: от слабометаморфизованного рассеянного органического вещества (РОВ) и антраксолитов до шунгизитов и графитов;

- постоянное наличие в разрезе сингенетических дисульфидов железа (мельниковит, марказит, пирит) в виде вкрапленных кристаллов и овоидов, прослоев и тонких пластов (вплоть до сплошных лентовидных залежей);

- высокие содержания фосфора (0,5-1,5%), образующего комковидные скопления и прослои глинисто-фосфатного состава, переходящие в зонах тектонического и термального воздействия в зернистые агрегаты и кристаллы апатита;

- необычные микроформы нахождения свободного золота в виде спутанно-волоконистых масс;

- широкое развитие никелистого золота в виде интерметаллидов, ассоциирующих с металлами платиновой группы;

- высокий геохимический фон цинка, никеля, золота, МПГ;

- своеобразные структуры и текстуры матрикса микститов и аргиллитов, связанные с диагенезом-эпигенезом подводных осадков, обвальными оползневыми и мутьевыми потоками и явлениями апвеллинга;

- широкое развитие систем эпигенетических минеральных новообразований вкрапленного и лестнично-прожилкового характера с четкой приуроченностью к толщам определенного состава и строения [32].

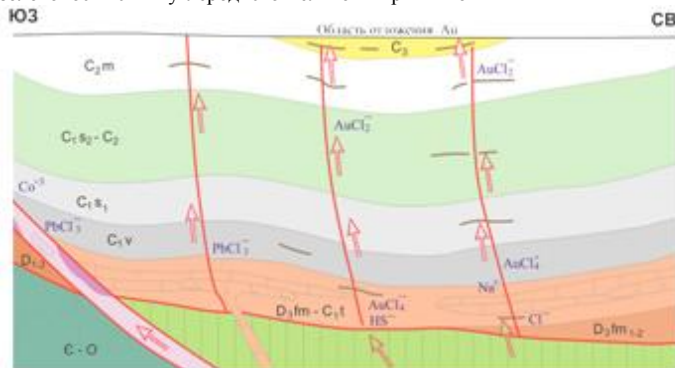
Оруденение сформировано в три основных этапа: 1) седиментный осадочно-диагенетический, 2) тектоно-метаморфогенный и 3) интрузивно-термально-метаморфогенный (рисунок 18).

Седиментный осадочно-диагенетический этап - золото, как и ассоциирующие с ним никель и кобальт, экстрагировались ювенильными флюидами в период тектонической активизации из ультрамафитовых пород океанического основания и зон серпентинитовых протрузий. Мобилизованное золото осаждалось в илоподобной среде мелководных бассейнов и подводных дельт, богатой органическим веществом и сероводородом, развивались глобулярно-фрамбоидальные включения и прожилки пирита с образованием в процессе диагенеза ритмично-слоистых золотоносных углисто-глинистых и углисто-алевролит-пелитовых осадков. Изотопный состав углерода ритмитов $\delta^{13}\text{C} = -14 \div -31\text{‰}$ указывает на его биогенную природу (Н. М. Заири, 1978). Ремобилизация и миграция золота при диагенезе (слабощелочная среда, $T = 100\text{--}150^\circ\text{C}$) осуществлялась в виде гидросульфидных комплексов $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ [6].

Тектоно-метаморфогенный этап - образование мезозонально-шовной складчатости в условиях повышенных температур цеолитовой и хлорит-серицитовой фаций метаморфизма и кливажного течения пород, происходили дегидратация эпизональных углеродисто-терригенных осадков, экстракция из них золота в виде хлоридных комплексов AuCl_2^- , формирование гидротермально-метаморфогенных растворов и их циркуляция по высоко флюидопроницаемым вязким разломам. Углистое вещество преобразовывалось в шунгит, графит и редко встречающийся карбин, а перекристаллизованный фрамбоидально-глобулярный пирит приобрел пентагон-додекаэдрический и

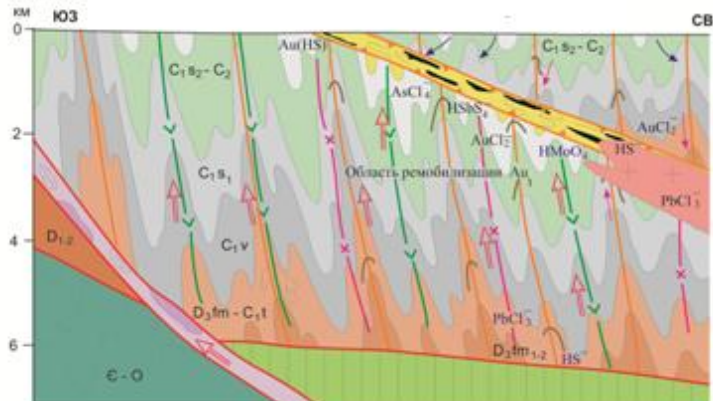
I Этап (T= 60-140°C)

Привнос ювенильными флюидами золота, осаждение на дне мелководного бассейна, диагностические преобразования осадка с формированием золотосодержащих углеродисто-пелитовых ритмов



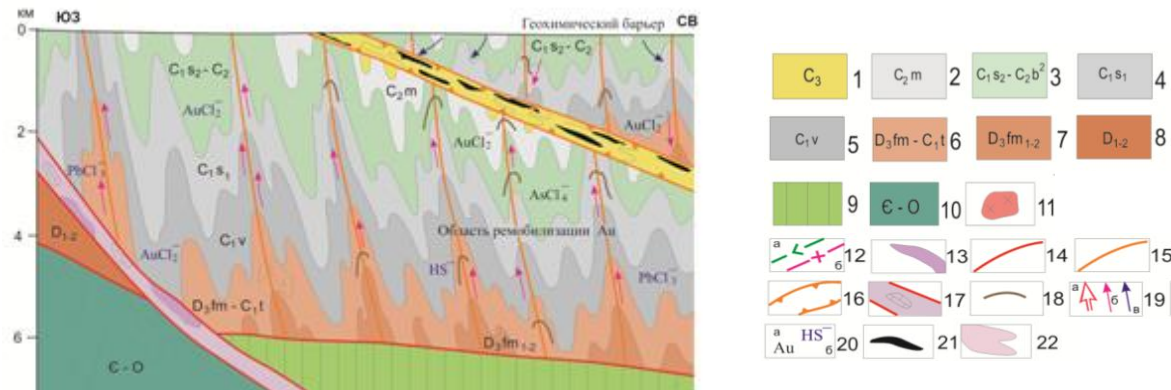
III Этап (T= 350-450°C)

Ремобилизация и переотложение золота на геохимических барьерах в термополях даек и интрузий плагиигранит-гранодиоритового и габбромонцит-сиенит-гранитового комплексов



II Этап (T= 250-350°C)

Ремобилизация сингенетического золота в тектонометаморфических зонах кливажного течения пород и осаждение его на восстановительных геохимических барьерах в участках слияния разнонаправленных потоков метаморфогенных растворов



1 – бақырчикская черносланцевая толща C_3 ; 2 – буконская конгломерат-песчаниковая свита C_{2m} ; 3 – алевролит-песчаниковая толща $C_{1s2}-C_{2b}$; 4 – аганагтинская алевролит-песчаниковая свита C_{1s1} ; 5 – опановская аргиллит-известняковая свита C_{1v} ; 6 – карабайская базальтово-кремнисто-известняковая свита $D_{3fm2}-C_{1t}$; 7 – алевролит-пелитовые отложения D_{3fm1-2} ; 8 – андезит-базальтово-терригенные отложения; 9 – основание океанического типа; 10 – андезит-базальтово-кремнисто-терригенные образования O_1-O_2 ; 11 – плагиигранит-гранодиоритовые интрузии C_3-P_1 ; 12 – дайки субщелочных гранит-порфиров и монцит-порфиров (а), диабазовых и диоритовых порфиров (б) семейтауского (T_1) и кушунского (C_3-P_1) интрузивных комплексов; 13 – ультрабазиты; 14 – разрывные нарушения; 15 – складчатые вязкие разломы; 16 – Кызыловская зона смятия; 17 – серпентинитовый литомеланж; 18 – золотосодержащие углеродисто-пелит-алевролитовые горизонты с сингенетической золото-пирит-арсенопиритовой минерализацией; 19 – направления движения ювенильных флюидопотоков (а), метаморфогенных растворов (б) и метеорных вод (в); 20 – рудогенные компоненты, ремобилизованные при тектоно-метаморфическом преобразовании пород (а) и привнесенные ювенильными флюидами (б); 21 – золоторудные залежи; 22 – околорудно-метасоматические ореолы.

Рисунок 18 - Модель формирования углеродисто-золото-сульфидного месторождения Бакырчик [6]

кубический габитус. В этот этап (стресс-метаморфический, по В.Б. Чекваидзе, 1999) миграция метаморфогенных растворов сопровождалась рассеянной околоразломной серитизацией и проявлением кливажно-прожилкового окварцевания и образованием шунгито-серицитовых метасоматитов. Содержание углеродистого вещества в обрамляющих оруденение шунгитово-серицитовых метасоматитах и тектонитах - 13,4–15,2% [6].

Ремобилизованное золото осаждалось на восстановительных геохимических барьерах, наиболее интенсивно на участках слияния разнонаправленных потоков гидротермально-метаморфогенных растворов, циркулировавших по вязким разломам основной складчатости и Кызыловской зоны смятия. Метаморфогенная природа новообразований подтверждается изотопами углерода шунгитов ($\delta^{13}\text{C} = -22 \div -26,8\text{‰}$), кислорода и углерода карбонатов ($\delta^{18}\text{O} = +12 \div +18 \text{‰}$, $\delta^{13}\text{C} = -2,5 \div -10\text{‰}$). Температурный интервал метаморфогенного преобразования (по разнице $\delta^{13}\text{C}$ графит – карбонат) составляет 200 – 250°C (Н. М. Заири, 1978). Преобладание в газовой фазе флюида азота, водорода, метана, диоксида углерода (В.А. Нарсеев, 2001) обусловлено их формированием в процессе разложения органических, в том числе азотсодержащих соединений при тектонометаморфическом преобразовании пород [6].

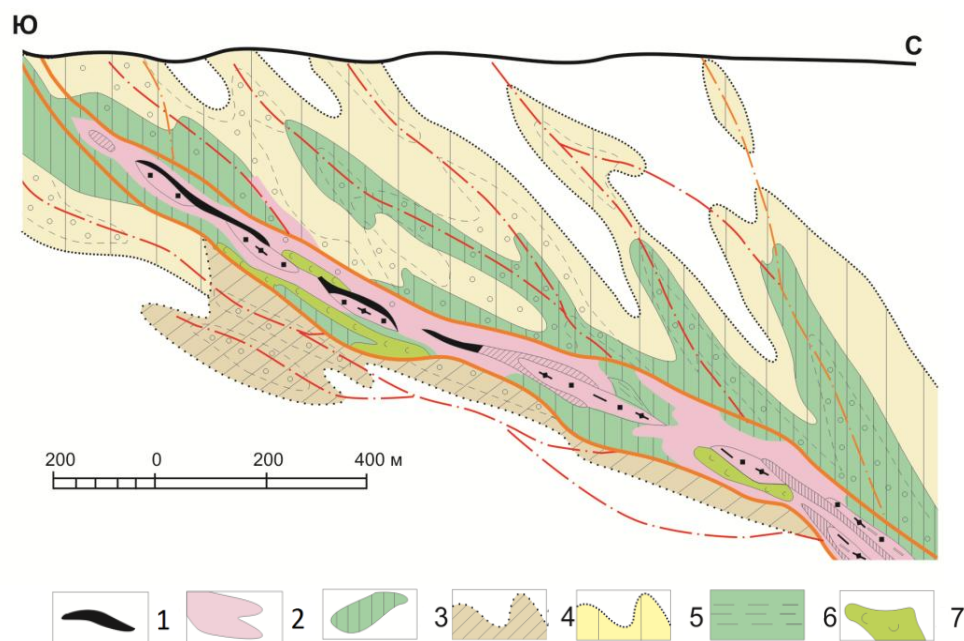
Интрузивно-термально-метаморфогенный этап - ремобилизация сингенетичного и гидротермально-метаморфогенного золота в ареалах воздействия интрузии и даек гранодиорит-плагиогранитового комплекса ($\text{C}_3\text{-P}_1$) и пироксеновых диабазов семейтауского интрузивного комплекса (T_1); транспортировка золота гидротермальными растворами по вязким нарушениям, образование золото-антимонит-энаргитовой парагенетической ассоциации с обогащением ранее образованных рудных залежей и сопровождающих их метасоматитов (рисунок 19). В отличие от свинцов ранних руд абсолютный возраст свинцов флюидов интрузивно-термально-метаморфогенного этапа 300 ± 15 ($\text{C}_3\text{-P}_1$) и 230 ± 10 (T_{1-2}) млн. лет (Н. Г. Сыромятников, 1999, рисунок 20).

Основные индикаторы месторождений бабырчикского типа [6]:

1. Золотоносные ритмично-слоистые углеродисто-глинистые и углеродисто-алевролит-пелитовые микрофации черносланцевой толщи с повышенными содержаниями сингенетичного золота (10–150 мг/т), органического вещества (1–10%) и в форме глобулярно-фрамбоидального пирита.

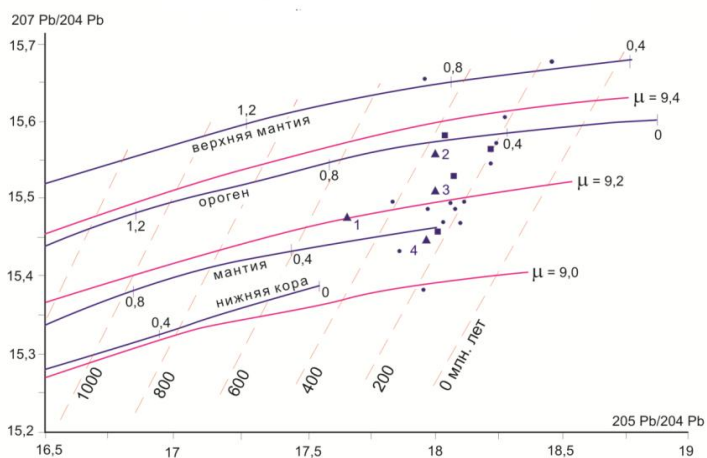
2. Интенсивное проявление мезозонально-шовной складчатости, сопровождаемой вязкими разломами и зонами кливажного течения пород, многоэтапность деформационных процессов и образование гибридных структур пересечения пликтивных дислокаций.

3. Широкое развитие хлорит-альбитовых, шунгит-серицитовых и серицито-флогопит-карбонатных метасоматитов в зонах кливажного течения и вязких разломов.



1 - золоторудные залежи; 2-7 - околорудно-метасоматические ореолы: 2 - интенсивного окварцевания и серицитизации, 3 - альбитизации, хлоритизации и карбонатизации, 4 - анкерит-кварцевых прожилков, 5 - альбитизации и слабо проявленной серицитизации, 6 - шунгит-серицитовых метасоматитов, 7 - сидеритизации песчаников.

Рисунок 19 - Околорудные метасоматические ореолы (по В.А. Нарсееву)



$\delta^{34}\text{S} = -5,3 \pm 1,0\text{‰}$ - глубинный источник, зараженный в приповерхностных условиях биогенной серой

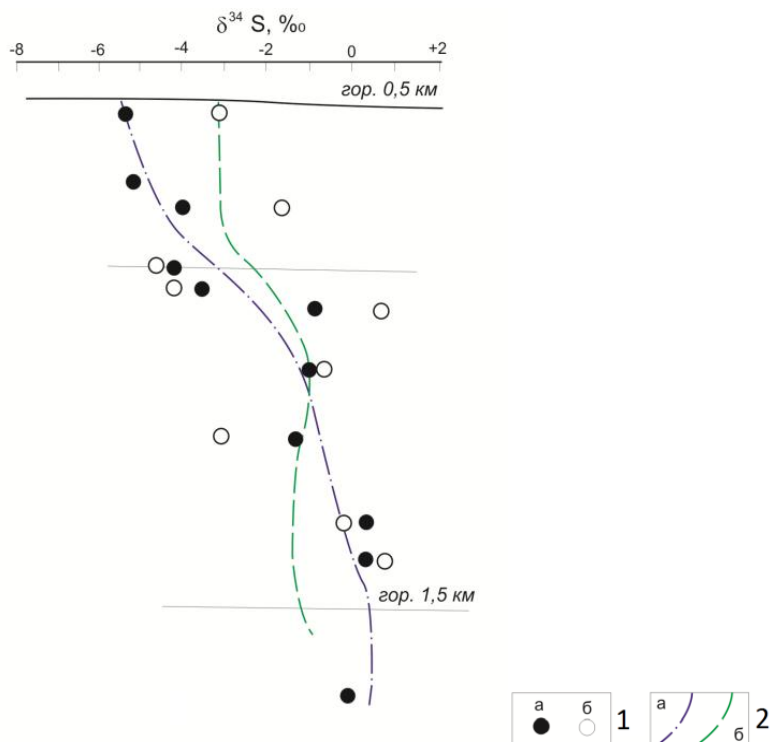
I ЭТАП $\delta^{13}\text{C}_{\text{ов}} = -14 \pm -31,8\text{‰}$ - биогенные образования

II ЭТАП $\delta^{13}\text{C}_{\text{шунгит}} = -22 \pm -26,8\text{‰}$
 $\delta^{13}\text{C}_{\text{карбонат}} = -2,5 \pm -10\text{‰}$
 $\delta^{18}\text{C}_{\text{карбонат}} = +12 \pm +18\text{‰}$ } метаморфогенная природа образований

1-2 - графики изотопных отношений свинца моделей: 1 - одностадийного развития, 2 - плюмботектоники; 3-4 - изотопы свинца: 3 - О.Г. Кошевого по рудам (а) и сингенетичной минерализации (б), 4 - обобщенные данные Н. Г. Сыромятникова

Рисунок 20 - Совмещенный график изотопного состава свинца моделей одностадийного развития и плюмботектоники (по Н.Г. Сыромятникову и О.Г. Кошевому)

По мнению М.С. Рафаиловича на Бакырчике, по данным изучения U-Pb изотопии сульфидных минералов (пирита, арсенопирита, галенита) и нескольких фаз органического вещества, присутствуют разновозрастные свинцы, в т.ч. Pb, синхронный осадконакоплению (C₁₋₂), мезозойский Pb, а также венд-раннепалеозойский, возраст которого на 200-240 млн. лет древнее рудовмещающих «черносланцевых» толщ [41]. Это свидетельствует о зарождении первичных концентраций Pb и Au задолго до образования рудоносной бакырчикской свиты, о многоступенчатом концентрировании металлов. Формирование рудных компонентов на Бакырчике включало пять этапов (млн. лет): V (560 ± 18), O₃ (447 ± 10), C₁₋₂ (320 ± 15), T₂ (230 ± 20) и K₁₋₂ (100 ± 25) (О.Г. Кошевой, Н.Г. Сыромятников, М.С. Рафаилович).



1 - средние по горизонтам значения изотопного состава серы пиритов (а) и арсенопиритов (б); 2 - тренды распределения по падению рудных залежей значений $\delta^{34}\text{S}$ пиритов (а) и арсенопиритов (б).

Рисунок 21 - Вариация значения $\delta^{34}\text{S}$ в арсенопиритах и пиритах с глубиной по падению рудных залежей месторождения Бакырчик (по Н.М. Заури)

Формирование месторождения, по изотопно-геохимическим данным, длилось не менее 300 млн. лет, включая пять геодинамических и хронологических событий: древний рифтогенез (Є₃-O₁, 514 млн. лет), островодужную стадию (D₁₋₂, 380 млн. лет), раннюю коллизию (C₃-P₁, 300 млн. лет), постколлизийный и тафрогенный этапы (T₁₋₂ и T₂₋₃, соответственно 250 и 212 млн. лет) [31, 41-43]. Опорными рубежами в его истории явились: 1) прибрежно-морская и дельтовая седиментация с образованием обширных полей донорской углеродисто-терригенной формации; 2) метаморфизм, покровно-

складчатые и пластические деформации, локализация зон смятия и экранов, реювинация и обогащение первичного золота; 3) флюидно-магматогенная активность и гидротермальный метасоматоз как результат коллизионно-аккреционных процессов. Для Бакырчика характерны выраженная полихронность, несколько источников питания, ступенчатое концентрирование золота, контрастная зональность, размещение колоссальных объемов руды в достаточно ограниченном геологическом объеме [41].

Минеральная зональность высокодифференцированная с элементами телескопирования и переотложения минералов. Снизу вверх (от глубин 1200-1500 м до дневной поверхности) выделяются следующие зональные ряды: эпигенетические сульфиды Fe и As – пирротин, арсенопирит, пирит → пирит, арсенопирит → пирит; другие рудные минералы – никелин, герсдорфит → халькопирит, шеелит, айкинит, молибденит → халькопирит, сфалерит → теннантит, галенит → антимонит, тетраэдрит, самородная Sb [41].

3 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, МЕТОДОЛОГИЯ И СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗУЧЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ЗОЛОТА

В настоящее время нанообъекты приобретают общенаучное значение. Проявление неоднозначных свойств материи в наносостоянии и макроскопических аналогах привело к формированию новых отраслей науки: нанохимии, нанофизики, наноминералогии и т.д.

Очень часто считается, что начало нанотехнологической эре положил в 1959 г. Ричард Фейнман в лекции «There's Plenty of Room at the Bottom» (Там внизу — много места) [44]. В которой, как тогда считали, он фантазировал на тему вероятности создания и потенциальных возможностей наноразмерных материалов.

Понятие «нанотехнология» было введено в обиход в 1974 г. японцем Норио Танигучи [45]. Долгое время термин не получал широкого распространения среди специалистов, работавших в связанных областях, так как Танигучи использовал понятие «нано» только для обозначения точности обработки поверхностей, например, в технологиях, позволяющих контролировать шероховатости поверхности материалов на уровне меньше микрометра и т. п.

В 1980-х годах этот термин использовал Эрик К. Дрекслер в своих книгах: «Машины создания: Грядущая эра нанотехнологии» [46].

Одним из лидеров проникновения в наномир стала минералогия, в исследовательское поле которой наноразмерные объекты вошли еще в конце XIX — начале XX вв., с применением микроскопических и рентгеновских методов для изучения структуры минералов и разработки первых теоретических моделей зарождения и роста кристаллов. Различные размеры индивидов минерального мира вызвали необходимость рассматривать их с различных позиций. В первую очередь это обусловлено тем, что в зависимости от размеров изменяются и свойства самих минералов, да и сами технологические приемы их изучения.

В последнее время среди минералогов много дискуссий ведется о том, по каким значениям размеров минералов их можно сгруппировать. Высказываются предложения, что такие границы должны иметь метрические значения, обусловленные методиками и технологиями исследований или определяться изменением проявления тех или иных особенностей. Первый подход был предложен А. Г. Булахом, определившим границы между макро-, микро- и наноминералами. К макроминералам были отнесены индивиды размером более 1 мм (10^{-3} м), к микро- размерам от 1мм до 1мк (10^{-3} - 10^{-6} м), к нано- от 10^{-7} до 10^{-9} м. Однако не всегда такие границы определяют качественные изменения по которым и различают макро-, микро- и наноминералы. Да и сами минеральные индивиды не всегда изометричны, чтобы для них определять строгую границу. К примеру, в какую группу по размерности необходимо отнести удлиненные индивиды, если их длина значительно превышает толщину и они попадают, как это отмечается в нанотрубках, сразу и к микро- и к наноминералам. В данном случае можно

конечно абстрагироваться меньшим или большим размером, но проблему это до конца не решает.

В другом подходе критерием могут выступить те свойства, которые начинают доминировать для каждой из размерности. К примеру, все макроминералы подчиняются законам классической ньютоновской механики. На микроминералы – наряду с механическими силами проявляется воздействие электромагнитных полей и молекулярного взаимодействия, а свойства наноминералов описываются преимущественно законами квантовой механики. Тем не менее, следует отметить, что предложенная метрическая классификация размерности минеральных индивидов в целом отражает и изменение их свойств, хотя часто бывают и исключения.

На сегодняшний день в мире нет стандарта, описывающего, что такое нанонаука, нанотехнологии, что такое нанопродукция. Приведем некоторые из них [47]:

– «Один нанометр (одна миллиардная часть метра) - это магическая точка на шкале размеров. Наукой и технологией в наномасштабе, называются фундаментальное понимание и получаемые вследствие него технологические преимущества, возникающие при использовании новых физических, химических и биологических систем, промежуточных по размеру между отдельными атомами и молекулами и массивными материалами, где можно контролировать свойства, промежуточные между двумя граничными состояниями» [48].

– «Нанотехнологией называется междисциплинарная область науки, в которой изучаются закономерности физико-химических процессов в пространственных областях нанометровых размеров с целью управления атомами, молекулами, молекулярными системами при создании новых молекул, наноструктур, наноустройств и материалов со специальными физическими, химическими и биологическими свойствами» [49].

– «Нанонаука это сравнительно новая область исследования, которая в основном затрагивает проблемы обнаружения и изучения свойств вещества размером примерно 1-100 нанометров, так называемой наношкалы. Механические, электрические, термодинамические и другие свойства сильно изменяются по мере того как физические размеры вещества входят в наношкалу, и исследователи в этой сфере только начинают систематизировать и понимать изменения свойств в этой расплывчатой области между классической (массивной) и квантовой областями» [50].

В связи с возникшими затруднениями не так давно в Еврокомиссии создана специальная группа, которая конкретно занимается разработкой классификации нанопродукции.

Ученые во всем мире еще до появления терминов нанотехнологии и наноструктуры, задавались вопросами с какого размера можно считать агрегацию атомов массивным телом в отношении того или иного физического свойства, каковы размерные границы применимости различных теоретических концепций, первоначально развитых для массивных тел. Первыми конечно этой проблемой занялись физики - «Физика малых частиц» [51]. Из

экспериментальных исследований искусственных малых частиц следовало, что их физико-химические характеристики претерпевают заметный скачок в области размеров, в которых диаметр частиц становится соизмеримым с определенным корреляционным масштабом того или иного физического явления. То есть, для каждого свойства должна существовать своя граница между массивным телом и наночастицей. В работе [52] считается, что размерные эффекты «появляются, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зерен менее 10 нм».

В минералогии очень остро встал тот же вопрос, - где граница минерал-наноминерал. Такие знаменитые ученые как Н.П.Юшкин [53], Р.И. Конеев [47] проводят границу между микро- и наноминералами по величине 0,1 мкм, а между микро - макроминералами -100 мкм. Они предлагают признать цифру 100мкм в качестве границы между макро- и микромиром, т.е. 100мкм это граница, ниже которой начинают проявляться размерные эффекты.

Л.В.Таусон же [54] считает, что конкретный размер микроиндивида в численном выражении не может быть положен в качестве граничного отнесения объекта к микроминералу (наноминералу). Порог является величиной скользящей и зависит от масштабов системы, в которой он образуется.

Можно сказать, что в настоящее время конкретная граница макроминерал, микроминерал или наноминерал четко не определена, в своих исследованиях я ориентировалась на выводы, которые сделал в своей книге [47] Р.И. Конеев: «Для наночастиц изменение различных свойств вероятно будет происходить при разных размерах, но поскольку исследователи нанокристаллических материалов также приходят к выводу о важнейшей роли поверхностных сил, то логично будет признать, что именно начиная с величины 100 мкм мы вступаем в область существенного влияния поверхностных сил и связанных с ними размерных эффектов, т.е. в область естественных нанотехнологий и наноструктур. Пока, по крайней мере в минералогии, нет убедительных доказательств в пользу какой-либо другой пороговой величины изменения свойств минералов. Нет четких доказательств и разделения микро- и наноминералов в области 0,1мкм.». И он предлагает нам следующие определения объектов наноминералогии:

- «наноминерал» - это минеральный вид или разновидность размерами менее 100мкм, особенности состава, структуры и свойств которых определяются размерными эффектами;

- «наноансамбль» - агрегация наноминералов, образовавшихся в результате различных процессов естественных нанотехнологий, сочетание которых в ансамбле может быть случайным (обломочные наночастицы);

- «микропарагенезис» - это сообщество наноминералов, возникшее закономерно из конкретной ассоциации элементов в течение определенного, ограниченного в пространстве и времени процесса, обусловленного физико-химическими законами и размерными эффектами[47].

3.1 Современные достижения в области микро- и наноминералогии

В ходе выполнения исследований была произведена теоретическая проработка темы. На основании литературных данных и материалов сети Интернет собрана информация по тематике микро- и наноминералогии. На основании полученных материалов определены основные достижения и тенденции развития в данной сфере науки и техники.

На данный момент интенсивное развитие получают нанотехнологии и нанонауки. Но нужно сказать, что изучением зависимости свойств вещества от размеров его индивидов на протяжении долго времени занимались многие ученые.

Около 150 лет назад в микромир одной из первых вошла минералогия, когда Генри Клифтон Сорби изготовил первую тончайшую пластинку горной породы - прозрачный шлиф - и поместил ее под микроскоп. Микроскопический метод исследований успешно использовался во всех дисциплинах, исследующих минералы, горные породы и руды. Однако еще много времени потребовалось, чтобы понять особое значение мельчайших минеральных индивидов субмикронной величины и ввести понятие «микроминералогии» [55].

Термин «микроминералогия» использовался сначала при исследовании глинистых минералов (Седлецкий, 1945) в 40-50-ые годы XX века [56]. Термин стал использоваться достаточно часто [57], но беда в том, что многие исследователи, вслед за В.Г.Фекличевым [58], который считал целесообразным выделение микроминералогии как особой ветви минералогии, но при этом подчеркивал, - «минералы в большинстве микровключений по особенностям состава, структуре, морфологии принципиально не отличаются от минералов, образующих крупные выделения, то есть минералогия и микроминералогия имеют объекты, отличающиеся главным образом по величине». Такой формальный подход к значению размера в жизни минерала продолжался очень долго[47].

А.Г. Бетехтин в 1970 году, при описании коллоидных систем, указывал на то, что их необычные свойства связаны с высокими значениями поверхностной энергии, величина которой меняется в обратно-пропорциональной зависимости от размера кристаллов и зерен минералов. Он замечает: «Поскольку по мере перехода от грубодисперсных к тонкодисперсным системам размер кристаллических частиц уменьшается непрерывно, казалось бы, что и свойства этих систем должны меняться столь же постепенно. Однако на самом деле при переходе от области грубодисперсных систем к коллоидным наступают весьма существенные качественные изменения свойств этих систем. Это явление обусловлено изменением свободной поверхностной энергией системы» [59]. Затем он с соавторами делает поразительные выводы: «Для области коллоидных систем, дисперсные фазы которых характеризуются размерами в пределах от $0,1\mu$ (100нм) до $1m\mu$ (1нм) поверхностная энергия достигает колоссального значения. Этим объясняется тот факт, что коллоидные растворы обладают особыми свойствами, существенно отличающимися как от

грубодисперсных систем (с размерами частиц больше $0,1\mu$), так и от молекулярных или ионнодисперсных систем (с размерами частиц меньше 1μ)». Эти выводы полностью соответствуют современным представлениям о том, что наночастицы имеют свойства, отличающиеся и от свойств массивных тел и от свойств атомов [47,55].

Над проблемой размер-свойства в минералах так же одной из первых начала работать Н.В.Петровская. Особенно важное значение размеру Н.В.Петровская придавала при изучении самородного золота, взяв размер золотин за основу его классификации (Петровская, 1973). Она практически одна из первых, которая обратила внимание на важную роль нанозолота, подчеркнув: «Частицы тонкодисперсного золота (0,5-10мкм) распространены значительно более широко, чем видимые золотины. Вероятно, не будет преувеличением утверждать, что эта форма самородного золота в эндогенных месторождениях является универсально распространенной. Соответственно, велики общие количества «распыленного» золота». (Петровская, 1973). В результате ее исследований выделяются ряд важных наноминералогических выводов [60]:

1) тончайшие вкрапления золота во всех случаях возникали при особых условиях минералообразования: в интратрудных метаморфогенных и гипергенных процессах они ведут себя иначе, чем более крупные («видимые») выделения минерала;

2) при широкой распространенности тонкодисперсного золота, подавляющее большинство минералов-носителей «невидимого» золота представлено минералами ранних парагенезисов – пирит, арсенопирит и кварц;

3) подавляющее большинство видимых золотин и все относительно крупные выделения золота состоят из двух-пяти и более кристаллических микрозерен.

Эти и многие другие наблюдения свойств «тонкодисперсного золота», сделанные Н.В.Петровской, не потеряли своей актуальности и получили развитие в современных наноминералогических исследованиях (Юшкин и др., 2005; Конеев, 2006).

На сегодняшний день изучение ультрадисперсного состояния минерального вещества, минералов на микро- и наноуровне - одно из приоритетных исследовательских направлений Института геологии КомиНЦ УрО РАН [61], развиваемое уже несколько десятилетий. На сегодняшний день это наиболее полные и глубокие исследования по данной тематике. Результаты исследований широко публиковались в отечественных и иностранных изданиях, в серии специальных монографий, отмечены многочисленными государственными и научными наградами, дипломами. Прямое отношение к изучению ультра- и микродисперсного состояния вещества имели эти исследования в области микроблочного роста кристаллов, коллоидных систем в зоне гипергенеза, ультрадисперсных руд, глин, природных стекол, акцессорных минералов, ультрамикрорегетерогенного строения кристаллообразующих сред и т.д. Благодаря использованию современной электронно-микроскопической техники, атомно-силовых и туннельных микроскопов, разработке новых

методов рентгеновских исследований, в результате тесного взаимодействия минералогии с другими материаловедческими дисциплинами была разработана принципиально новая концепция нанодисперсного состояния минерального вещества, созданы научные основы наноминералогии и определены ее практические следствия [62].

В последнее время наиболее важными результатами исследований ученых Института геологии КомиНЦ УрО РАН в области теории и практики наноминералогии сводятся к следующему:

- сформирована общая теоретическая концепция наноминералогии и издана фундаментальная коллективная монография «Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества» (СПб: «Наука» 2005. 581с. отв. ред.: академик Н.П.Юшкин, член-корр. РАН А.М.Асхабов, д.г.-м.н. В.И.Ракин);

- установлена конституционная специфика и структурно-морфологические особенности минеральных наноструктур и наноиндивидов;

- на основе исследования биоминеральных гомологий, структурно-химической и морфологической организации наноминеральных объектов (кристаллов керитов) развита концепция минерального организмобиоза;

- предложена новая кватеронная концепция кластерной самоорганизации вещества на наноуровне, в рамках которой созданы новые модели генезиса протоминеральных наноструктур, зарождения и роста кристаллов, минералогенеза, формирования наноструктурированных аморфных материалов;

- разработаны приемы и методы управляемого синтеза монодисперсных наноразмерных частиц кремнезема и получения на их основе надмолекулярных структур, фотонных кристаллов и композитных наноструктурированных материалов;

- заложены основы ряда новых технологий извлечения минералов и наноминералов из ультрадисперсных руд и природных композитов (золота, платиноидов, оксидов марганца, полиметаллов и др.), рационального использования тонкодисперсного минерального сырья, модифицирования свойств поверхности минералов и наночастиц.

В Российской Федерации вопросами наноминералогии также занимаются в таких научных центрах как Всероссийский институт минерального сырья (Москва), Российский государственный геологоразведочный университет, (Москва), Институт геологии Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск, Сибирский федеральный университет, г Красноярск и др.[62].

Значительный вклад в области микро- и наноминералогии внес профессор Санкт-Петербургского университета д.г.-м.н. А. Г. Буллах, который выделил специальный раздел «Микромир минералов» в своем учебнике для вузов России «Общая минералогия» [63]. Им называется несколько причин, определяющих образование микроминералов или критериев их принадлежности к «микромиру»: особенности кристаллических структур, из-за которых «кристаллам некоторых веществ суждено оставаться карликами»; фрагментарность строения кристаллических решеток; топохимические реакции; особые свойства межзеренного вещества, проявление в нем необычных

химических реакций и возникновение концентраций, невозможных в классической химии. Наконец, экзотические для земной коры явления и процессы, продуктом которых являются микровключения в минералах ксенолитов мантийного происхождения [47].

Важное значение для развития микроминералогии, а в дальнейшем наноминералогии имели работы В.Л.Таусона с соавторами [64-68, 54, 69-71]. По данным В.Л.Таусона [69,70] размерные эффекты могут быть причиной появления запрещенных минеральных парагенезисов и аномалий межфазового распределения элементов, а также образования кристаллов с составами, не реализующими на соответствующих диаграммах состояния.

Работы В.Л.Таусона с соавторами имели большое значение для разработки научных, методологических основ сначала микроминералогии, а затем и наноминералогии. Используя данные экспериментальных исследований, представлений о размерных эффектах, капиллярных геохимических и малых термодинамических системах, он приходит к чрезвычайно важному выводу [69]: «Необходимость изучения минералого-геохимических аспектов размерных эффектов вызвана тем, что они могут проявляться в процессе эволюции капиллярной геохимической системы. Эта эволюция по существу представляет собой ряд сменяющих друг друга дискретных квазиравновесных состояний. Каждое из них соответствует определенному значению независимого параметра системы, которым может быть характерный размер частиц фазы, или, например, толщина ламелей распада в гетерофазных кристаллах. Появление размерного параметра в качестве дополнительного фактора равновесия означает увеличение числа степеней свободы у системы, содержащей реальные кристаллы».

Большие достижения в данном направлении получили минералоги московской школы. В первую очередь следует назвать работы специалистов Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (Ф. Я. Корытов и др.), Института проблем комплексного освоения недр РАН (В. А., Чантурия и др.), Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана (Л. А. Паутов, Агаханов А. А. и др.). Определенные успехи в области наноминералогии имеются и у других научных центров России. Проблемы микроминералогии изучались многочисленными научными коллективами СССР, начиная с конца 50-х годов XX века, и к настоящему времени в этой области накоплены многочисленные знания [62].

Что касается дальнего зарубежья, то и здесь вопросы наноминералогии весьма актуальны. Регулярно появляются на данную тему множество публикаций в научных журналах многих стран мира [72-92]. Проблема «Микрофазы - нанофазы» была вынесена на совместную годовичную сессию «Минералогия-95» французского, немецкого и австрийского минералогических обществ еще в сентябре 1995 г. в Страсбурге, Франция.

На IX съезде ВМО в 1999 г. наноминералогия была выдвинута в качестве ведущей проблемы для обсуждения [47]. Примерно к этому же времени относится и обращение к наноминералогии зарубежных минералогов. К примеру, в США природными наноминералами занимается группа

исследователей из семи университетов. Их деятельность финансируется за счет Национального фонда науки (NSF). Координирует исследования Michael F. Hochella Jr. – почетный профессор геологических и биологических наук в Технологическом университете Вирджинии. В 2006 г в Кобэ (Япония) состоялся XIX съезд Международной минералогической ассоциации (IMA) под девизом: «Expansion to Nano, Bio and Planetary Worlds», а 37 научная секция называлась «Recent progress off nano particles studies in eart and planetary sciences».

На территории СНГ исследованиями в области микро и наноминералогии занимается доктор геолого-минералогических наук Рустам Исмаилович Конеев, который является председателем Минералогического общества Узбекистана. И во многом благодаря ему, в 2006 г. на XIX съезде Узбекистан был принят в Международную ассоциацию, став ее 38-м членом. Из 20-ти признанных мировой научной элитой ученых в области наноминералогии ташкентский исследователь можно сказать единственный представитель всего постсоветского пространства. Лаборатория Национального университета Узбекистана, руководителем которой является Р.И. Конеев, занимается вопросами наносостояния минерального вещества, главным образом, при формировании месторождений полезных ископаемых, в процессах обогащения, переработки руд и технологий извлечения, а также в экологических системах. На основе полученных результатов исследований минералогами Узбекистана выдвинута концепция «естественных нанотехнологий», т.е. природных физико-химических процессов, происходящих в пространственных областях микро- и нанометровых размеров, которые приводят к формированию минеральных наноструктур, наноансамблей и микропарагенезисов с аномальными свойствами [93]. В своей книге «Наноминералогия золота» [47] Конеев Р.И., достаточно четко показывает, как исследования на наноуровне позволяют развивать новые подходы к систематизации месторождений и вопросам металлогении золота.

В Казахстане вопросами микро- и наноминералогии занимаются сотрудники Института геологии им. К. И. Сатпаева (д. г.-м. н. Шабанова Т. А., д. г.-м. н. Бекенова Г.К., Загайнов В.Г., Марченко Л.Г. и др.). Ими достигнуты значительные успехи в этой отрасли, особенно по минералогии фосфатных месторождений и ванадиеносных сланцев Южного Казахстана, природных фуллеренов, углеродистых нанотрубок и кремнистых образований, тонкодисперсного золота в сульфидных рудах [94,95].

В Казахском национальном техническом университете имени К.И. Сатпаева актуальной на сегодняшний день проблемой микро и наноразмерного «невидимого» золота также занимаются ученые А.Б. Байбатша и К.Ш. Дюсембаева. Они тоже склонны к тому, что тонкодисперсное золото пользуется значительным распространением, чем видимые золотины 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. Проведенный ими анализ взаимоотношений парагенетических ассоциаций минералов, показывает, что

золото обычно отлагалось в заключительные периоды каждой рудной стадии: серноколчеданной, медно-цинковой, полиметаллической и в кварц-карбонатных прожилках, завершающих минералообразование [96-98].

В последнее время учеными ВКГТУ им Д. Серикбаева получены интересные результаты в ходе исследований природных:

- углеродистых нанотрубок из шунгитов Бакырчикского месторождения (Мизерная М.А., Борцов В. Д. и др.).

- микро- и наноминералов в рудах и техногенных образованиях полиметаллических, золоторудных и редкометалльных месторождений Восточного Казахстана (Гавриленко О.Д., Дьячков Б.А., Куленова Н.А., Зимановская Н.А. и др.)

Объектами исследований наших ученых являются руды и техногенные образования эталонных полиметаллических месторождений Рудного Алтая, золоторудных месторождений Кызыловской зоны смятия, редкометалльных месторождений Центральной Калбы и Жармы. В результате было установлено, что практически для всех изученных объектов выявлены минеральные образования, относящиеся к различным уровням организации вещества, начиная от макроуровня и заканчивая наноразмерностью.

Важным направлением в исследованиях стали изучение границ ультрадисперсных минеральных фаз и структурных дефектов, вызванных элементами-примесями и наноминеральными фазами. Изучение особенностей химического состава с помощью энергодисперсионного анализатора, установленного на электронном просвечивающем микроскопе JEM 2100, позволило выявить зависимость между структурными дефектами и химическим составом анализируемых наноучастков на образцах.

На основании изучения границ ультрадисперсных фаз и особенностей дефектных структур, которые могут выступать типоморфными для многих рудных объектов [99] была разработана технология вскрытия минеральных нанофаз путем термального воздействия (Куленова Н.А., 2013). Поэтому на сегодняшний день в лабораторных условиях проводятся технологические испытания (путем прокалки) по извлечению ультрадисперсных минеральных фракций из руд и техногенных образований эталонных полиметаллических месторождений Рудного Алтая (Ридер-Сокольного, Артемьевского, Малеевского), золоторудных месторождений Кызыловской зоны (Бакырчик), редкометалльных месторождений (Юбилейное, Кармен-Куус) Асубулакского рудного поля и Акжайляуского рудного узла (Верхнее Эспе) в различных режимах. На основании полученных результатов разработана методология (с наиболее рациональными схемами) извлечения ультрадисперсных минеральных фракций из выделенных объектов исследований. При успешной реализации данных технологий в переработку можно вовлечь многочисленные отходы, накопленные за последние десятилетия горнодобычной и металлургической отраслью. Для вновь добываемых руд, используя данные подходы глубокой переработки минерального сырья, можно повысить извлекаемость ценных компонентов, тем самым уменьшив количество техногенных отходов.

Еще одним интересным направлением исследований является изучение природных нанообъектов - наночастиц углерода, которые играют важную роль в биологических и геохимических процессах (Мизерная М.А., 2001). Они определяют активность шунгитовых пород [100] как перспективного материала для медицины, фармакологии и материаловедения. Большинство потенциальных применений наночастиц углерода предполагают перевод углерода в водные дисперсии. В устойчивых водных дисперсиях наночастицы шунгитового углерода стабилизируются в воде за счет непланарности основного структурного элемента шунгитового углерода – графенового фрагмента.

В результате перевода составляющих шунгитовых пород в коллоидную форму и исследования состава водных коллоидов появляется возможность ответить на ряд актуальных вопросов, связанных с проблемой генезиса, геохимией, экологическими и биохимическими свойствами шунгитов.

Обобщение результатов многолетних экспериментальных исследований ультра- и микродисперсного состояния вещества различных минералогических школ позволяют установить важную роль минералогии микро- и наноиндивидов при изучении строения литосферы, месторождений полезных ископаемых и их обогащения. Важным достижением научной мысли является разработка новой концепции нанофазообразования, и новых технологических решений в синтезе наносистем и извлечении ценных наномеханизмов из тонкодисперсных руд. Сейчас в мире интенсивно развиваются новые методы исследования микро- и нанообъектов, часть из которых задействовано в данной работе.

3.2 Специфика и современные методы изучения ультрадисперсных минеральных форм золото-сульфидных руд

Полученные в последние годы достаточно спорные данные, приведенные выше, свидетельствуют о широком распространении в природных объектах наночастиц самородного золота. В связи с этим особую актуальность приобретает вопрос о применении эффективной методики изучения наноразмерного золота. Данная проблема чрезвычайно важна при исследовании месторождений с труднообогатимыми и попутно извлекаемыми рудами, которые широко распространены в Восточно-Казахстанском регионе. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны руды эталонных месторождений - Риддер-Сокольного, Суздальского и Бакырчик. Для руд этих месторождений характерно присутствие тонких и пылевидных индивидов золота размером менее 100 мкм. При этом в гранулометрическом спектре зерен благородного металла значительную долю составляют частицы крупностью менее 10 мкм. Последние с трудом различаются при большом увеличении под бинокулярным микроскопом с хорошей оптикой.

С открытием в 2007 году в ВКГТУ им. Д. Серикбаева лаборатории инженерного профиля «ИРГЕТАС», с направлением работ «Высокие технологии получения новых материалов на основе комплексного использования ресурсов

горно-металлургической промышленности» появилась возможность изучать вещество, в том числе породы и руды, на микро- и наноуровне. Для этого в лаборатории подобраны приборы, образующие единую технологическую исследовательскую линию.

В ходе исследований было использовано следующее аналитическое оборудование ведущих мировых производителей:

- просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 производства японской фирмы «JEOL Ltd.»;
- растровый (сканирующий) электронный микроскоп JSM-6390LV производства фирмы «JEOL Ltd.» с приставкой энергодисперсионного анализа INCA Energy фирмы «OXFORD Instruments»;
- рентгеновский дифрактометр X'Pert PRO фирмы «PANalitical»;
- масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой ICP-MS Agilent 7500cx фирмы «Agilent Technologies».

Пробоподготовка образцов осуществлялась с помощью оборудования Казахстанских и Российских и Прибалтийских производителей (щековой и валковой дробилками, шаровой мельницей, вибрационным измельчителем, высокотемпературной лабораторной электропечью SNOL 6,7/1300, сушильным шкафом ШС-80-01 СПУ), а также оборудования всемирно известных производителей в этой области (высокоточным отрезным станком Minitom и шлифовально-полировальным станком LaboPol-5 фирмы Struers, специализированной микроволновой печью Multiwave 3000 для разложения проб фирмы AntonPaarGmbH, прецизионной ионной полировальной системой PIPS для получения тонких фольг и образцов для просвечивающей электронной микроскопии.

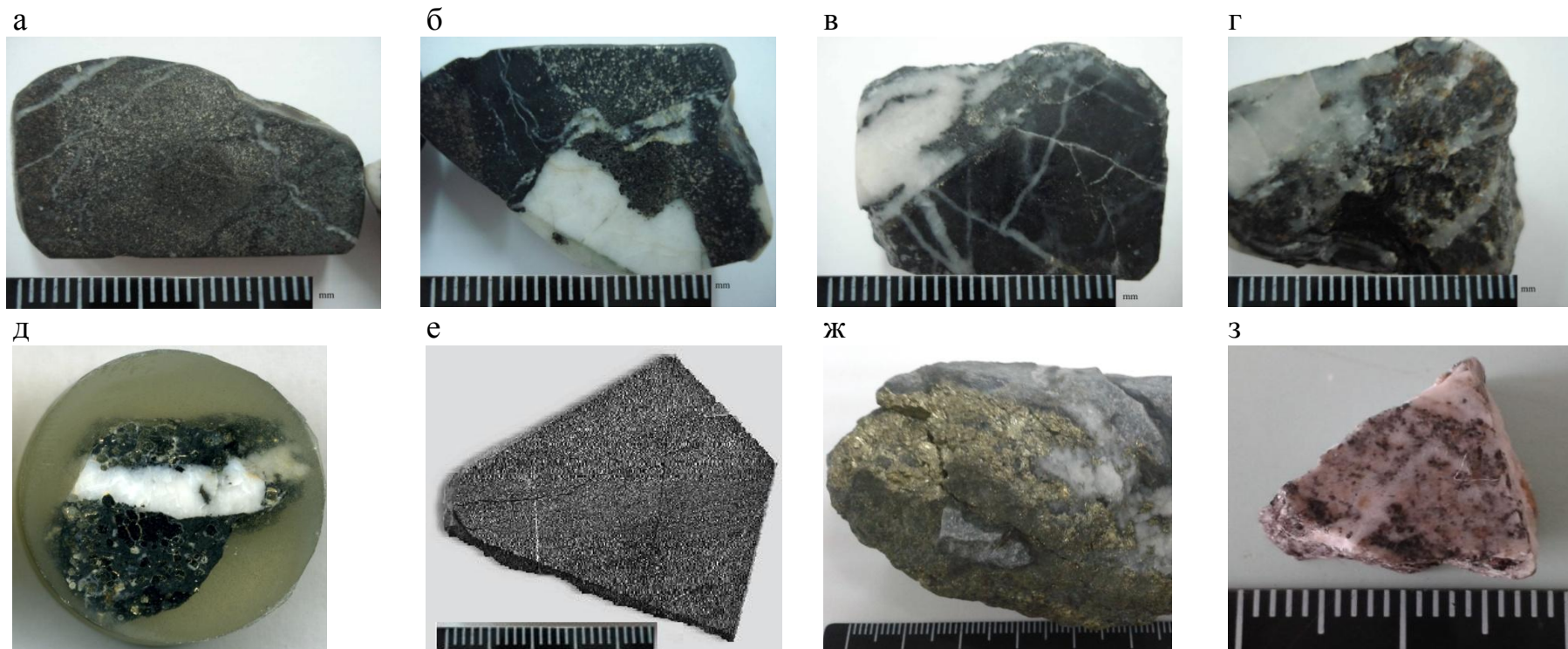
Все перечисленное аналитическое оборудование сертифицировано и позволяет проводить аналитические исследования различных материалов на наноуровне. Так, например, разрешающая способность сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV при низком вакууме 4 нм, при высоко вакууме 3 нм, а просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 - 0,14 нм; минимальная определяемая концентрация элементного состава вещества на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500cx - до 1 ppb.

Опыт проведенных работ позволяет нам рекомендовать следующую методику изучения нанозолота в природных объектах, включающую три последовательных стадии.

На первой стадии основной задачей является выбор соответствующих объектов, в которых с наибольшей вероятностью следует ожидать присутствие нанозолота (рисунок 22).

При этом необходимо принимать во внимание формационный тип, возраст оруденения, минеральный и химический состав исследуемых руд.

Отобранные пробы пород, руд и их концентраты после соответствующей стадии пробоподготовки анализируются на 73 элемента на ICP-MS спектрометре Agilent 7500cx. Одновременно, на данной стадии проводится рентгеновский фазовый анализ на рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO, который позволяет уточнить основной минеральный состав руд и пород,



Месторождение Бакырчик: а - богатые вкрапленные руды, б - богатые карбонат-кварцевые брекчии с прожилково вкрапленной минерализацией, в - бедные с глубоких горизонтов, г- шунгитсодержащие породы; *Суздальское месторождение*: д- брекчированная и прокварцованная минерализованная углеродистая порода флишеидного облика, е- минерализованный слоистый песчаник; *Риддер-Сокольное месторождение*: ж,з- свинцово-цинковая руда с повышенным содержанием золота.

Рисунок 22 - Текстуры типов минерализованных пород золото-сульфидных месторождений Восточного Казахстана

особенно в случае присутствия тонкодисперсных фаз (рисунок 23). При идентификации минеральных фаз и их количественных характеристик, были использованы стандартные PDF-2 базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD).

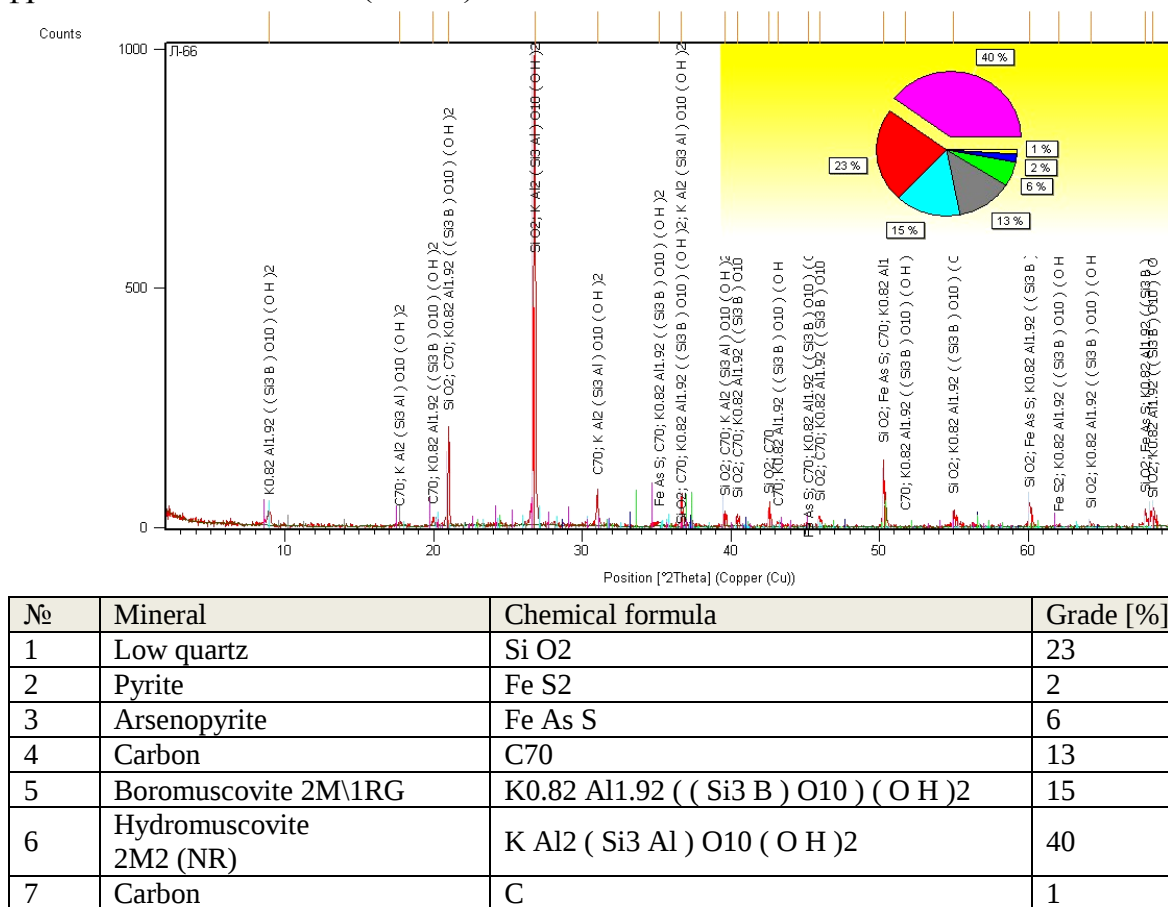


Рисунок 23 - Минеральный состав углеродистой-золото-сульфидной минерализации с использованием рентгеновского дифрактометрического фазового анализа. Месторождение Бакырчик

На второй стадии осуществлялось непосредственное наблюдение наночастиц золота в сканирующем электронном микроскопе (JSM-6390LV производства японской фирмы JEOL с приставкой энергодисперсионного анализа INCA Energy фирмы OXFORD Instruments). Нами показано, что данная задача вполне корректно решается с применением увеличений порядка 100-300 тысяч раз, что позволяет надежно различать отдельные наночастицы золота размером до 100-80 нм (рисунок 24). На данном уровне может быть охарактеризована морфология наночастиц золота и их агрегатов, а также определен гранулометрический состав [101]. Детальное изучение структуры наноагрегатов золота возможно с применением атомно-силового, туннельного или ближнепольного микроскопов. Они позволяют различить частички золота размером в десятые доли нанометра.

На третьей стадии методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии при ускоряющем напряжении 200 кВ исследовались

как руды, так и мономинеральные фракции пирита и арсенопирита (рисунок 25), отобранные вручную с помощью бинокулярного стереоскопического микроскопа из гравитационного концентрата. Затем они дезинтегрировались в порошок вручную в агатовой ступке, полученный порошок наносился на углеродную пленку-подложку на медной сетке.

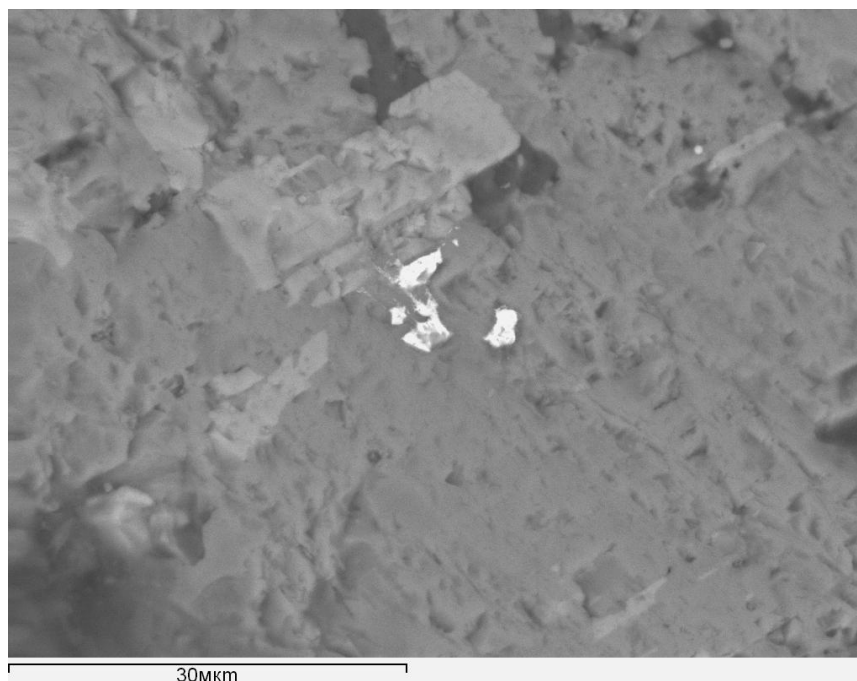


Рисунок 24 - РЭМ- изображение ультрадисперсного золота (белое) в мышьяковистом пирите (серое) месторождения Бакырчик (проба Л-71)

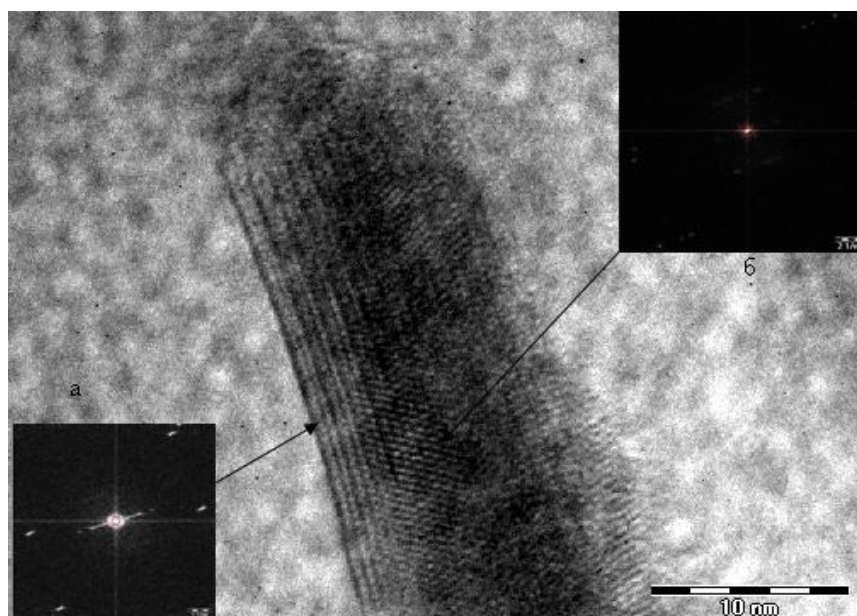


Рисунок 25 - Фурье-изображения и отношения между гидромусковитом (а) и арсенопиритом (б) – снимок ПЭМ высокого разрешения

Образцы руд и гравитационные их концентраты указанных объектов исследования так же анализировались в лаборатории Лондонского Музея Естественной Истории (Natural History Museum) на растровом электронном

микроскопе Zeiss EVO 15LS SEM и на электронно-зондовой установке Cameca SX100 (рисунок 26).

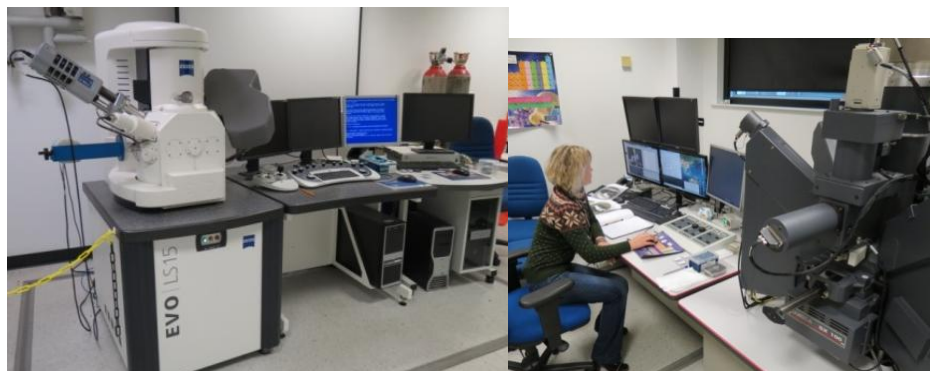


Рисунок 26 - Растровый электронный микроскоп Zeiss EVO 15LS SEM (слева) и электронно-зондовый анализатор Cameca SX100 (справа) лаборатории Лондонского Музея Естественной Истории (Natural History Museum)

Zeiss EVO 15LS SEM - это универсальный аналитический сканирующий электронный микроскоп, который может работать в переменном давлении и высоких режимах вакуума. Режим низкого вакуума использовался для визуализации и качественного рентгеновского анализа образцов. При аналитике образцов в основном было использовано давление в 60-100 Па, хотя может быть увеличено до 200 Па. Выявление минералов осуществляется детектором EDX с регулярным калиброванием для анализа основных элементов в силикатах, наиболее распространенных порообразующих минералов, и может очень быстро дать информацию, необходимую для минеральных идентификаций. Сканирующий электронный микроскоп помимо прочего был использован для создания карт шлифов, показывающих распределение основных элементов (Zn, Pb, Cu, S, As, Sb и др.) и особенно ультрадисперсных самородных элементов (Au, Ag, Pt и др.) на поверхности отдельных участков образца (рисунок 27).

Электронно-зондовый микроанализ, который широко востребован в минералогии и геохимии, был использован как высокоточный, локальный метод анализа химического состава золотосодержащих минералов. Микроанализатор SX-100 фирмы Cameca оборудован пятью волновыми спектрометрами, позволяет проводить определение элементов от Be до U с содержанием от 0,01 до 100 мас.%. Прибор использовался для проведения количественного анализа полированных проб золотосульфидных руд и их концентратов с высокой точностью и локальностью до 1 мкм (рисунок 28).

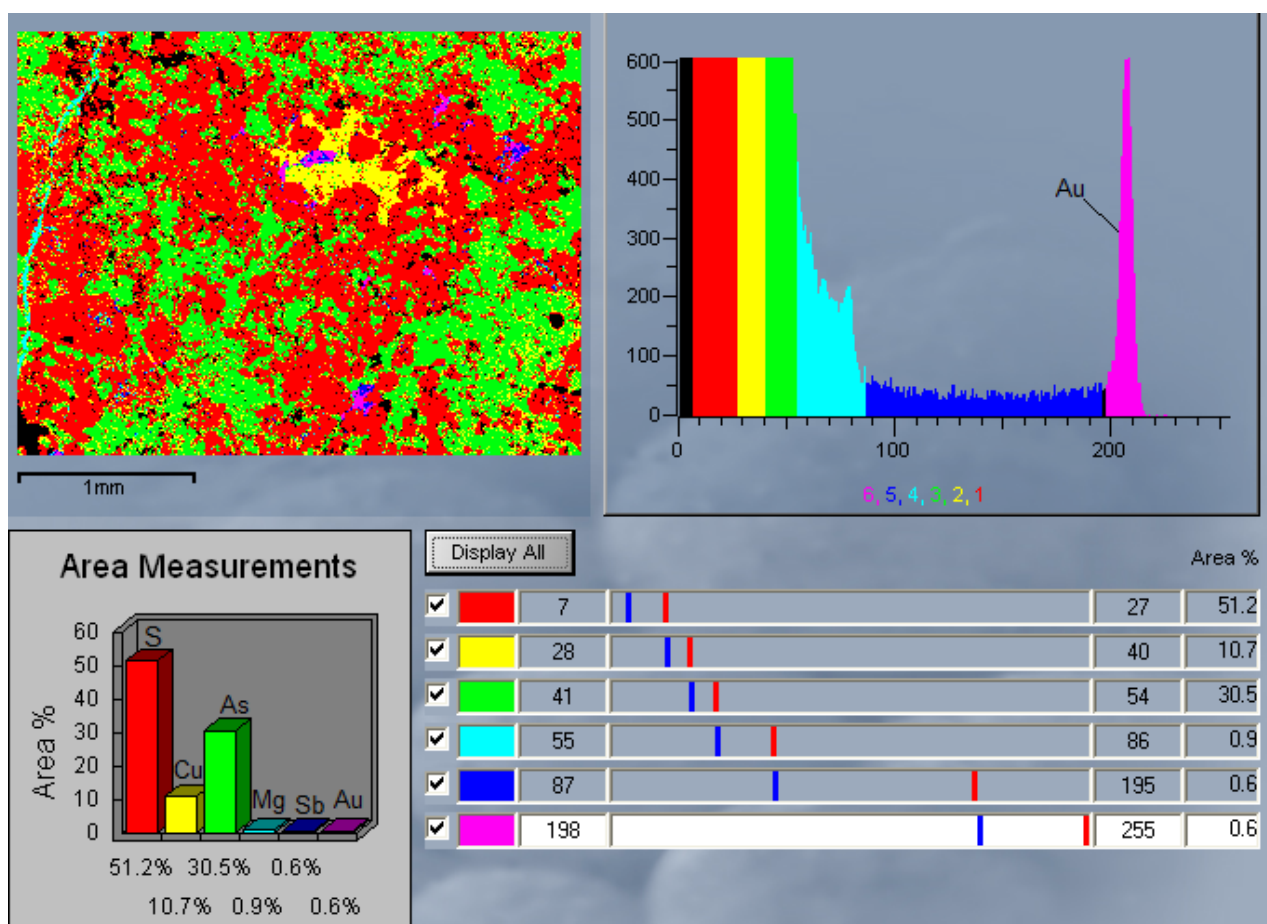
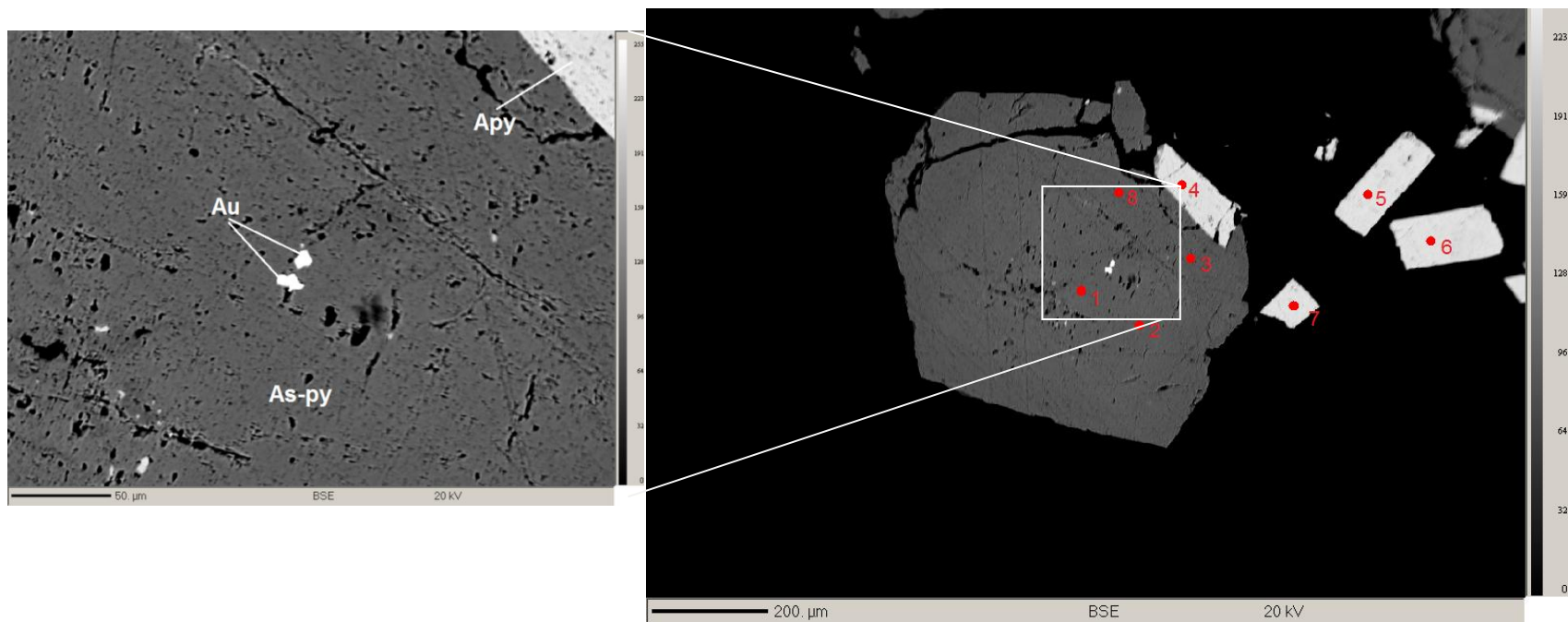


Рисунок 27 - Распределение содержания элементов в сульфидной руде месторождения Бакырчик

Сущность метода заключается в бомбардировке образца микроскопического объема фокусированным электронным пучком (обычно энергия составляет 5-30 кэВ, мы в основном пользовались 20 кэВ) и анализе рентгеновских волн, возбужденных и испущенных различными видами элементов. Поскольку, длины волн рентгеновских лучей характеризуют элементы, испускающие их, состав может быть легко установлен путем регистрации спектров WDS (Дисперсная спектроскопия по длине волны). Работа спектрометров WDS основана на законе Брэгга с применением различных подвижных монокристаллов, работающих как монохроматоры.



Данные в точке	S	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sb	Au	Pb	Bi	Total	X	Y	Z
1	50,47	-0,01	46,52	0,00	0,02	0,01	3,29	0,06	-0,03	0,03	0,06	0,14	100,57	7425	28951	81
2	50,98	-0,01	46,92	0,00	-0,03	-0,02	2,23	0,05	-0,02	0,00	0,10	0,14	100,35	7525	28893	81
3	51,55	0,00	46,89	-0,01	-0,02	0,01	1,50	0,06	-0,01	0,02	0,11	0,14	100,23	7612	29007	80
4	21,25	0,01	35,65	0,02	-0,02	0,00	41,18	0,05	0,02	0,03	0,04	0,05	98,27	7599	29137	78
5	22,43	-0,01	35,94	0,00	0,01	-0,02	39,79	0,03	0,43	0,05	0,01	0,08	98,73	7908	29118	81
6	22,35	0,01	36,19	0,00	-0,02	-0,01	39,85	0,05	0,05	0,21	0,05	0,07	98,79	8023	29036	88
7	21,51	-0,01	35,56	-0,01	-0,01	0,00	41,12	0,04	0,00	0,04	0,02	0,08	98,35	7787	28925	83
8	51,24	0,00	46,79	0,00	-0,01	-0,02	2,16	0,06	-0,02	0,02	0,12	0,16	100,50	7489	29118	77

Рисунок 28 - BSE-изображение зерен мышьяковистого золотосодержащего пирита (As-Py) и арсенопирита (Apy).
Суздальское месторождение

В настоящее время, когда появились новые аналитические возможности изучения минералов на микро- и наноуровне (мощные электронные микроскопы, совершенные рентгеновские дифрактометры, туннельные и атомно-силовые микроскопы), многие проблемы - извлечения и использования природных микро- и наноминералов могут быть решены. Но, как и всегда первым шагом должны стать теоретические проработки, фундаментальные исследования их форм нахождения в природе.

4 УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ФОРМЫ ЗОЛОТО-СУЛЬФИДНЫХ РУД

4.1 Проблема состояния золота в сульфидах

Уже достаточно долгое время в минералогии стоит проблема тонкодисперсного, «невидимого» золота, поэтому и было выбрано это направление в исследованиях минеральных фаз благородных металлов в золото-сульфидных рудах Восточно-Казахстанского региона. Следует заметить, что до недавнего времени не установлено твердой градации для классификации золота по размерам, а именно грань между микро и наноиндивидами.

Наибольшим распространением среди минералогов пользовалась «Классификация самородного золота по размерам его частиц и скоплений» по Н.В.Петровской [60]. С некоторыми изменениями по [102] она выглядит следующим образом – таблица 3.

Таблица 3- Классификация самородного золота по размерам его выделений [102]

Группа	Класс	Размер, мм
Субмикроскопическое	Субмикроскопический	<0,0005
Микроскопическое	Тонкодисперсный Пылевидный Тонкий	<0,001-0,0005 0,01-0,05 >0,05-0,1 мм
Видимое	Весьма мелкий Мелкий Средний Крупный Весьма крупный	>0,1-0,25 мм >0,25-1 мм >1-2 мм >2-5 мм >5 мм
Самородки	Мелкие Средние Крупные Весьма крупные и гиганские	5-10 г десятки г сотни г кг и десятки кг

Занимаясь изучением тонкодисперсного золота (0,5-10 мкм), Н.В.Петровская [60], пришла к интересному 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. Вероятно, не будет преувеличением утверждать, что эта форма нахождения самородного золота в эндогенных месторождениях является универсально распространенной. Соответственно, велики общие количества «распыленного» золота».

Что касается более современных представлений, классификация по форме нахождения и размерам золота была предложена В.А. Нарсеевым [103], выделившим:

1	Макрозолото:	
	самородки	> 8мм
	весьма крупное	8 мм
	крупное	8-3мм
	среднее	3-1 мм
	мелкое	1-0,5 мм
	очень мелкое	0,5-0,25 мм
	весьма мелкое	0,25-0,15 мм
	тонкое	<0,15 мм
2	Микрозолото	
3	Кластерное золото	
4	Коллоидное золото	
5	Нанозолото	
6	Атомарный газ	

В работе Л.Г Марченко [104] приводится более подробная классификация по крупности частиц золота:

а) крупное золото >0,1мм (100 мкм), очень крупное 1-5 мм, самородки >5 мм);

б) мелкое золото от 0,1мм до 0,001мм (от 100 мкм до 1 мкм);

в) тонкодисперсное золото – размер частиц < 0, 001 мм (<1 мкм),

г) субмикроскопическое - размер частиц < 0,1 мкм (Стрижко, 2001).

Минеральные индивиды размером 100-0,1 мкм названы микроминералами (Конеев, 2001). Ниже границы 0,1 мкм или 100 нм начинается область наноминералогии.

В эндогенных рудах наиболее обычный размер выделений благородных металлов составляет 0,н-10мкм и менее, и лишь единичные зерна достигают более крупных размеров. Поэтому необходимо учитывать утверждение Р.И. Конеева [47]: «Ультрамикроскопический характер благороднометалльных минеральных объектов, по-видимому, определяет некоторые важные особенности минералогии этой группы минералов».

Вторым важным аспектом в изучении золота, является его ассоциация, как с жильными, так и с рудными минералами. Установлено, что оно больше всего и чаще всего встречается с кварцем, затем с пиритом, арсенопиритом и др. Правда, нередко случаи отступления от этой закономерности. Характерно, что золото в кварце в большинстве случаев более крупное, чем в других минералах.

В большинстве гидротермальных месторождений основная часть благородных металлов сконцентрирована в сульфидах (Беневольский, 1995; Сотников, 1998; Лодейщиков, 1999; Кузьмин и др, 2000; Лешков и др, 2001; Чантурия, 2003). Исследования сульфидных руд показали, что самородное золото в них преимущественно мелкое и тонкодисперсное (Петровская, 1973;

Cambel et al., 1980; Миронов и др., 1981; 1986; Таусон и др., 1996). Помимо «свободного» самородного золота, преобладающая его часть присутствует в субмикроскопической, ультрадисперсной форме (Лодейщиков, 1968; Петровская, 1973; Chryssooulis et al., 1980; Миронов и др., 1987; Зеленов, 1989). Размер золотинок в сульфидах может колебаться от 0,1 до 150 микрон и выше [104].

По мнению ряда исследователей, считается, что золото находится в сульфидах в виде механической примеси – собственно металлической (Плаксин, 1958; Гаврилов, 1971; Бадалов, 1972; Петровская, 1973; Гаврилов и др., 1982; Миронов, 1988). Однако другие авторы полагают, что золото входит в кристаллическую структуру сульфидов («изоструктурное», «изоморфное» золото) преимущественно в анионной, в меньшей степени катионной формах (Коробушкин, 1970; Старова, 1972; Миронов и др., 1987, Генкин и др., 2002). При этом катионная форма обусловлена изоморфным замещением атомов железа, а анионная – атомов серы, мышьяка или других элементов [104].

Проблема состояния золота и других благородных металлов в сульфидах и других минералах имеет существенное значение как для понимания процессов формирования золоторудных месторождений, так и для эффективного извлечения благородных металлов из золото-сульфидных руд.

4.2 Микро- и наноминеральные формы в золото-сульфидных рудах

4.2.1 Золото - медно – полиметаллический тип оруденения

Из Риддер-Сокольного месторождения изучались свинцово-цинковые, медные и свинцово-цинковые руды с повышенным содержанием золота. Кроме этого в ходе исследований уделялось внимание продуктам технологического предела данных руд. Это цинковый и медный концентраты (таблица 4).

По данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой наряду с основными рудными компонентами (медь, свинец, цинк) установлены повышенные содержания ряда благородных и редких элементов (таблица 5), что позволяет предположить для них существование в рудах микро- и наноминеральных форм [62].

Данные рентгеновского фазового анализа, а также электронно-микроскопических исследований на растровом микроскопе позволили установить, что основными минералами для:

- свинцово-цинковых руд являются галенит, сфалерит, пирит, халькопирит, нерудные минералы;
- медных руд – халькопирит и ряд нерудных минералов;
- сульфидных руд – пирит, халькопирит, сфалерит, кварц и другие нерудные минералы,
- свинцово-цинковых руд с повышенным содержанием золота – пирит, халькопирит, сфалерит, барит, в значительном количестве развит кварц.

Таблица 4- Содержания основных компонентов в рудах и продуктах технологического передела Риддер-Сокольного месторождения

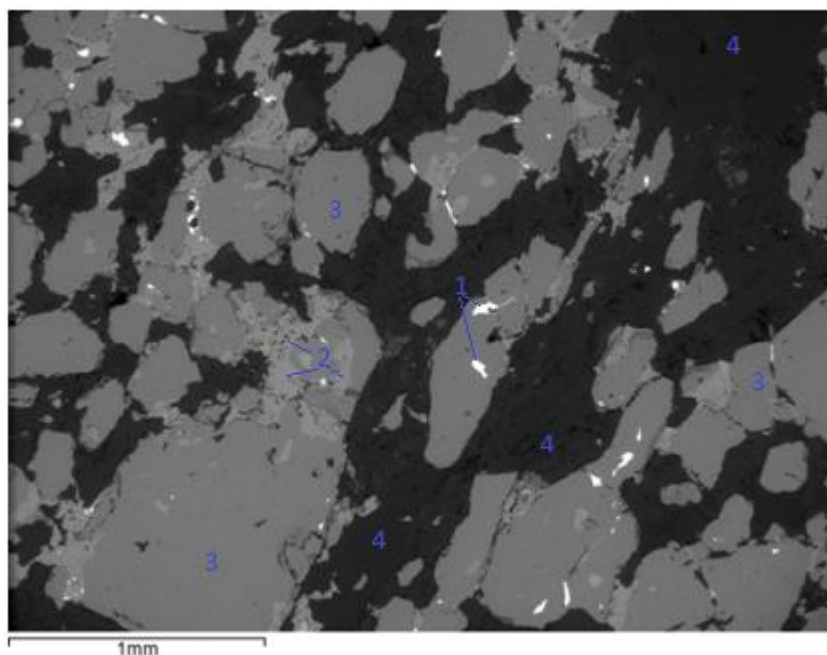
Тип руд и продуктов технологического передела	Cu г/кг	Zn г/кг	Pb г/кг	Au г/т	Ag г/т
Свинцово-цинковая руда	6	98	15.2	0.3	131
Медная руда	40.5	3	0.98	0.2	146
Сульфидная руда	3	7.2	3.1	0.2	154
Свинцово-цинковая руда с повышенным содержанием золота	50.1	11	2.1	20	520
Цинковый концентрат	10.4	510	3.4	1.1	620
Медный концентрат	260	28	26	0.8	530

Таблица 5- Содержания некоторых благородных и редких металлов, представляющих технологический интерес в рудах и продуктах технологического передела Риддер-Сокольного месторождения

Тип руд и продуктов технологического передела	Bi г/т	Cd г/т	In г/т	Sn г/т	Sb г/т	Te г/т	Tl г/т	Rh г/т	W г/т
Свинцово-цинковая руда	2.6	180	0.3	71	450	4	0.2	0.03	6
Медная руда	3.2	100	0.2	25	580	5	0.5	0.02	3.5
Сульфидная руда	3.8	98	0.04	65	450	> 0,02	0.5	0.006	6
Свинцово-цинковая руда с повышенным содержанием золота	6	680	0.3	26	1400	> 0,02	0.7	0.02	40
Цинковый концентрат	9	730	0.6	68	350	3	1	0.01	32
Медный концентрат	31	32	4.3	340	230	10	6	0.2	26

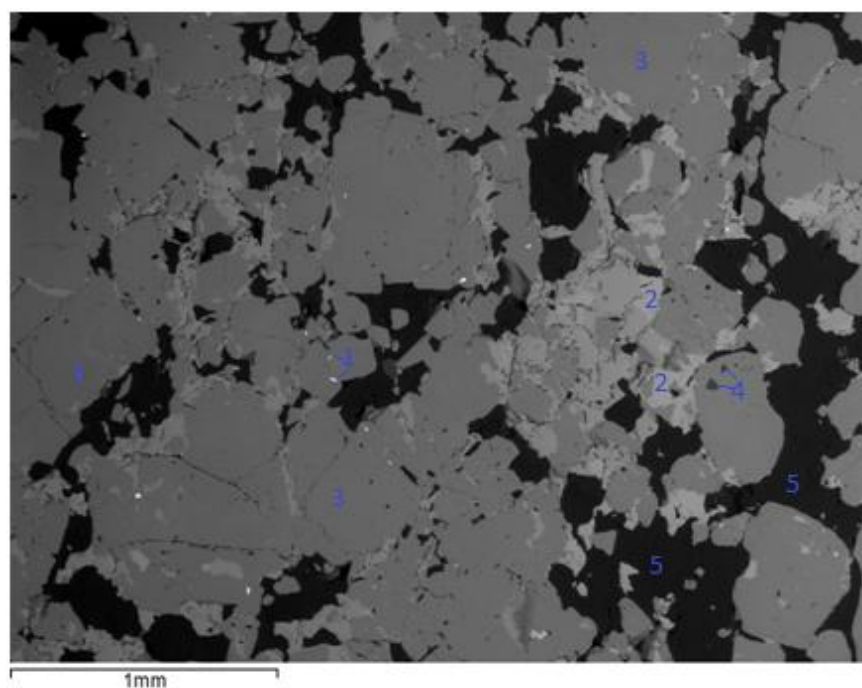
Пирит образует наиболее крупные индивиды, которые, как правило, содержат включения других минералов. Причем если халькопирит образует более крупные индивиды, то галенит отмечается преимущественно в ультрадисперсных фазах (рисунок 30, 31). Также в пирите в незначительном количестве присутствуют микровключения барита.

Свинцово-цинковые руды характеризуются гипидиоморфнозернистой макроструктурой. Размер большинства рудных минералов не превышает 1 мм (рисунок 32, 33). В то же время отмечается значительное количество минеральных индивидов, формирующих микроструктуру руд. Как правило, это эмульсионные и прожилковые образования галенита реже халькопирита в пирите и сфалерите и кварце. В то же время относительное количество наноминеральных форм для этого типа руд незначительно [62].



1-галенит, 2- халькопирит, 3- пирит, 4- серицит

Рисунок 30 – РЭМ-изображение прожилково-вкрапленной полиметаллической руды



1-галенит, 2 - сфалерит, 3- халькопирит, 4 - пирит, 5- нерудные минералы

Рисунок 31 – РЭМ –изображение образца вкрапленной полиметаллической руды

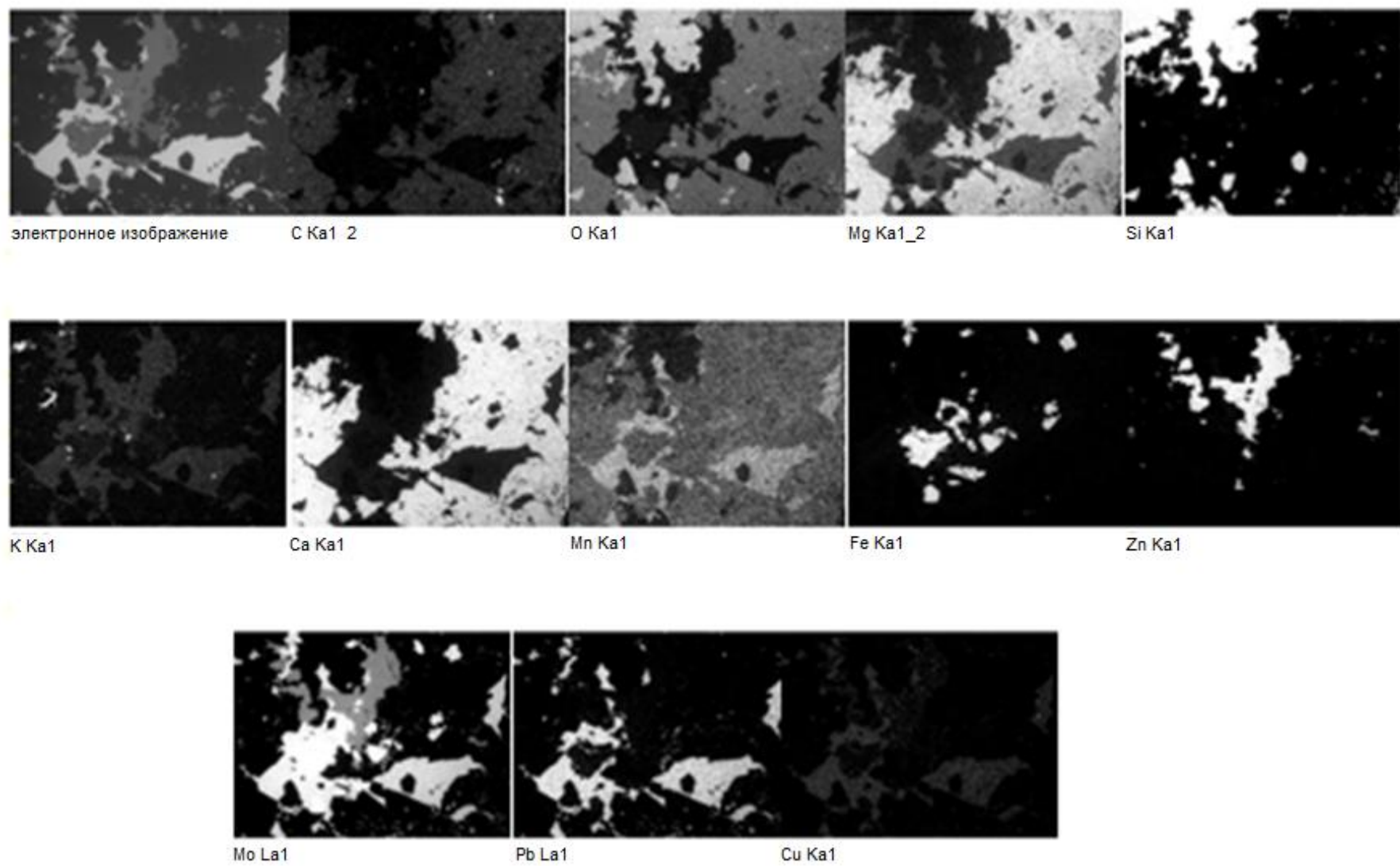
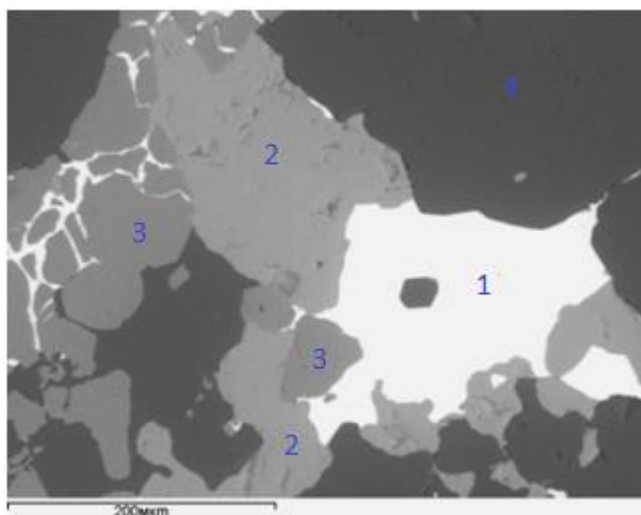


Рисунок 32 – Особенности минерального состава свинцово-цинковых руд Риддер-Сокольного месторождения



1-галенит, 2-сфалерит, 3-пирит, 4-кварц

Рисунок 33 – Взаимоотношение макро- и микро структур в свинцово-цинковых рудах Риддер-Сокольского месторождения.

Медные руды, также как и вышеописанные, характеризуются гипидиоморфнозернистой макроструктурой (рисунок 34), что обусловлено развитием значительного количества идиоморфных кристаллов пирита, тесно ассоциирующих с ксероморфными индивидами халькопирита. Роль цементирующего матрикса выполняют нерудные минералы.

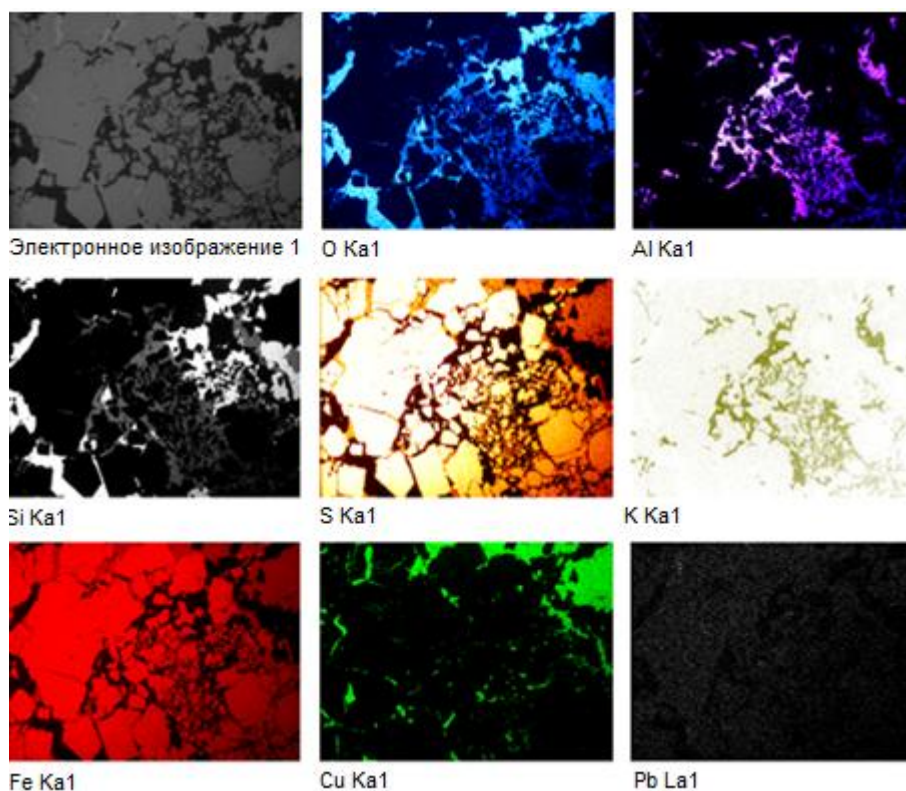


Рисунок 34 – Особенности минерального состава медных руд Риддер-Сокольского месторождения

Микро- и наноминералы в данном типе руд развиты более широко. Их ассоциации наблюдаются в виде микро- и нанопрожилков, эмульсионных и эпитаксильных структур, а также микро- и нановключений развивающихся по зонам роста макроминералов (рисунок 35). По минеральному составу наибольшее количество микровключений представлено галенитом, рутилом, реже халькопиритом и арсенопиритом. В свою очередь последние, особенно галенит, довольно часто содержат наноминералы серебра, теллура, селена и родия (рисунок 36).

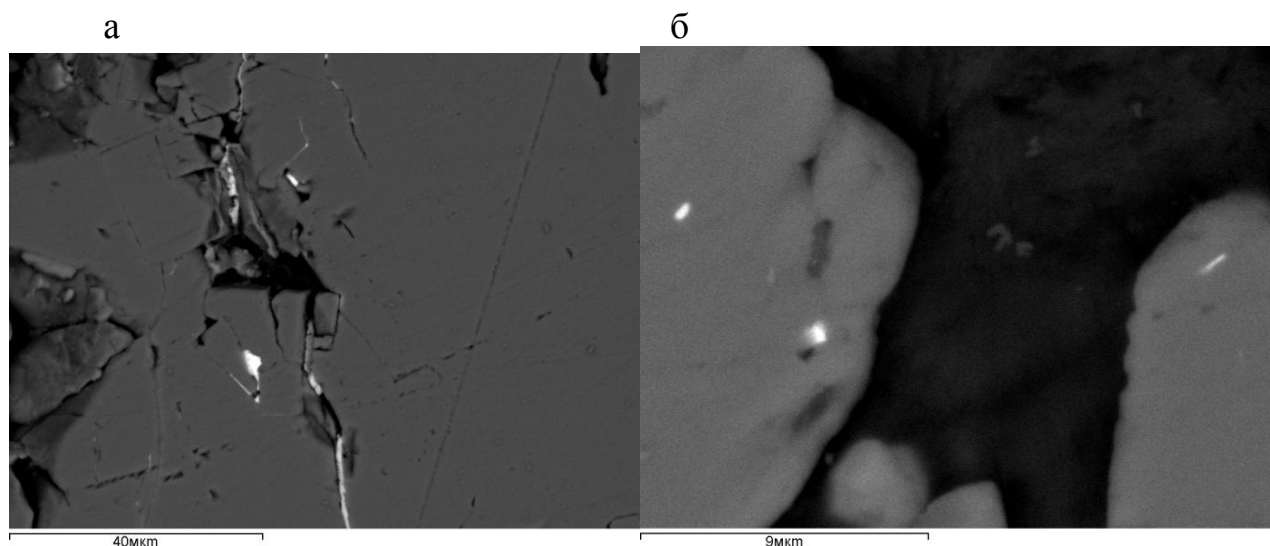


Рисунок 35 - а) Микропрожилки галенита (белое) в пирите; б) эмульсионные микро- и нановключения галенита (белое) в пирите. Медные руды.

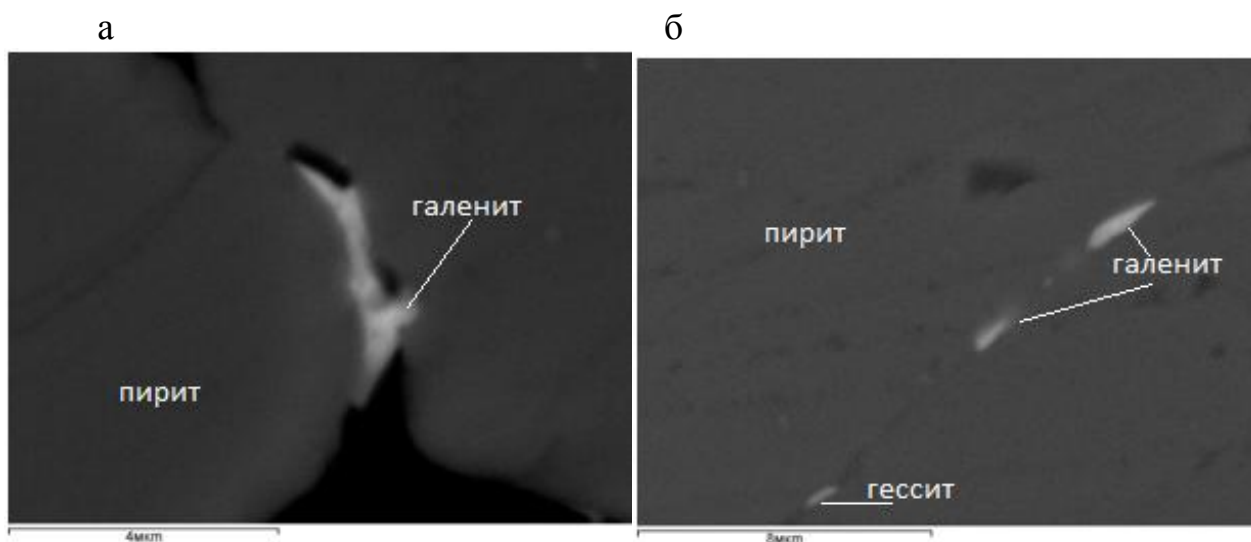


Рисунок 36 - а) Микровключение галенита, содержащего сульфиды селена (более темные участки); б) микро- и нановключения галенита и гессита в пирите

Золото в медных рудах образует округлые, неправильные, редко ограниченные изометричные выделения преимущественно в халькопирите. Размер включений колеблется от сотен нанометров до 10-24 мкм. Но в прожилках этой же руды наблюдается халькопирит свободный от золота. В этом же участке присутствует атолловидное обособление пирита, который корродируется изнутри и снаружи халькопиритом. В центре наблюдается несколько выделений золота с шестигранными ограничениями, по-видимому это срезы кристаллических индивидов золота, представляющих собой комбинации куба с октаэдром (рисунок 37).

Таким образом, золото выделялось не однократно при формировании данного типа руд и, преимущественно с халькопиритом [62].

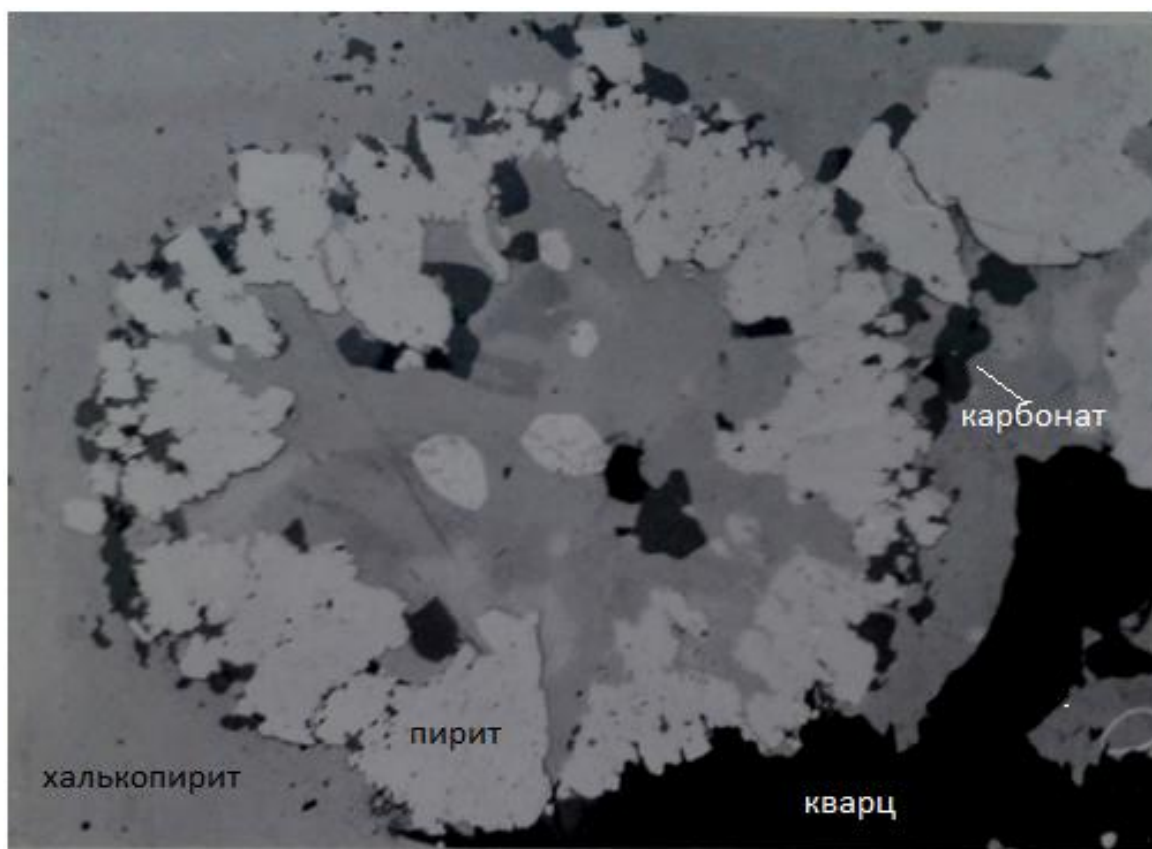


Рисунок 37 - «Атолловидное» выделение пирита с зернами золота в халькопирите

Сульфидные руды имеют в большинстве своем аллотриоморфнозернистую структуру, что обусловлено широким развитием ксероморфных индивидов сфалерита и халькопирита. Они также характеризуются широким проявлением микро- и наноструктур. Причем, минералом-хозяином, в котором присутствуют микро- и нановключения, в отличие от других типов руд, является халькопирит (рисунок 38). В нем наблюдаются эмульсионные микроструктуры сформированные индивидами пирита, сфалерита и особенно галенита. Последний также интенсивно развивается в межзерновом пространстве по границам халькопирит-сфалерит.

Свинцово-цинковые руды с повышенным содержанием золота, как правило, характеризуются аллотриоморфнозернистой макроструктурой. В них наиболее распространенным минералом является кварц, в починенном количестве к нему присутствует серицит. Рудные минералы (пирит, галенит, сфалерит) образуют вкрапленники в нерудных минералах.

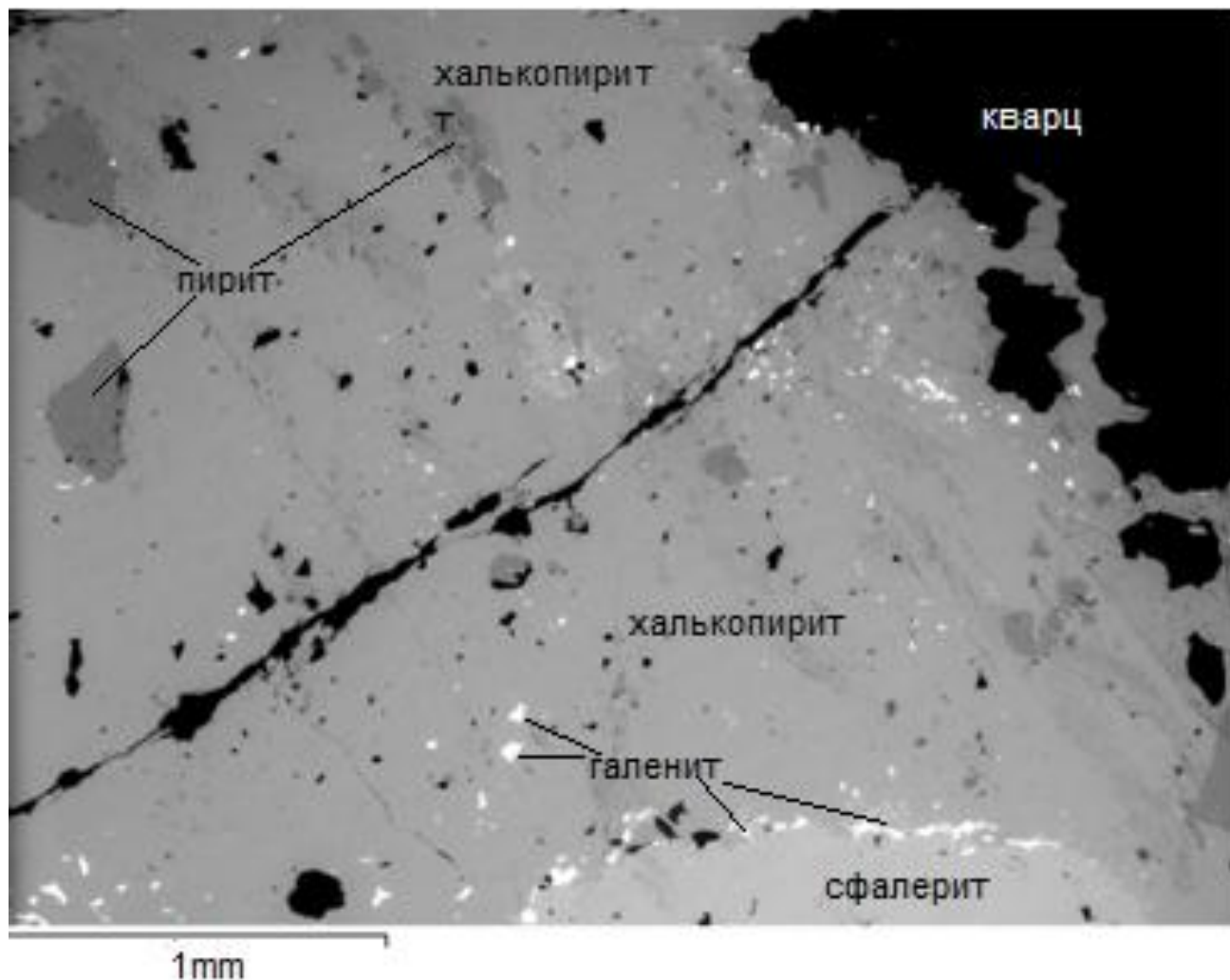


Рисунок 38 – Микровключения галенита (белое) и пирита (темно-серое) в халькопирите (серое) и по границе зерен сфалерита (светло-серое).

В рудах Риддер-Сокольного месторождения из теллуридов были встречены алтаит (PbTe), гессит (Ag_2Te), теллуровисмутит (Bi_2Te_3) и сильванит (AuAgTe). Наиболее распространены из них является гессит. Более крупные его зерна встречаются в галените, в виде включений неправильной, изометричной, линзовидной формы. С галенитом минерал образует, тесные сростания и имеет не резкую границу (рисунок 39).

Подсчеты показывают, что в рудах чаще всего преобладают включения гессита размером 5-10 мкм. Частоту встречаемости зерен минерала разной размерности характеризует рисунок 40.

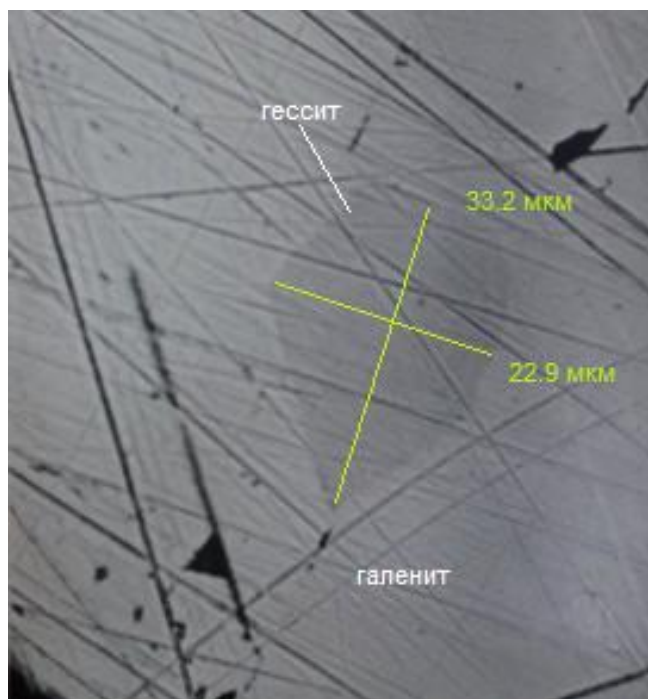


Рисунок 39 – Включение гессита (Ag_2Te) в галените

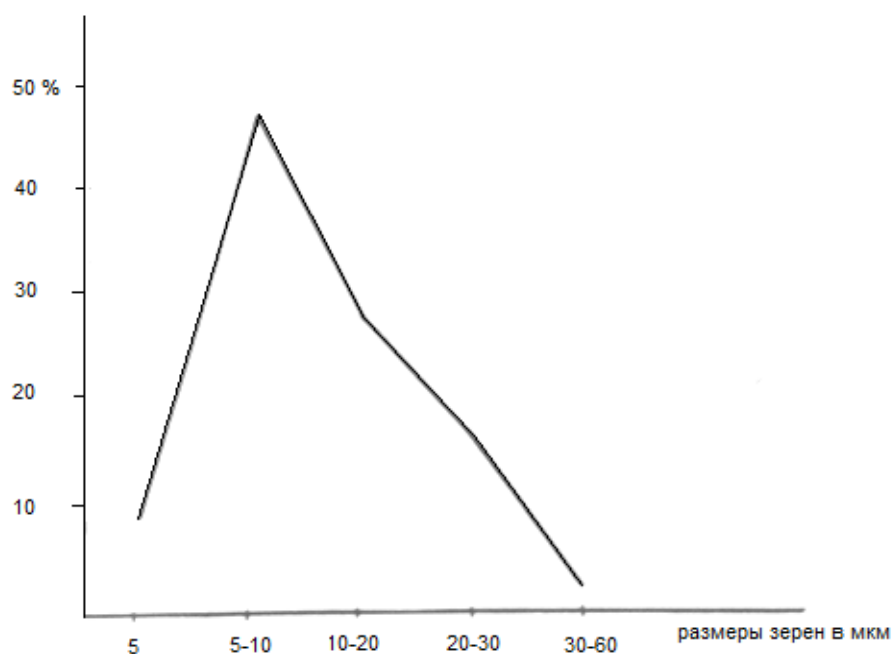
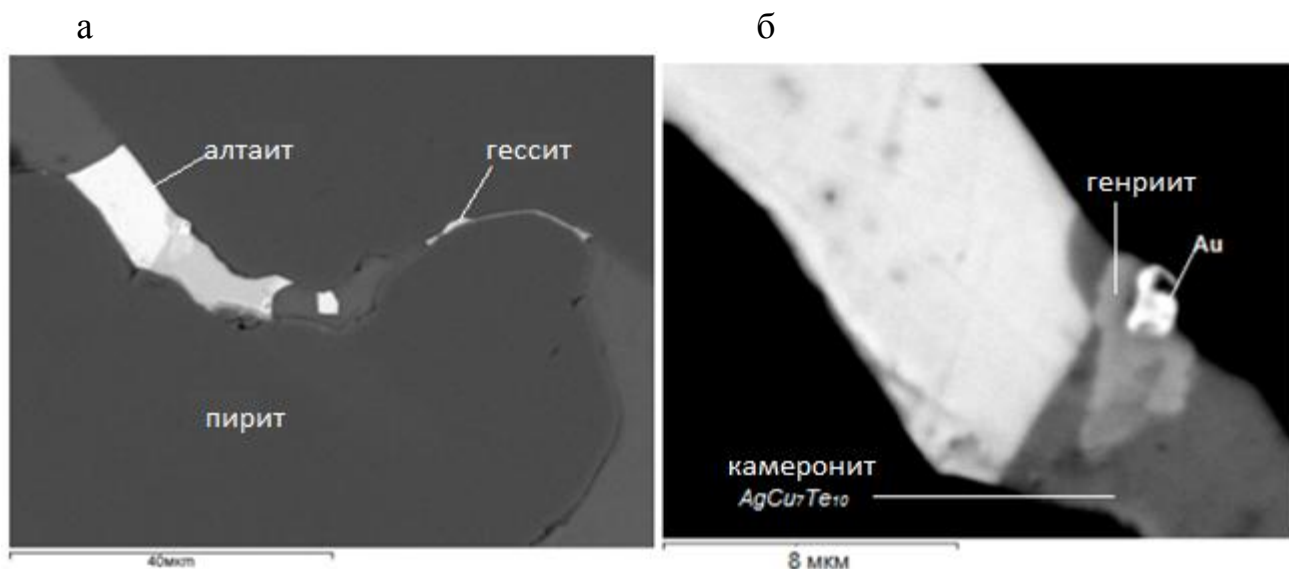


Рисунок 40 - Частота встречаемости зерен гессита разной размерности, связанных с галенитом [71]

Тонкодисперсные включения гессита встречаются в прожилках, выполняющих трещины в пирите, образующие парагенетические ассоциации с микрозолотом размером менее 1мкм (рисунок 41). Размер серебро- и теллурсодержащих минералов в пирите колеблется в пределах от сот нанометров до 15 мкм.



а-обзорный снимок: белый алтаит, темно-серое – пирит, серое халькопирит, гессит Ag_2Te –прожилки тонкие; б-увеличенный участок: золото (электрум) ярко-белый маленький, генриит – серый, камеронит – темно-серый, светлый большой – алтаит.

Рисунок 41 - Микроминералы золота и серебро-теллурсодержащих сульфидов в сплошных полиметаллических рудах

Специфичностью этих руд является то, что наряду с высоким содержанием золота, для них характерно повышенные содержания ряда редких и рассеянных элементов, которые редко образуют макроминеральные формы (рисунок 42). Поэтому в данных рудах было установлено интенсивное развитие их микро- и наноструктур. Они проявляются в виде эмульсионных вкрапленников по зонам роста пиритов. Это галенит, арсенопирит, блеклые руды, гессит, эмпрессит, золото, а также ряд совершенно неизвестных в настоящее время минеральных фаз, содержащих серебро и скандий. При значительных увеличениях удалось изучить морфологию таких индивидов (рисунки 43,44). Они представляют собой ксеноморфные кластеры, выполняющие межкластерные пустоты, образующиеся, вероятно, при перекристаллизации пирита, как минерала-хозяина, под термальным воздействием.

Также, в пиритах отмечаются изоморфные примеси таких элементов, как кобальт, рений, тантал, лютеций, которые равномерно распределены по всему индивиду.

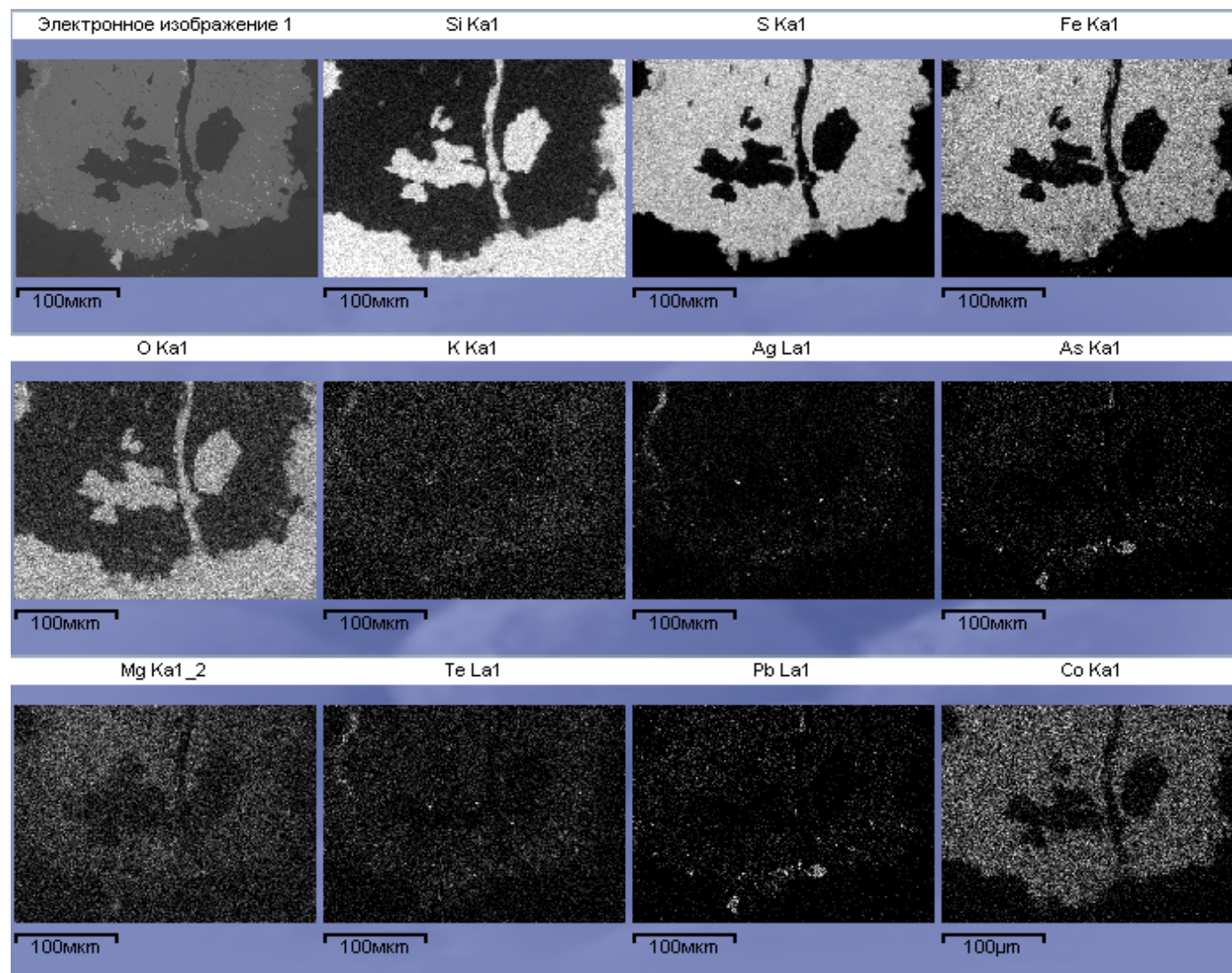
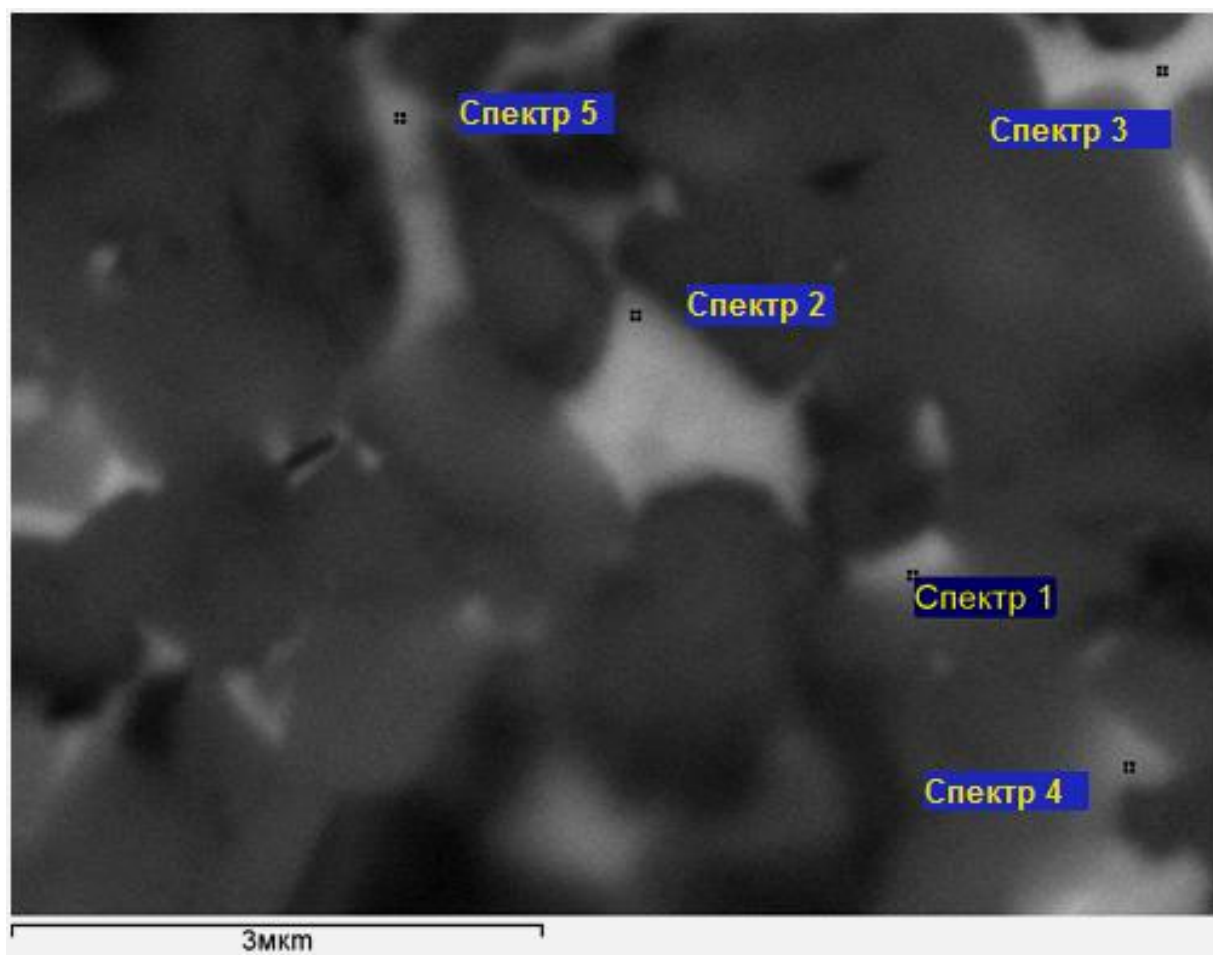


Рисунок 42 – Характер распределения ультрадисперсных минеральных включений и примесей в пирите



Элемент	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4	Спектр 5
Al	0.51	0.47	0.44	0.41	0.51
Si	12.72	13.31	12.03	11.72	13.9
S	18.14	16.83	17.23	19.78	17.99
Fe	13.75	12.55	10.56	13.88	14.49
Ag	3.45	4.69	0.08		2.61
Te	2.48	3.65			2.35
Au	1.83	2.57			
Pb			15.53	6.42	
O	47.13	45.94	44.13	47.79	48.15
Итог	100	100	100	100	100

Рисунок 43 – РЭМ-изображение особенности морфологии ультрадисперсных минеральных фаз, развивающихся по зонам роста пирита, значения в вес. %

Наряду с эмульсионными микро и наноструктурами развиваются и микропрожилковые структуры, которые представлены тонкими образованиями галенита, развивающимися в пирите по трещинам. Также в пиритах были установлены эпитаксические наноструктуры, представляющие собой

ориентированные пластинчатые индивиды галенита толщиной до 500 нанометров.

Цинковый и медный концентраты, получаемые из руд Риддер-Сокольного месторождения характеризуются в целом довольно однородными, не содержащими значительного количества нановключений основными рудными минералами.

Их размер преимущественно варьирует в пределах нескольких десятков микрон. Основными компонентами для цинковых концентратов являются сфалерит и пирит. В незначительных количествах присутствуют халькопирит, галенит и нерудные минералы. А для медных концентратов характерно наиболее высокое распространение пирита и халькопирита; сфалерит, галенит и нерудные минералы характеризуются невысокими содержаниями.

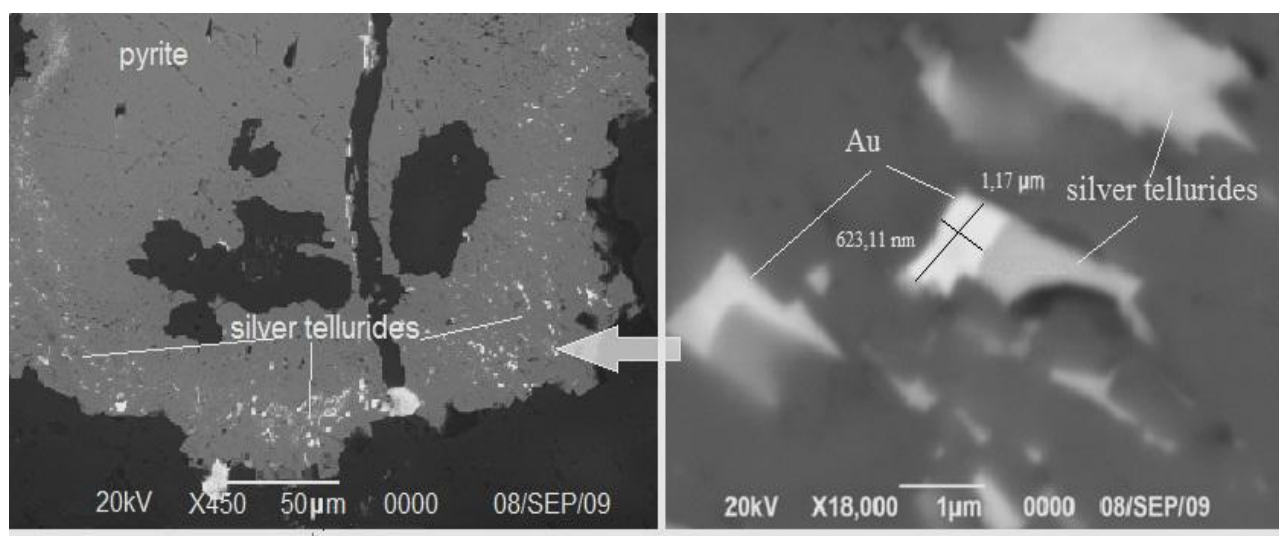
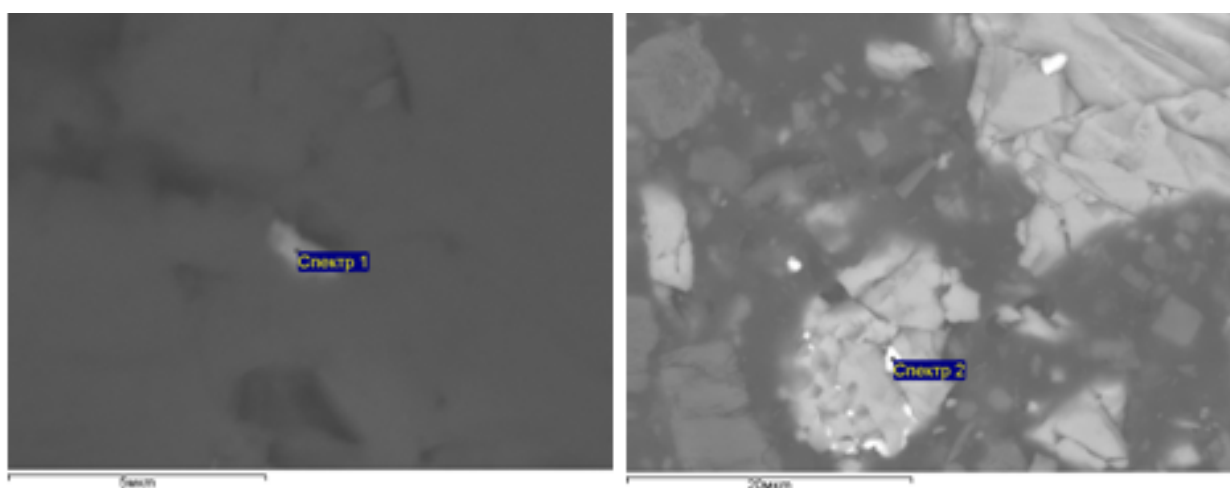


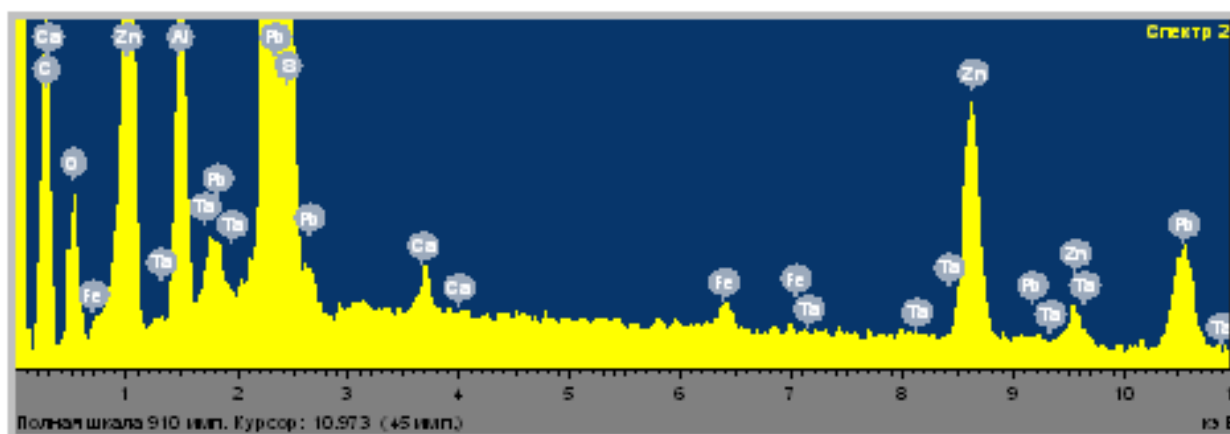
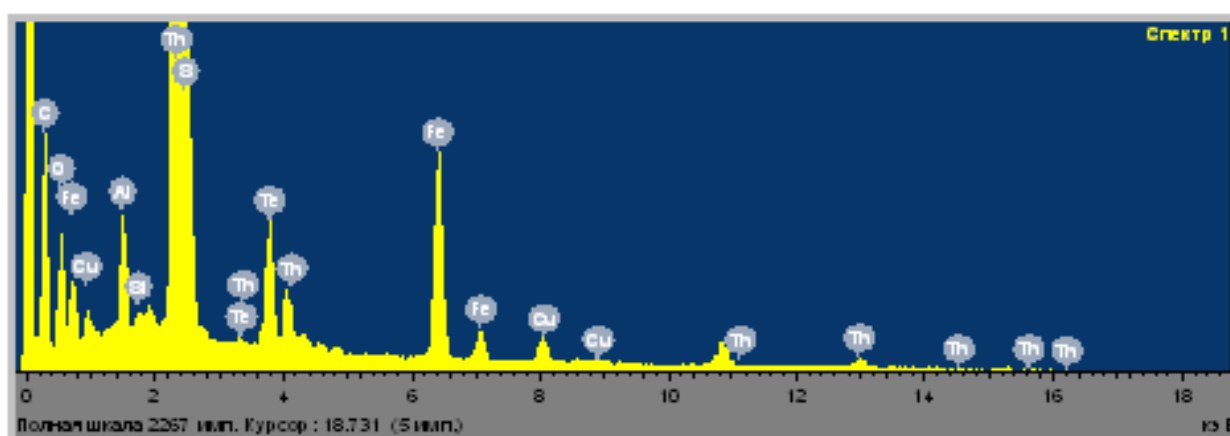
Рисунок 44 – Особенности парагенезиса ультрадисперсных фаз золота

Тем не менее, в некоторых случаях в основных рудных минералах отмечаются отдельные микро- и нановключения, как правило, округлой формы размером от 1-2 микрон и менее. Преимущественно это галенит, содержащий редкие, рассеянные и радиоактивные элементы (рисунок 45). Так в сфалеритах из цинкового концентрата установлены включения галенита, содержащего повышенные содержания тантала, а в халькопиритах медного концентрата - танталоносные галениты и наноминералы тория и теллура.



а)

б)



а-медный концентрат, б- цинковый концентрат

Рисунок 45 – Микро- и наноминералы галенита, содержащего редкие, рассеянные и радиоактивные элементы в рудах Риддер-Сокольного месторождения

Исследования, выполненные с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, подтвердили результаты исследований другими методами о том, что руды Риддер-Сокольного месторождения содержат наряду с макро- и микроминералами большое

количество наноминералов. Наноструктуры образуют как минералы благородных, редких и рассеянных элементов, так и основные рудо- и породообразующие минералы (рисунок 46,47). Последние более широко проявлены в прожилково-вкрапленных рудах, но также встречаются и в других типах.

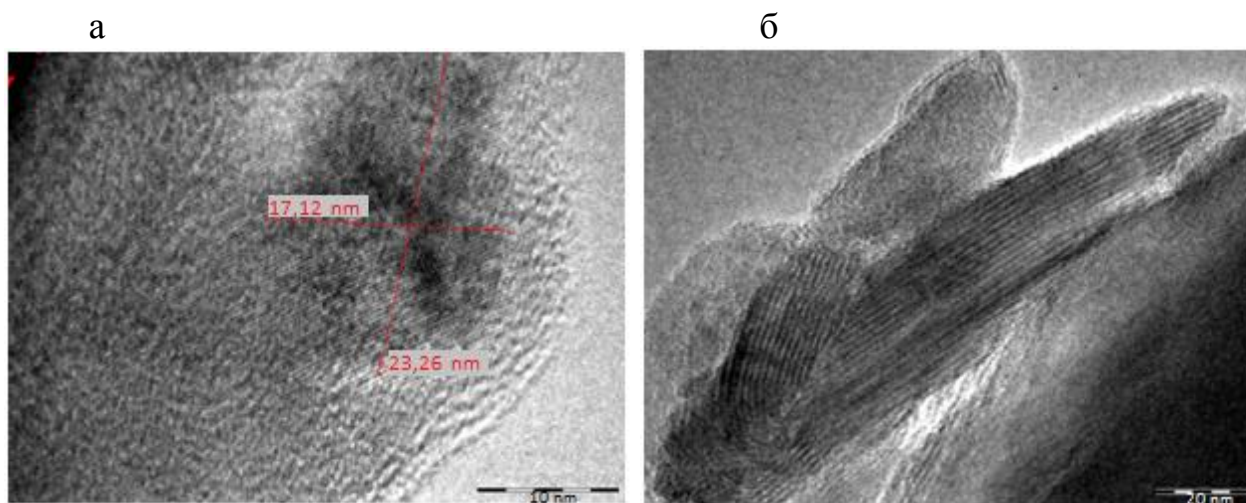


Рисунок 46 – ПЭМ-изображение нерудных наноминералов из прожилково-вкрапленных полиметаллических руд: а) кальцит, б) хлорит.

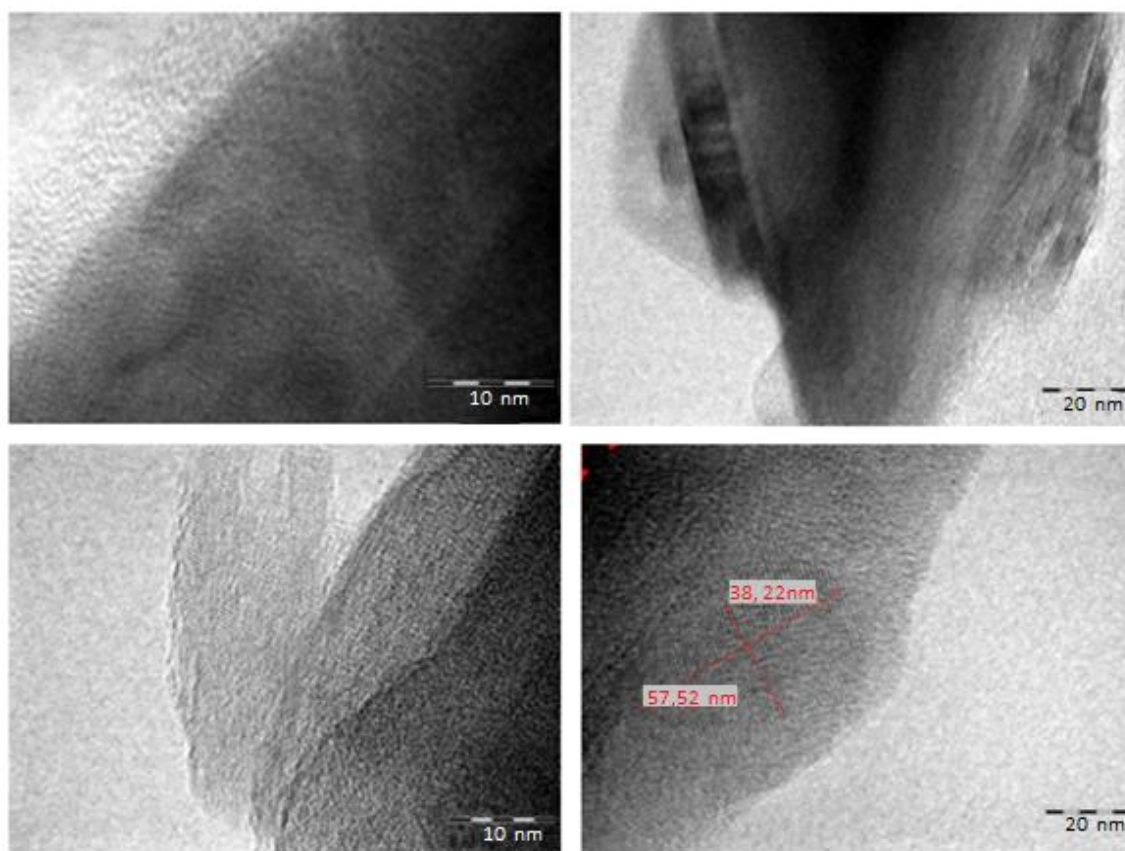


Рисунок 47 – ПЭМ-изображение наноструктуры сульфидных руд Риддер-Сокольного месторождения

Структура наноуровня в рудах отмечается в двух видах. Первый представлен отдельными минералами и их ансамблями, образующими нановключения в макро- и микроминералах. Второй вид образует мономинеральные макро- и микроиндивиды, имеющие мозаичную наноструктуру, т.е. состоящие из отдельных наноблоков, ориентировка которых может варьировать иногда в несколько градусов (рисунок 48).

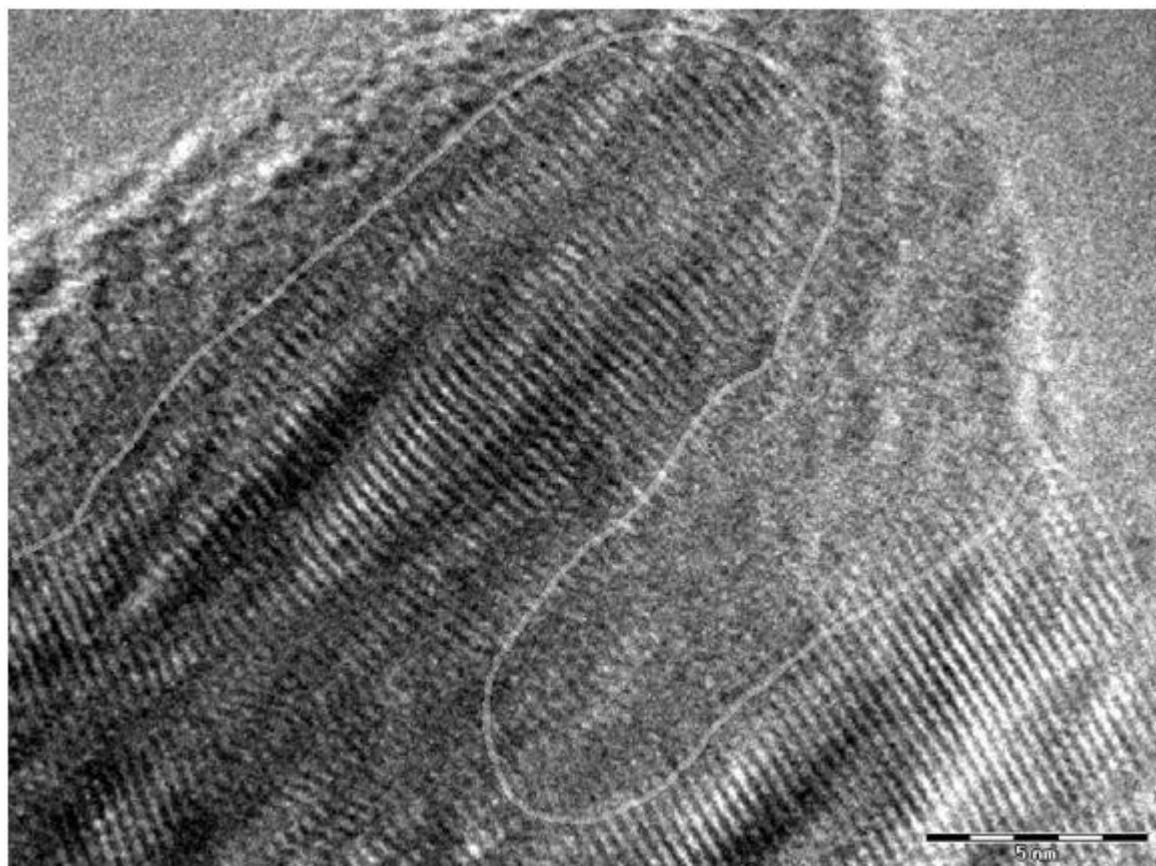


Рисунок 48 – Мозаичная структура пирита, ассоциирующего с наноразмерным висмутином из прожилково-вкрапленных руд

Следует отметить, что наряду с размерностью главным отличием микро- и наноминеральных фаз установленных в ходе настоящих исследований является их морфология. Практически подавляющая часть таких индивидов имеет округлую глобуляровидную форму. При переходе к микроуровню некоторые индивиды могут удлиняться. Тем не менее, их очертания продолжают иметь сглаженные округлые границы. И лишь при достижении размера в 500 нм возможно появление очертаний с четкими угловыми границами. Проявление ксеноморфных сглаженных очертаний может наблюдаться и при больших размерах и в первую очередь это, вероятно, определяется кристаллохимическими особенностями минеральных видов. Некоторые из них, к примеру галенит, идиоморфизм начинают проявлять уже с нескольких сот нанометров. А такие образования как халькопирит, блеклые руды, кварц и др. ксеноморфными могут быть и при макроразмерах.

4.2.2 Золото-сульфидно-кварцевый (суздальский) тип оруденения

Суздальское месторождение как уже отмечалось выше представлено первичными рудами и золотоносными корами выветривания. Золотоносная кора выветривания отработана в предыдущее десятилетие. Ее строение, морфология, минералого-геохимические и типоморфные особенности гипергенного золота детально рассмотрены в работах И.В. Бегаева и Н.И. Степаненко (1995), Ю.А. Калинина и др. (2006, 2009).

Основные формы нахождения гипергенного золота Суздаля: 1) самородная; 2) тонкодисперсная в продуктах окисления сульфидов и магнетита; 3) сорбированная глинистыми частицами пелитовых фракций. Отличительная черта гипергенного Au – чрезвычайно высокая пробность (963-1000). Для золота характерны идиоморфные зерна, кристаллы и их сростки. Широко представлены октаэдры Au с ровной и гладкой поверхностью. В зонах дробления и милонитизации нередки мелкие кристаллы и сростки бипирамидальной формы, тонкие тригональные пластинки с блестящими гранями, проволоочные, волосовидные, булавообразные выделения. Отмечаются корродированные пластинки Au с гексагональным поперечным сечением и следами спирального роста. Показательны пучковидные скопления и друзовые каркасы изометричных кристаллов. Встречаются частицы очень мелкого Au в виде скипетров, гантелей, лепешек, палочек, амебообразных выделений. В коре выветривания достаточно широко распространены дендритовидные обособления изометричных и удлинённых корродированных кристаллов размером до 0,75х0,5 мм.

Значительная часть золотин покрыта пленками гидрооксидов железа и марганца. Прожилково-пленочное губчатое Au в верхнем горизонте пестроцветных глин, ассоциирующее с желтоватым кварцем, – типичное гипергенное «горчичное» золото, легко рассыпающееся при надавливании. Губчатое Au образует наросты на поверхности первичных комковатых золотин. В целом в коре выветривания Суздаля наибольшим распространением и широким морфологическим разнообразием характеризуются сростки кристаллов и друзовидные агрегаты гипергенного золота.

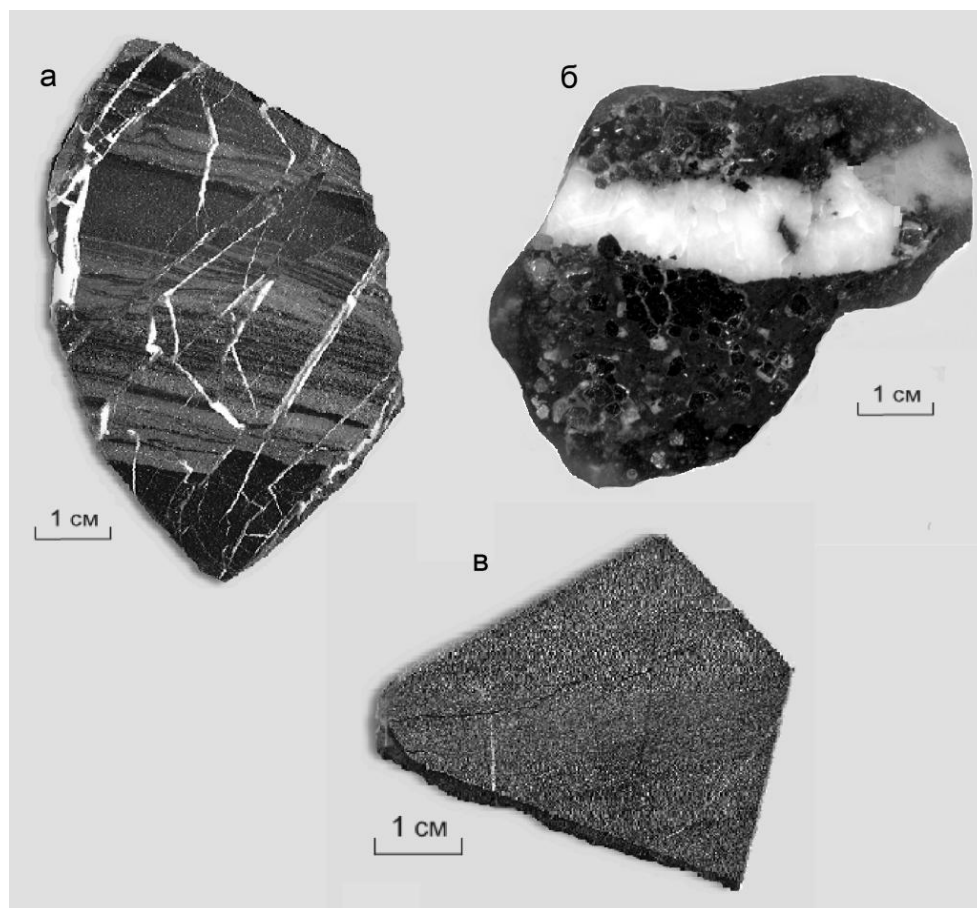
Первичные руды месторождения относятся к золото-малосульфидному типу с содержанием сульфидов от 0,5 до 10–15% и в основной своей массе содержат так называемое «невидимое» Au [21].

На месторождении выделяются три типа руд, которые были отобраны в качестве объектов исследования (рисунок 50) [21]:

- 1) оруденелые полимиктовые брекчии, нередко известковистые;
- 2) интенсивно окварцованные брекчированные породы;
- 3) сульфидизированные песчаники и углеродистые алевропелиты.

Золотоносные зоны сопровождаются первичными и вторичными ореолами рассеяния As, Sb, Cu, Pb, Zn, Sn, W.

Данные рентгеновского фазового анализа позволили уточнить минеральный состав оруденения Суздальского месторождения (рисунок 51).

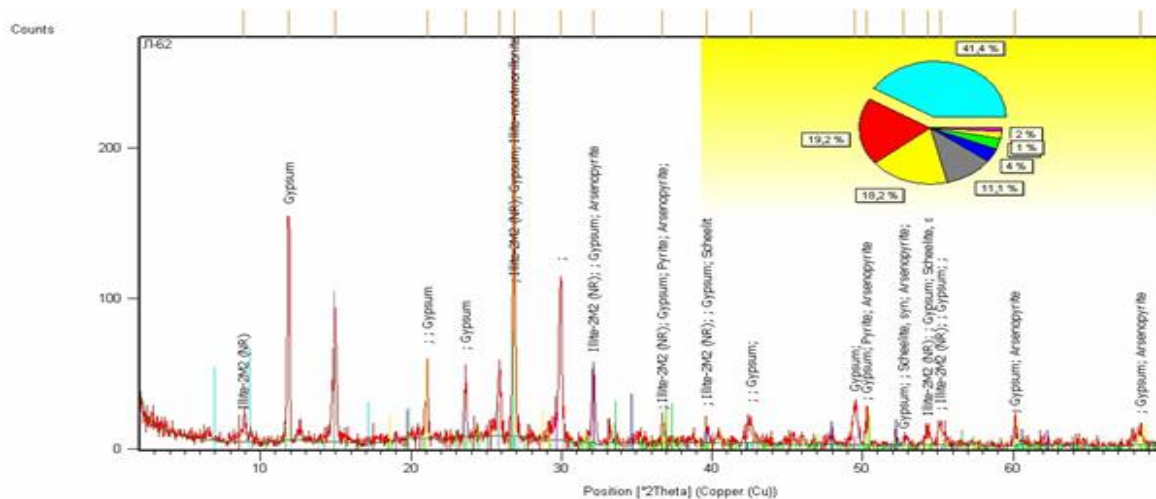


а - кливажированная минерализованная углеродисто-терригенная порода, б- брекчированная и прокварцованная минерализованная углеродистая порода, в- минерализованный слоистый песчаник.

Рисунок 50- Типы минерализованных пород Суздальского месторождения

Главные рудные минералы на Суздальском месторождении – золото, арсенопирит, пирит и пирротин. Второстепенные минералы представлены сфалеритом, халькопиритом, блеклой рудой, галенитом, рутилом и ильменитом. Редко в виде субмикроскопических вкраплений встречаются электрум, никелин, глаукоцит, данаит, ульманнит, ауростибит, джемсонит, брейтгауптит, киноварь. Нерудные минералы представлены кварцем, кальцитом, доломитом, серицитом-мусковитом, Fe-Mg-хлоритом. Реже наблюдаются гранат, тремолит, флюорит, барит, апатит, Cr-шпинель, монацит, апатит и шеелит [21].

В аншлифах образцов первичных руд отмечаются вкрапленные, прожилково-вкрапленные текстуры, аллотриоморфные или гипидиоморфнозернистые структуры (рисунок 52).



Mineral	Chemical formula	Grade, (%)
Chalcopyrite	Cu Fe S_2	1
Scheelite	Ca W O_4	2
Arsenopyrite	Fe As S	3
Ilmenite	Fe Ti O_3	4
Graphite	C	11
Low quartz	Si O_2	18
Illite 2M2 (NR)	$\text{K Al}_2 (\text{Si}_3 \text{Al}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$	19
Illite-montmorillonite	$\text{K Al}_4 (\text{Si}, \text{Al})_8 \text{O}_{10} (\text{OH})_4 \cdot 4 \text{H}_2 \text{O}$	41
Gypsum	$\text{Ca S O}_4 (\text{H}_2 \text{O})_2$	сл.
Pyrite	Fe S_2	сл.

Рисунок 51 – Фазовый минеральный состав золотого оруденения месторождения Суздаль с использованием рентгеновской дифракции

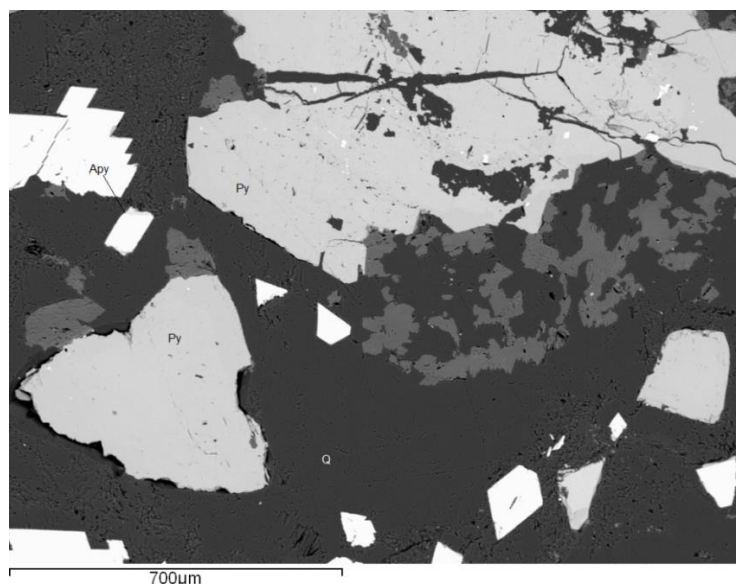


Рисунок 52 - Вкрапленные текстуры руд Суздальского месторождения

В брекчированных известняках к типоморфным относятся пирит, арсенопирит и антимонит. Сурьмяная минерализация в известняках проявлена достаточно широко, чаще всего в виде антимонита, реже встречаются

самородная Sb и бертьерит (рисунок 53). Содержания Sb в рудах в основном составляют единицы–десятки и реже – сотни г/т в участках проявления жильной антимонитовой минерализации.

Очень часто встречаемые включения галенита и сфалерита в карбонатных породах наблюдаются в виде округлых глобулярных форм (рисунок 54).

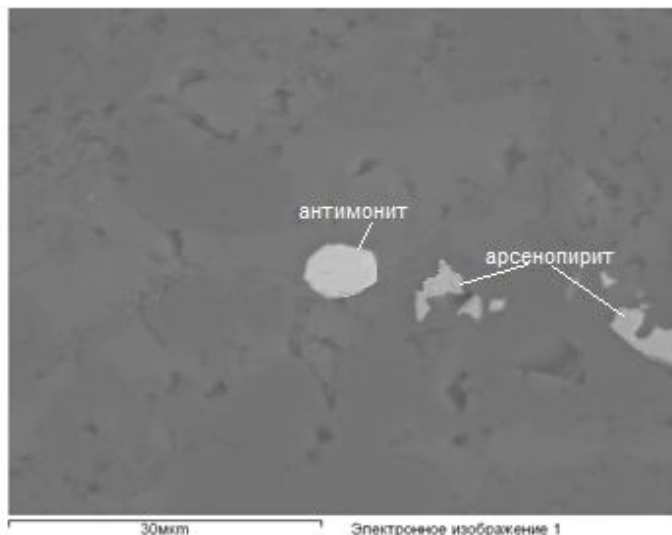


Рисунок 53 - РЭМ –изображение включений антимонита в известняках Суздальского месторождения

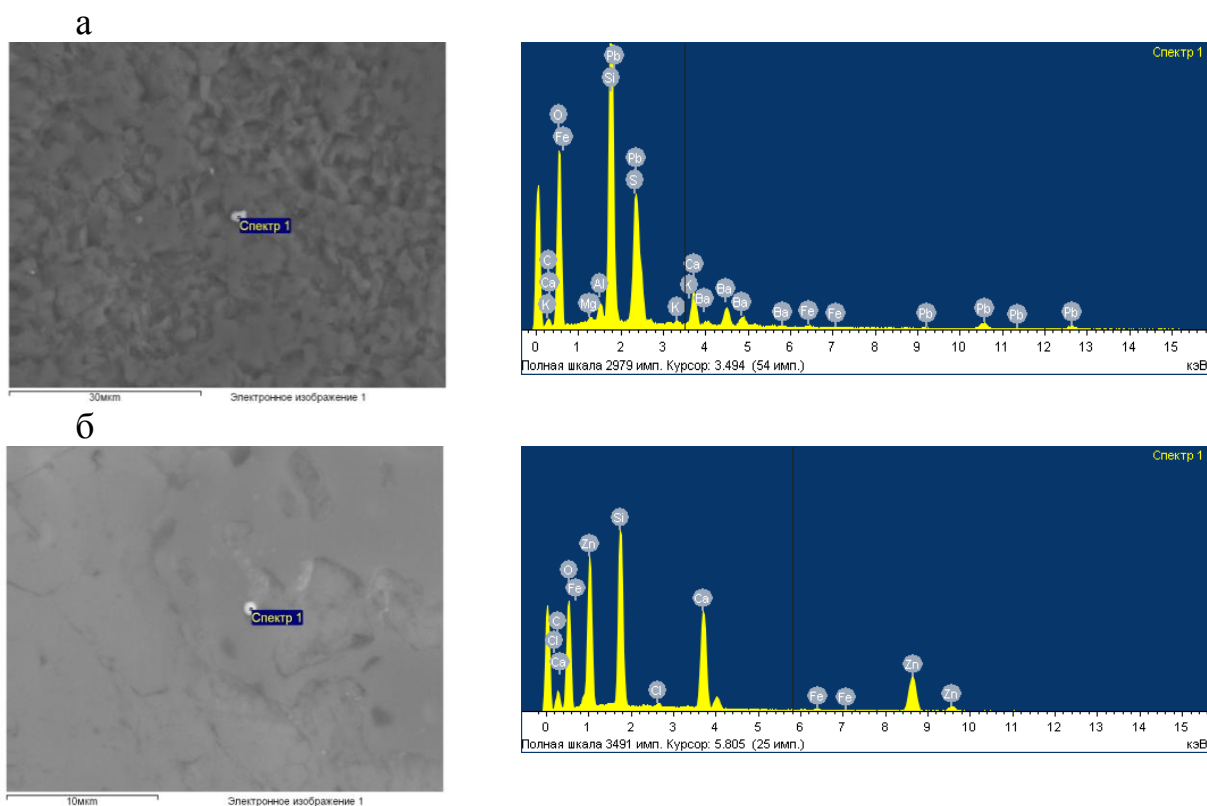
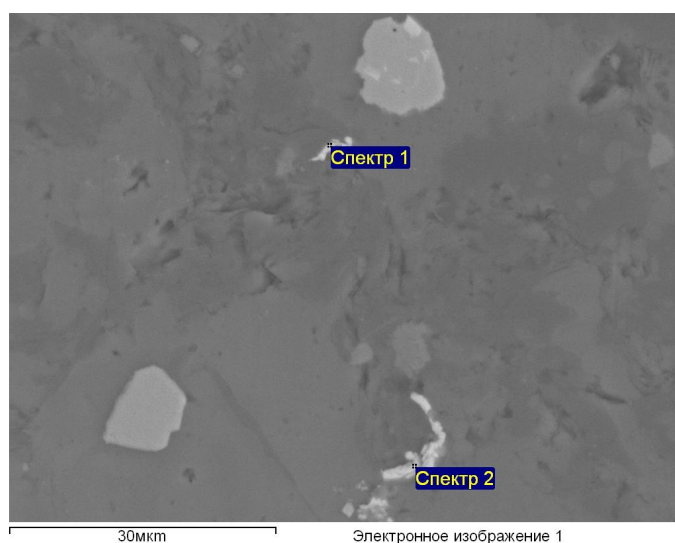


Рисунок 54- Микровключения а- галенита и б- сфалерита в известняках. Растровая электронная микроскопия

Результаты растровой электронной микроскопии также выявили достаточное количество уплощенно-таблитчатых субмикроскопических зерен монацита, зачастую цериевой группы в породах данного типа (рисунок 55). Помимо Pb, Ce, La, Nd, отмечаются микровключения с весовыми содержаниями Cu, Cd, Ni, W. Судя по результатам анализов, выполненных на ICP-MS спектрометре, золото в известняках тонкодисперсное, поскольку затруднительно обнаружить его с помощью микроскопии.

Богатые золоторудные зоны приурочены к брекчированным породам и содержат в основном свободное видимое золото, но также отмечается его тонкодисперсная вкрапленность в арсенопирите и пирите.



Спектр	O	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	La	Ce	Nd	Итог
Спектр 1	46.63	5.84	9.85	5.19	1.35	1.48	7.90	1.54	6.05	10.00	4.17	100.00
Спектр 2	47.70	3.94	7.60	6.64	1.40	1.48	7.58	1.53	5.80	11.80	4.52	100.00

Рисунок 55- Субмикроскопические выделения монацита (светло-серые) в известняках Суздальского месторождения, результаты в вес. %

Прокварцованные карбонатно-терригенные брекчии наиболее распространены в восточной части месторождения и представляют морфологический тип золотиносного - кварц- карбонатного штокверка. Они характеризуются полосчатыми или просвечивающими брекчиевыми текстурами, наследующими первичное слоистое или обломочное строение пород, и содержат реликтовые фрагменты сульфидизированных углеродистых алевропелитов [21]. В кварцевой массе встречаются вкрапления гнезда и прожилки среднезернистых сульфидов и видимого самородного Au размером 10-50 мкм (рисунок 56).

Свободное самородное золото отчетливо разделяется на два главных морфологических типа: идиоморфное и неправильное, в соответствии с систематикой Н.В.Петровской (1973). Каждый из них объединяет серии морфологических видов и разновидностей, детально изученных Ю.А. Калининым с соавторами [21].

Установлено так же, что в брекчированных породах более крупные частицы золота приурочены к границе зерен арсенопирита и мышьяковистого пирита.

В окварцованных и минерализованных брекчированных породах метасоматического облика наиболее широко представлен в рудах поздней золото-полисульфидной ассоциации таблитчатый арсенопирит. Он характеризуется уплощенными изометричными кристаллами, часто ромбопирамидального облика, или их друзовидными сростками (рисунок 57). Таблитчатый арсенопирит обеднен Au, но встречаются наиболее высокие концентрации Sb (до 1.5 мас. %), Ni (до 0.5 мас. %) и Co (до 1.0 мас. %). Характерно постоянное превышение серы теоретических значений (19,7%) и понижение мышьяка (46,0%) (таблица 6). Согласно Л.Кларку [100] образование парагенезиса пирит-арсенопирит осуществляется при температурах ниже 491°C, а преобладание серы в арсенопирите характерно для более низкотемпературных условий.

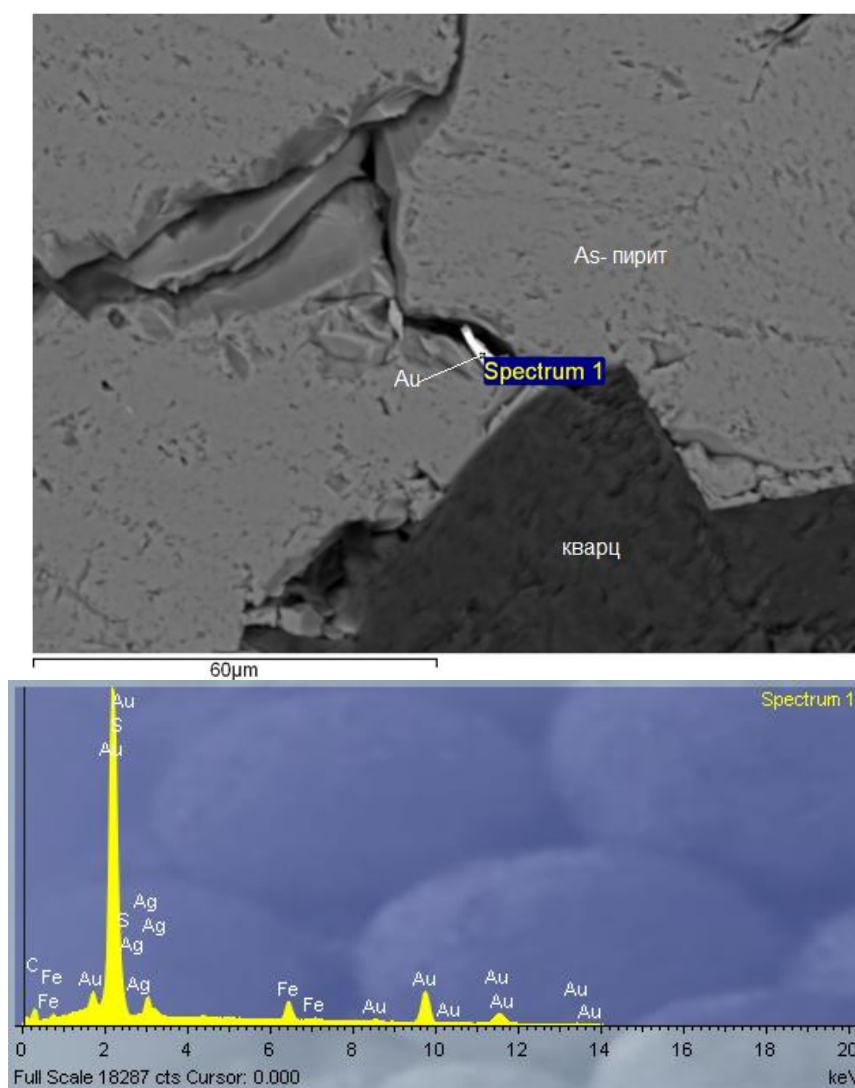


Рисунок 56 - РЭМ- изображение микронного (10μm) золота в образце прокварцованной карбонатотерригенной брекчии

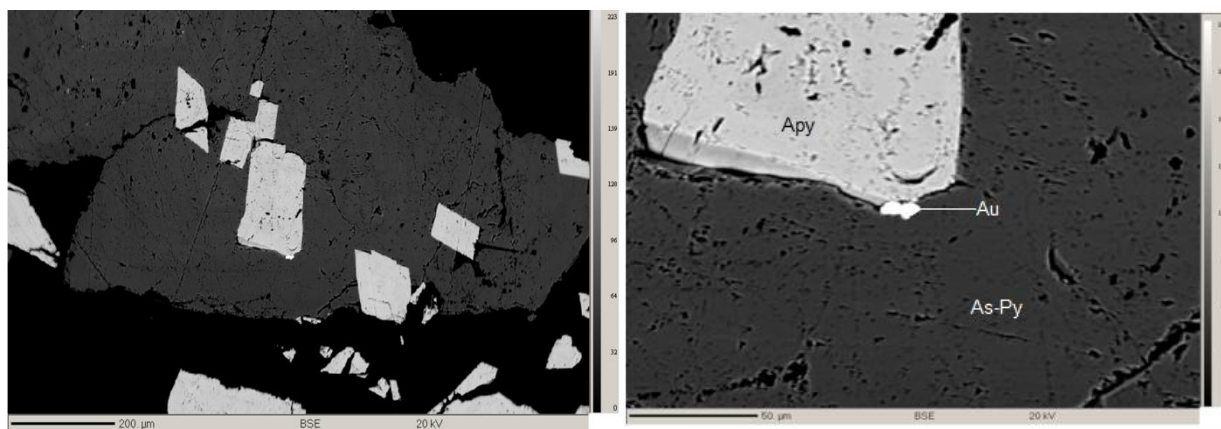


Рисунок 57 – BSE –изображение микро частицы золота на границе зерен сульфидов, по данным электронно-зондового анализа.

Таблица 6 – Химический состав золотоносных арсенопирита и пирита Суздальского месторождения, (мас.%)

Точки анализа	S	As	Fe	Ni	Cu	Zn	Ag	Sb	Au	Pb	Bi
Арсенопирит											
1	21,25	41,18	35,65	0,02	н.п.о.	0,00	0,05	0,02	0,03	0,04	0,05
2	22,43	39,79	35,94	0,00	0,01	н.п.о.	0,03	0,43	0,05	0,01	0,08
3	22,35	39,85	36,19	0,00	н.п.о.	н.п.о.	0,05	0,05	0,21	0,05	0,07
4	21,51	41,12	35,56	н.п.о.	»	0,00	0,04	0,00	0,04	0,02	0,08
5	22,26	39,68	36,15	0,00	»	н.п.о.	0,04	0,02	0,04	0,05	0,06
6	21,75	41,01	35,85	0,01	»	0,00	0,04	н.п.о.	0,02	н.п.о.	0,10
7	20,95	41,41	35,35	0,00	»	0,01	0,04	0,06	0,26	0,04	0,07
8	21,36	41,44	35,86	н.п.о.	»	0,00	0,04	0,00	0,01	0,05	0,08
9	22,76	39,48	36,17	0,01	»	0,00	0,15	0,02	0,02	0,07	0,15
Ср ед.	21,84	40,55	35,85	0,01	0,01	0,01	0,053	0,07	0,07	0,04	0,08
Пирит											
1	50,47	3,29	46,52	0,00	0,02	0,01	0,06	н.п.о.	0,03	0,06	0,14
2	50,98	2,23	46,92	0,00	н.п.о.	н.п.о.	0,05	н.п.о.	0,00	0,10	0,14
3	51,55	1,50	46,89	н.п.о.	»	0,01	0,06	н.п.о.	0,02	0,11	0,14
4	51,21	2,58	46,52	»	»	н.п.о.	0,06	0,01	0,01	0,08	0,15
5	52,21	1,20	46,82	»	»	н.п.о.	0,05	н.п.о.	0,00	0,15	0,15
6	53,01	0,12	47,02	»	»	»	0,06	»	0,01	0,10	0,14
7	52,95	0,10	47,16	»	»	»	0,05	»	0,01	0,10	0,12
8	51,53	1,90	46,69	»	»	»	0,06	»	0,01	0,12	0,14
9	51,53	1,95	47,01	»	»	»	0,06	»	0,00	0,11	0,16
10	51,88	1,18	46,96	»	»	0,01	0,05	»	0,01	0,11	0,16
Ср ед.	51,732	1,605	46,851	--	0,02	0,01	0,056	0,01	0,01	0,104	0,144
ПРИМЕЧАНИЕ - Анализы выполнены на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100, аналитик Mr John Spratt (Natural History Museum).											

В окварцованных брекчированных породах пентагондодекаэдрический пирит, имеющий более крупнокристаллическое строение, представляет вторую золотопродуктивную ассоциацию. Пирит часто содержит включения золота, арсенопирита или он интенсивно зональный по мышьяку, вплоть до образования краевых оторочек (рисунок 58). Пирит, в качестве примесей содержит, кроме мышьяка, Co, Sb, Pb, Zn.

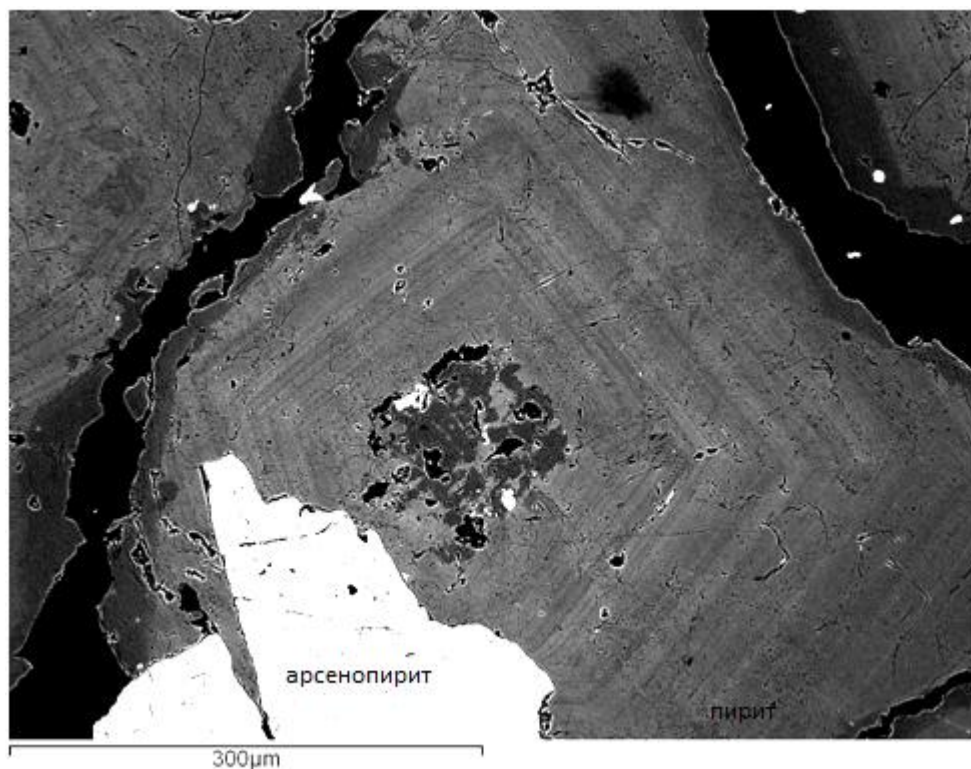
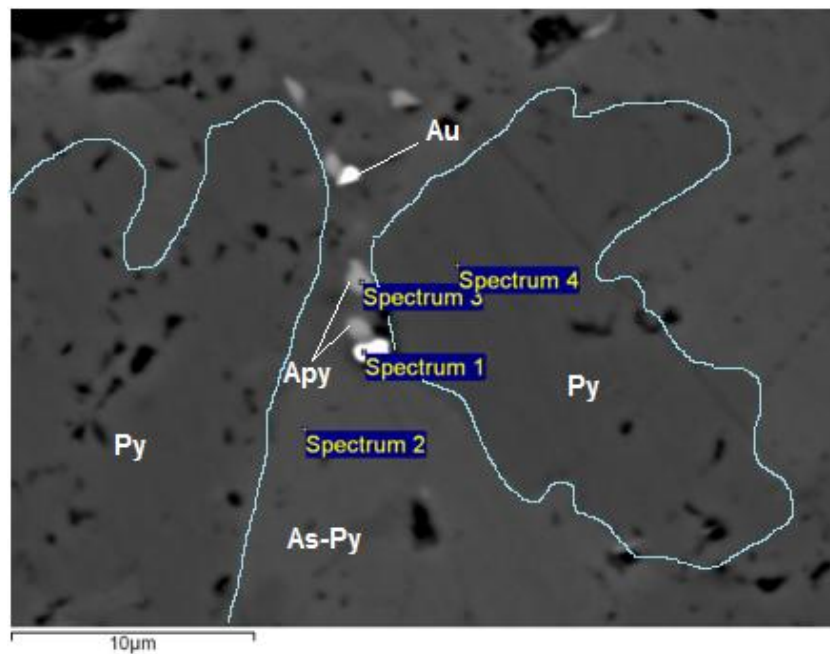


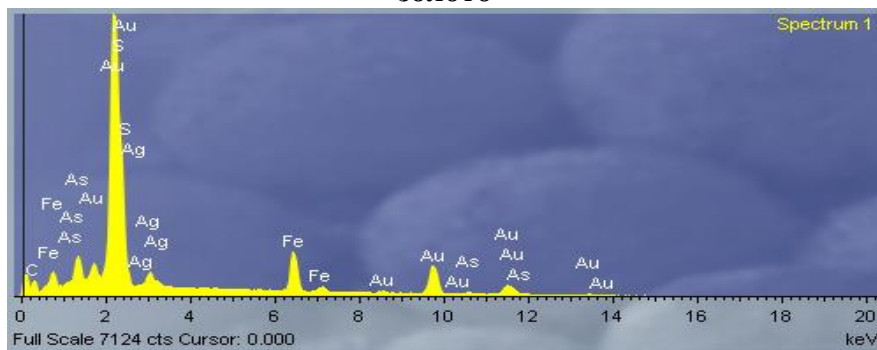
Рисунок 58 - РЭМ изображение зональности пирита

Важным моментом в изучении тонкодисперсного золота, ассоциирующего с сульфидами, является выявление и изучение в них включений рудных минералов микро-нанометровой размерности, так называемых микро-нанопарагенезисов. По результатам анализов выполненных на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO 15LS, в рудах Суздальского месторождения обнаружено две генерации пирита: пирит I и пирит II (мышьяковистый пирит). Он тесно ассоциирует с арсенопиритом, на рисунке 59 видна приуроченность золота к контакту арсенопирита и мышьяковистого пирита. Размерность золота в среднем от 0,2 до 1 μm.

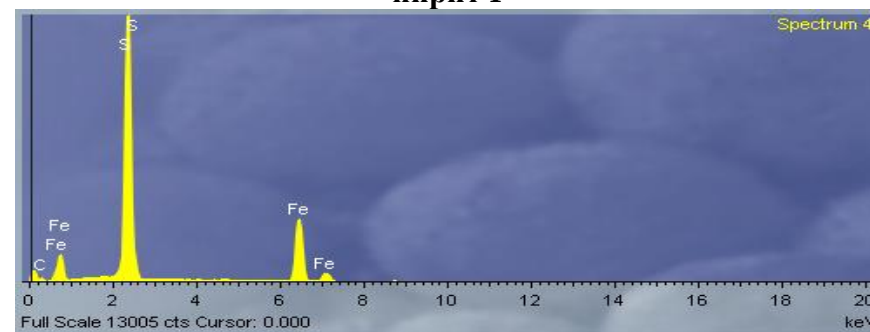
В результате выделяется одна из важнейших деталей в проблеме концентрирования нанозолота в сульфидах - это постоянное тяготение «невидимого» золота к арсенопириту и мышьяковистому пириту. В этом вопросе В.Л.Таусон с соавторами приходит к выводу о неучастии мышьяка в кристаллохимическом механизме вхождения золота в пирит, но подчеркивает сильное влияние его на содержание золота во флюидной фазе и на процессы сорбции золота, что приводит к формированию высоких концентраций нанозолота в мышьяковистых пиритах.



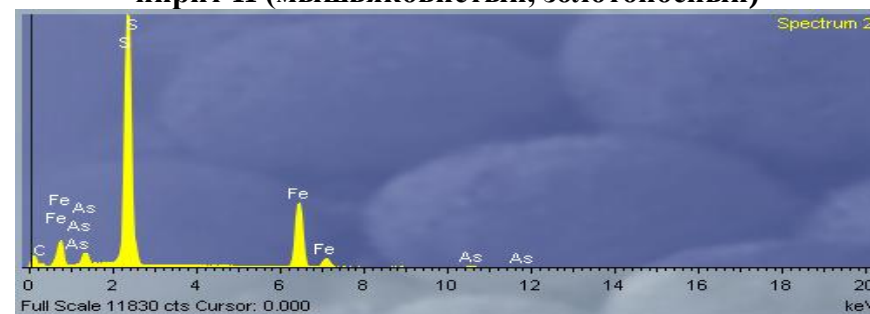
ЗОЛОТО



пирит I



пирит II (мышьяковистый, золотиносный)



арсенопирит

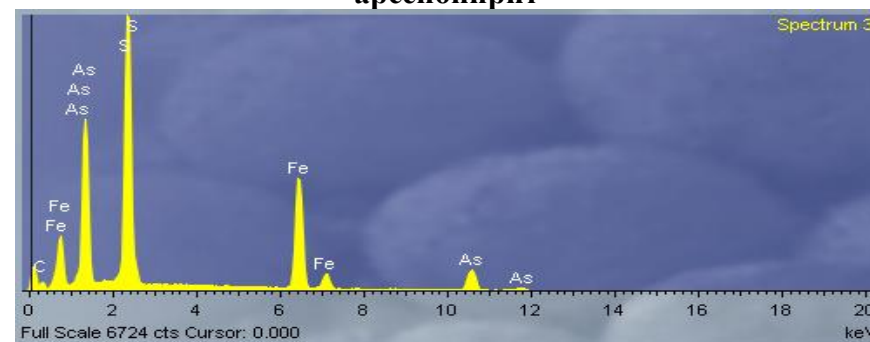


Рисунок 59 - Характер распределения тонкодисперсного золота в минерализованных брекчиях Суздальского месторождения

Постоянная корреляция золота с мышьяком (рисунок 60) объясняется тем, что первоначальной причиной концентрирования Au пиритом в процессе его образования является сорбция промежуточных соединений и комплексов, содержащих Au и его элементы-спутники, прежде всего As [67].

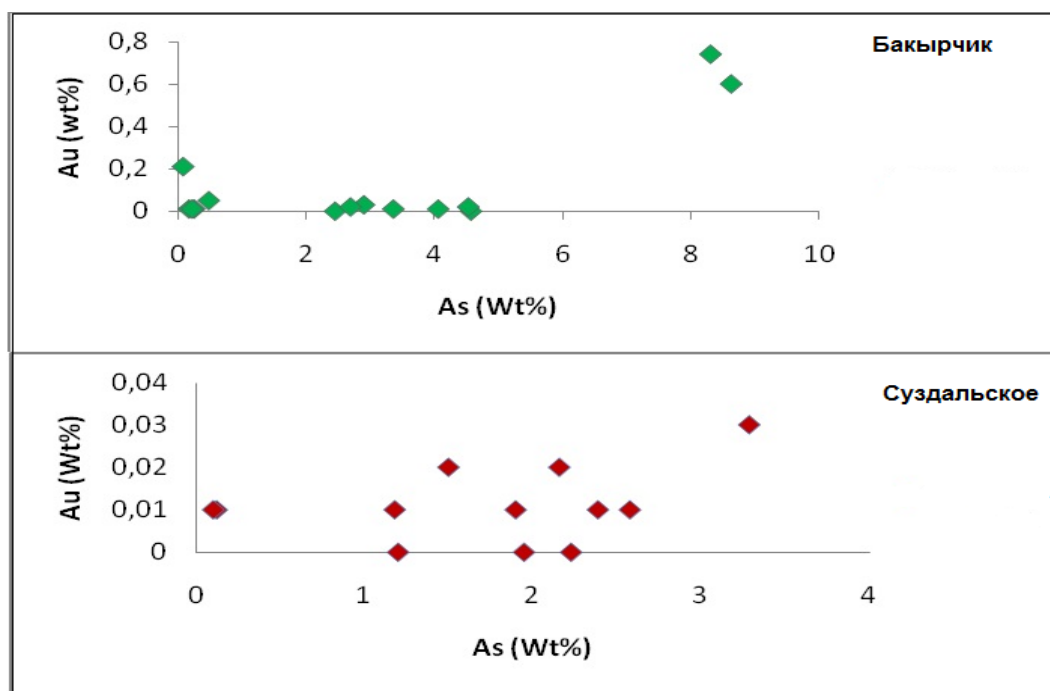


Рисунок 60 - Корреляционная зависимость Au (мас%) и As (мас%) по результатам ЕМРА анализа зерен пирита различного происхождения

Распадаясь, подобные комплексы оставляют в поверхностных слоях кристаллов микрочастицы Au^0 и возможно, более сложные метастабильные микрофазы золотосодержащих соединений. Так же на возможность существования комплексов типа $AuAsS$ указывали С.Т.Бадалов, А.С.Поваренных [106], и многие другие исследователи «невидимого» золота.

Изоморфизм As-S в пирите, судя по повышенным значениям серы в пирите, также как и в арсенопирите, проявляется в более низкотемпературных условиях и для образования мышьяковистого пирита необходим определенный комплекс условий [47]:

- 1) повышенное содержание мышьяка в растворах, что является одним из условий золотонесущих растворов вообще, причем более высокие концентрации золота характерны для более мелких зерен, например, в месторождениях Карлин [90];
- 2) возможность образования гелей, пересыщение растворов вследствие резкого падения давления и температуры в близповерхностных условиях или вследствие смешения ювенильных и вадозных вод;
- 3) колебания окислительно-восстановительного потенциала и pH, о чем свидетельствует ассоциация пирита с марказитом.

Отмечается, что когда арсенопирит находится в тесном сростании с пиритом, содержание золота в нем в 5-8 раз выше, чем в пирите. Это

подтверждает предположение об участии мышьяка в миграции и отложении золота в сульфидных месторождениях [47].

Минерализованные углеродистые алевропелиты и песчаники встречаются на месторождении повсеместно, но наиболее широко они представлены в опущенной западной части месторождения. Некоторые песчанистые или углеродистые алевропелитовые прослои избирательно обогащены пиритом, другие содержат визуально слабо различимую тонкодисперсную вкрапленность пирита и арсенопирита. Углеродисто-терригенные породы относятся к слабоизвестковым разностям (CaO 0,28–4,97 мас. %) с содержанием SiO_2 от 47,89 до 75,88 мас. %. Для них характерно преобладание K_2O (от 2,18 до 4,14 мас. %) над Na_2O (0,07–0,75 мас. %) и отмечаются повышенные концентрации TiO_2 (0,60–1,0 мас. %) и P_2O_5 (0,08–0,22 мас. %). Нередко такие минерализованные породы имеют ритмично слоистое строение с закономерным обогащением сульфидами подошвы прослоев, а кровли – углеродистым веществом. Обычно подошва пиритизированного ритма имеет резкую неровную границу с прослоем углеродистого пелита кровли нижележащего ритма.

В гидротермально измененных окварцованных алевролитах обнаружены повышенные концентрации Fe, As, Sb, Cu, Zn, Pb, Sn, Ce, Nd, P. С помощью РЭМ в этих породах выявлены микровключения минералов - антимонита, арсенопирита, бертьерита, сфалерита, халькопирита, галенита, гематита, монацита и др. (рисунки 61,62).

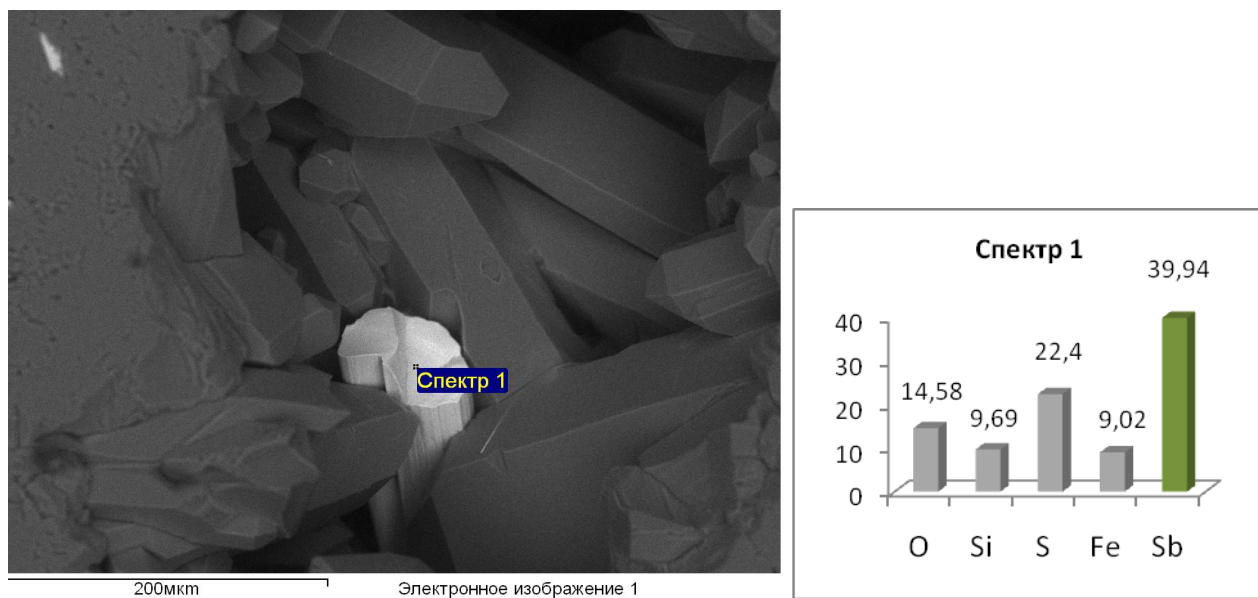


Рисунок 61 - Кристалл бертьерита в друзовой пустоте кварца, вес. %

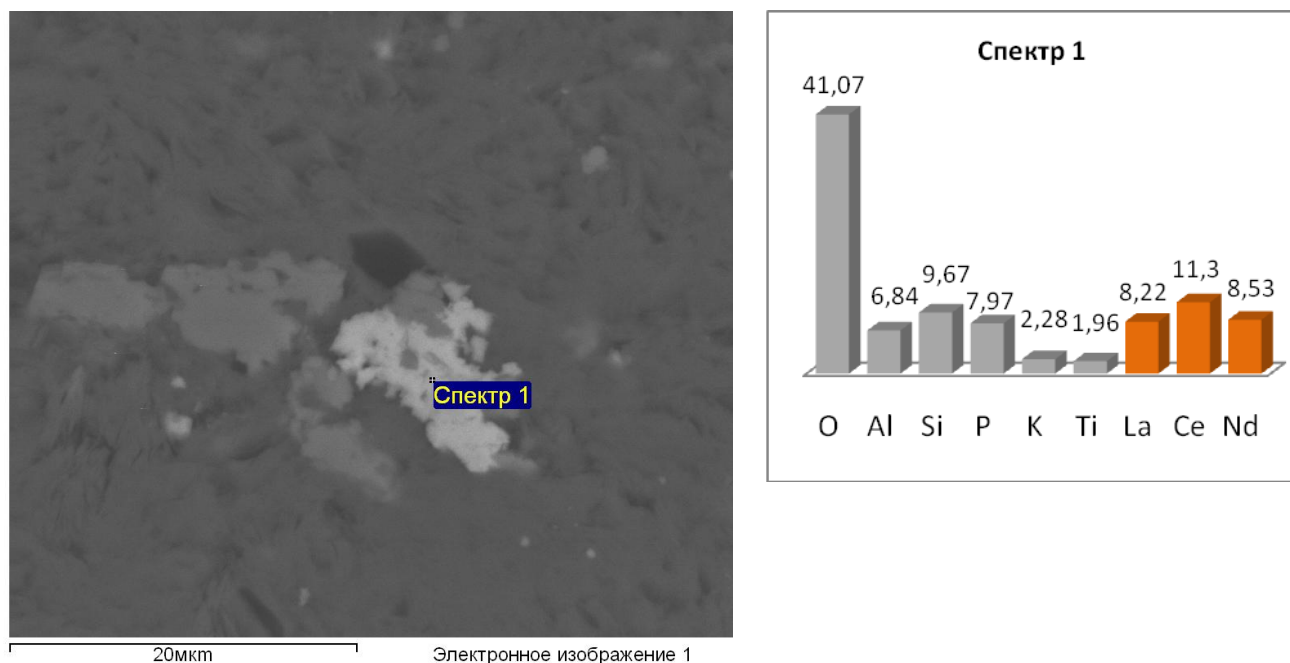


Рисунок 62 – Микрозерно монацита (Nd, La, Ce, Pr)(P, Si)O₄, вес. %

Золотосодержащие минерализованные и серицитизированные углеродисто-терригенные породы имеют наложение высокозолотоносного тонкоигольчатого арсенопирита. Отмечается избирательное обогащение арсенопиритом алеврито-песчанистых прослоев, а не углеродистых пелитов. Наложение арсенопиритовой минерализации на ранний седиментационный пирит устанавливается по обрастанию тонкоигольчатым арсенопиритом глобулярного и тонкокристаллического пирита.

Арсенопирит в серицитизированных углеродистых алевролитах и песчаниках, в рудах ранней пирит-арсенопиритовой продуктивной ассоциации представлен игольчатыми кристаллами (10–100 мкм). Отмечается некоторое обеднение Fe игольчатого арсенопирита [22].

Минерализованные углеродисто-терригенные породы с тонковкрапленным игольчатым арсенопиритом содержат Au до десятков г/т. Степень золотоносности таких пород пропорциональна насыщенности арсенопиритом. Содержание Au в мономинеральных пробах арсенопирита широко варьирует.

Одной из причин обогащения золотом тонкоигольчатого арсенопирита рассматривается высокая дефектность его структуры, которая определяется соотношением Fe, As и S по сравнению с хорошо окристаллизованными формами арсенопирита [Жмодик, 2008]. Не исключено, что неравномерное распределение золота в арсенопиритах объясняется вариацией концентраций этого элемента в рудоносных растворах и условиями отложения сульфидов из растворов, как это отмечалось ранее [Гаврилов, 1971].

Пирит обычно представлен глобулярным и тонкокристаллическим кубическим агрегатом, нередко образуя сгустковые или конкреционные скопления размером 100–400 мкм. Часто центральные части таких образований сложены глобулярным пиритом, а внешние – тонкокристаллическим кубическим агрегатом [22].

По поводу формы нахождения невидимого золота в сульфидах наиболее популярны две точки зрения: 1) Золото концентрируется в сульфидах в самородном виде, преимущественно на дефектах структуры, в межзерновом пространстве и т.д. 2) Золото осаждается совместно с сульфидами в виде неустойчивых серных и серно-мышьяковых соединений, со временем распадающихся с выделением нанозолота [47].

Во время формирования минеральных парагенезисов системы Au-Fe-As-S золото осаждалось с сульфидами Fe и As, в тонкодисперсном состоянии, образуя эмульсионные включения округлой формы, которые наблюдались в электронном микроскопе (рисунок 63). При этом тонкокристаллические, игольчатые разности арсенопирита более богаты золотом, чем крупнокристаллические индивиды в 3-15 раз, а иногда и на порядок выше.

Некрасов И.Я. [107] проанализировав экспериментальные исследования многих ученых, показывает, что формой переноса, растворенного золота в сульфидных растворах, могут быть комплексы AuS^- , $\text{Au}(\text{HS})^{2-}$ в слабокислых, нейтральных и щелочных растворах; в сильнощелочной среде доминирует $\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}^{2-}$, возможно образование нейтрального комплекса, $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})^0$.

Обобщив и проанализировав опубликованные и собственные данные по формам нахождения золота в природных сульфидах, А.Г.Миронов и др.[108] считают:

1. Мнение об изоморфизме золота в пирите ошибочно: при параметрах гидротермального рудообразования золото не входит в кристаллическую решетку этого минерала;

2. Наиболее высокие концентрации золота характерны для пирита и арсенопирита близповерхностных золоторудных месторождений. При этом в них установлена тонкодисперсная (0,1-10 мкм) форма нахождения золота.

3. В низкотемпературных условиях (25-250°C) образуется метастабильный золотосодержащий сульфид, который со временем самопроизвольно распадается на пирит и золото в тонкодисперсной форме [101].

4. В высокотемпературных гидротермальных условиях (300-500°C) золото накапливается только в периферических частях кристаллов, образуя на гранях микровключения, причем мелкие кристаллы всегда более золотоносны, чем крупные.

5. Формирование золотоносных сульфидов происходит несколькими путями: соосаждение ранних генераций сульфидов и тонкодисперсного золота (на гранях, в дефектах, через метастабильную фазу и образования микроэмульсий); переотложение (и укрупнение) раннего тонкодисперсного золота под влиянием поздних растворов или термического воздействия; адсорбция золота ранее сформировавшимися сульфидами.

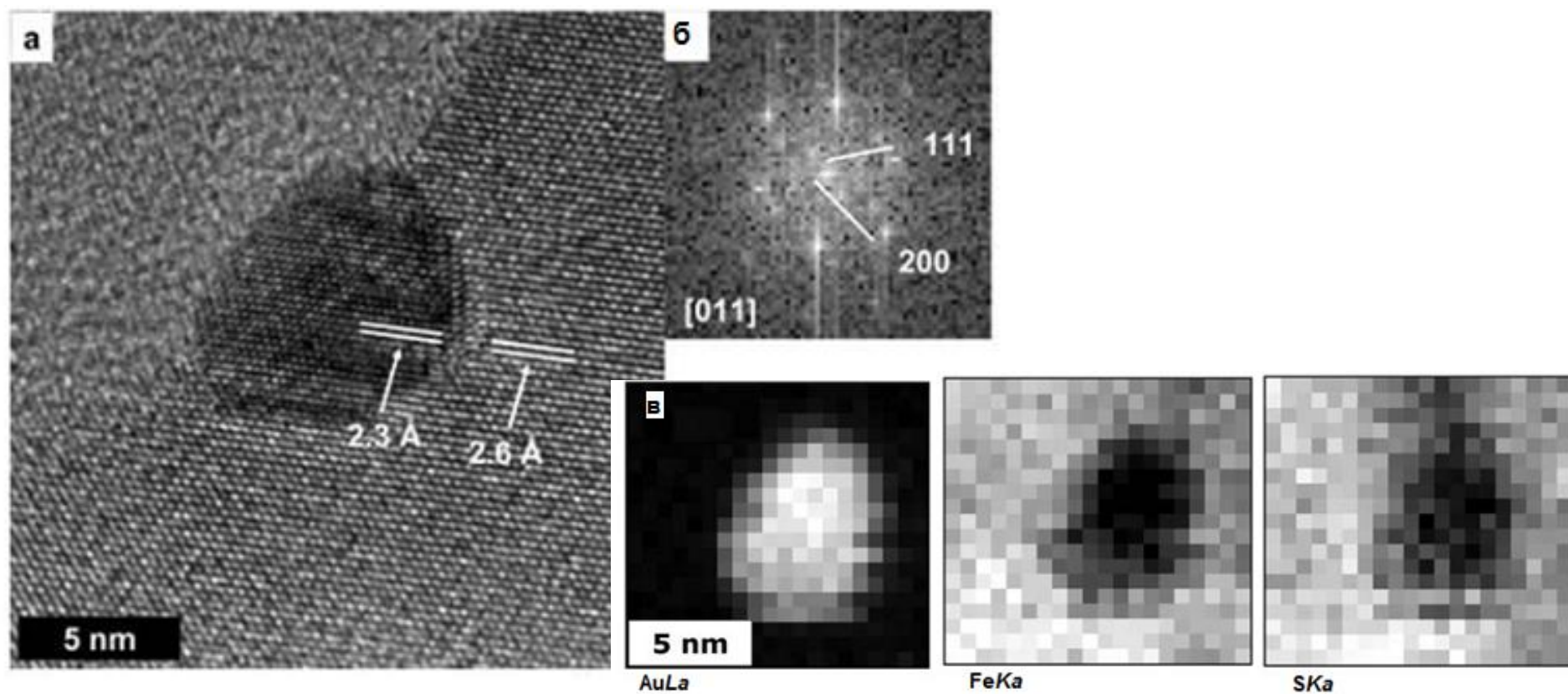


Рисунок 63 –а)ПЭМ- изображение наночастицы золота в поликристаллической матрице; б) дифракционное изображение Фурье; в) поэлементное картирование частицы золота [109]

Тонкодисперсное и видимое самородное золото на месторождении так же встречается в ассоциации и с нерудными минералами (гипс, кварц, кальцит и др.) (рисунок 64).

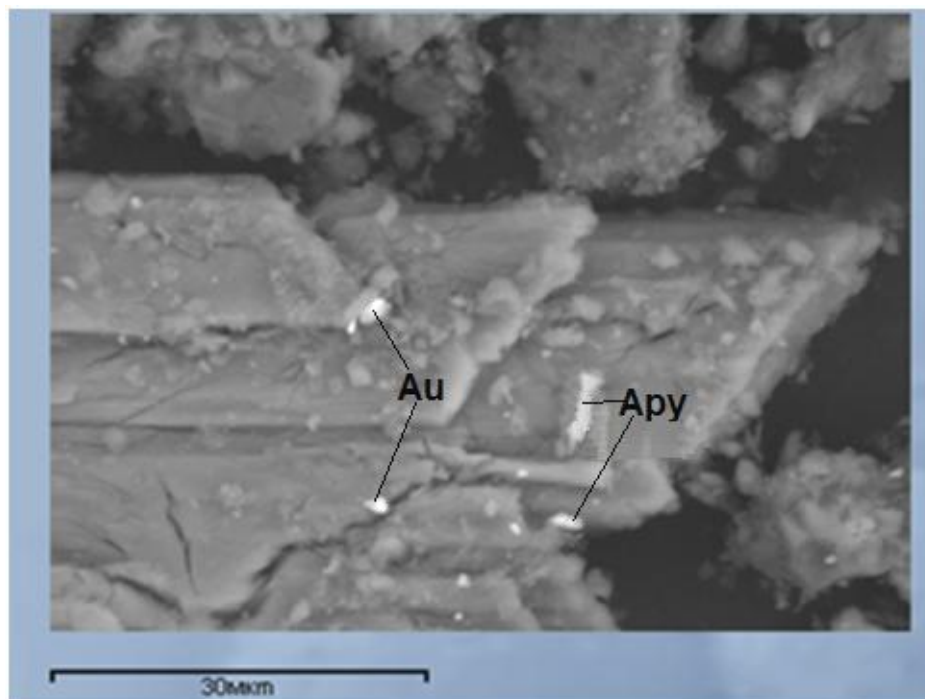


Рисунок 64 – Тонкодисперсное золото и остаточные сульфиды (арсенопирит) в гипсе

В основном Au Суздальского месторождения имеет пробность – 930–980‰, причем в пределах отдельных зерен наблюдаются вариации состава. С глубиной намечается тенденция увеличения пробности Au. На рисунке 65 показано соотношение содержания в сульфидах золота и серебра.

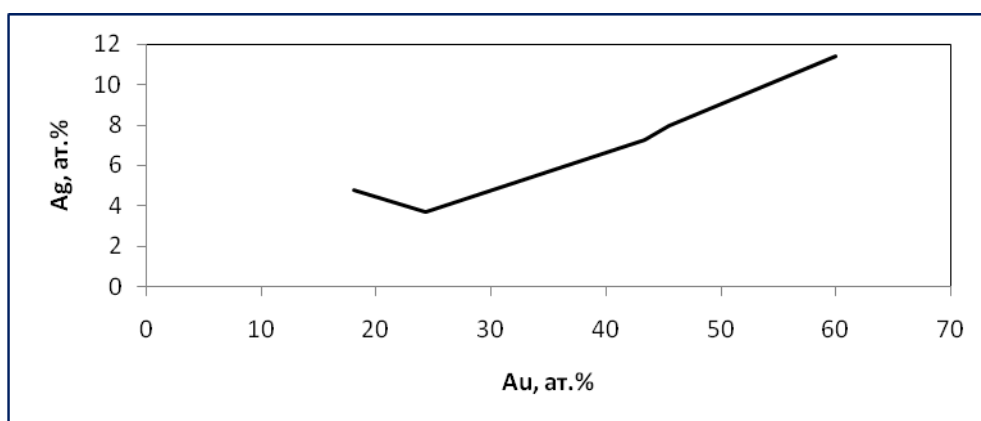


Рисунок 65 – Диаграмма Au-Ag соотношения, по данным электронно-зондового анализа (*Cameca SX100*) сульфидов Суздальского месторождения

На Суздальском месторождении фиксируются золотоносные джаспероиды, благоприятная роль вмещающей среды (повышенной карбонатности и

углеродистости) в процессах рудообразования проявляется достаточно четко. Минералами-индикаторами золотого оруденения могут служить золотосодержащий арсенопирит, пирит нескольких генераций, пирротин.

По условиям образования этот тип оруденения, а в частности Суздальское месторождение близко к месторождениям бақырчикского типа Калбы (золото-углеродисто-сульфидного). Отличия Суздальского месторождения заключаются в повышенной известковистости стратиграфического разреза (аркалыкской свиты, C_1V_{2-3}), минералогическим составом руд (появление рутила и пирротина), меньшими концентрациями и свободной формой золота, развитием кор выветривания с промышленным содержанием золота.

4.2.3 Золото-сульфидно-углеродистый (бақырчикский) тип оруденения

Характерной особенностью рудной минерализации Кызыловской рудного поля является приуроченность субмикроскопического и микроскопического золота к сульфидной пирит-арсенопиритовой ассоциации, в некоторых дайках - к герсдорфит-арсенопиритовой [32].

Вместе с тем, на глубоких горизонтах в рудах выявлено свободное золото. Роль этого золота в балансе запасов месторождений Бақырчикского рудного района пока не ясна. Однако, данные В.Н.Матвиенко и В.Л.Левина свидетельствуют о достаточно широком развитии продуктов этой ассоциации.

Проведенными в 1986-1988 гг. исследованиями В.Н.Матвиенко было установлено, что на месторождениях золото-сульфидной формации (Бақырчик и др.) преобладающими являются коллоидная и ионная фазы золота, а свободная самородная, в подавляющем большинстве случаев, представлена его тонкодисперсной разновидностью. Изучение различных типов руд Бақырчикского месторождения показало, что в ряде случаев содержание тонкодисперсного золота в препарате может достигать 100 г/т, а в целом по месторождению около 25-30 % типов руд содержат его концентрации. Максимальное количество самородной фазы золота зафиксировано на уровне 5-10 г/т в густовкрапленных и массивных пирит-арсенопиритовых рудах. Повышенные концентрации самородной фазы тонкодисперсного золота устанавливаются часто в ранних рудах пирит-арсенопиритового состава. Вместе с тем по данным пирощелочного анализа в большинстве проб из руд месторождения Бақырчик установлены высокие содержания коллоидной и ионной фазы золота, причем последняя явно преобладает [32]. Какой-либо закономерности в соотношении коллоидной и ионной форм золота в рудах пока не установлено.

Применение разработанного способа извлечения самородного золота и руд золоторудных месторождений позволило впервые выделить и детально изучить свободное самородное золото с помощью микрозондового анализатора [32]. Следует отметить, что приведенная ниже характеристика морфологических особенностей бақырчикского золота дает достаточно полную картину, поскольку оно выделено из всех разновидностей руд. Судя по полученным содержаниям свободного самородного золота в рудах месторождения

Бакырчик, оно может иметь важное промышленное значение в общем балансе, наряду с золотом, связанным с сульфидами. Необходимо отметить, что по данным рационального анализа руд месторождения, содержание свободного амальгамируемого золота достигает всего 0,14 г/т, что составляет 2,02% от общего (при среднем содержании 6,9 г/т) количества.

Особенностью самородного микрозолота является тонкогубчатое его строение (подавляющее большинство золотинок до 30-50 микрон) (рисунок 66). Наряду с сотнями мелких золотинок отмечаются десятки размером до 1-2 мм. Микроскопически свободное самородное золото Бакырчика резко отличается от золота из месторождений золото-сульфидно-кварцевой формации густым желтым цветом с красноватым оттенком. В ассоциации с золотом постоянно отмечаются хорошо образованные октаэдрические, кубические и более сложной формы кристаллы бунзенита размером 0,025-0,040 мм.

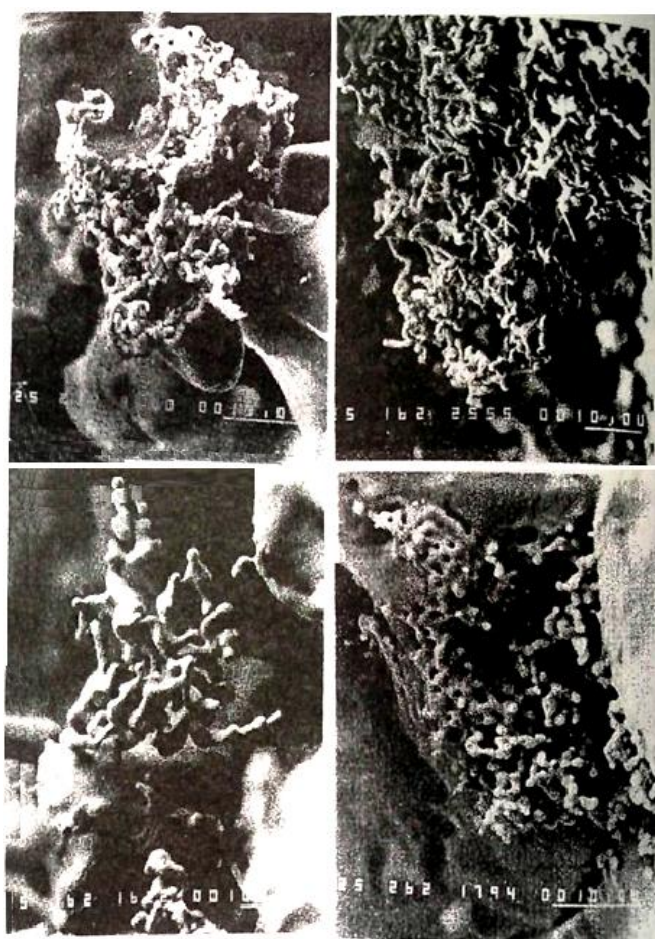


Рисунок 66- Губчатое золото Бакырчика (по материалам В.Н.Матвиенко)

При небольших (первые сотни раз) увеличениях крупные золотинок на Бакырчике представляют собой спутанно-волокнистый агрегат, состоящий из вытянутых (5-10 микрон) палочек, покрывающих сплошным «чехлом» более крупные выделения золота [32]. Практически всегда среди спутанно-волокнистого агрегата золота отмечались мелкие кристаллики бунзенита.

Более мелкие золотины состоят преимущественно из четко ограненных изометричных и вытянутых кристалликов. При детальном изучении крупных золотинок (при увеличении 1000-1500) среди спутанно-волоконистых агрегатов отмечаются «занорыши», состоящие из многочисленных мельчайших кристалликов. Размеры «занорышей» обычно не превышают 0,10 мм и соответствуют размерам кристаллически-зернистых малых золотинок, в связи с чем не исключается возможность механического выпадения их из более крупных агрегатов. Подтверждением может служить то, что составляющие кристаллики совершенно идентичны тем, которые развиты в «занорышах».

Из всего многообразия исследованных микро золотинок (Нарсеев В.А. и др., 2001) выделено три морфологических разновидности [32]:

- 1) спутанно-волоконистая (тонкогубчатая),
- 2) массивная и
- 3) кристаллически-зернистая.

Все три разновидности отмечаются вместе при преобладающем развитии той или иной. В крупных золотишках преобладает *спутанно-волоконистая* морфологическая разновидность, которая представляет сложнейшее переплетение вытянутых тончайших причудливо изогнутых или прямолинейных «палочек» толщиной 0,2-0,5 мкм. Описываемая разновидность четко отличается от тонкодисперсного золота, выделенного из сульфидов. Последнее при аналогичных увеличениях имеет глобулярное строение, без каких бы то ни было признаков образования кристаллографических форм.

Обычно, спутанно-волоконистые выделения золота не содержат заметных количеств элементов-примесей, незначительно (десятые доли %) отмечается только никель. Эта разновидность золота совершенно аналогична по форме золоту на микроводорослевых матах Витватерсранда. Отмечается, что почти всегда описанная разновидность золота «обволакивает» более массивное, выделения которого в сотни раз крупнее отдельных индивидов первого [32].

Массивное золото по объему и по весу содержит основную массу свободного самородного золота в рудах. Размеры отдельных агрегатов нередко составляют 0,05-0,1 мм и всегда состоят из сросшихся друг с другом зерен с хорошо выраженными контактами. Поверхность массивных золотинок обычно гладкая, реже бугристая.

Форма всегда причудливая, и по мнению В.А. Нарсеева, определяется конфигурацией тех микрополостей, в которых происходило осаждение золота из растворов. Подтверждением первичности свободного самородного золота на месторождении Бакырчик может служить явление обрастания гексагональных кристаллов кварца массивным золотом. В отличие от спутанно-волоконистого, массивное золото имеет более однородную пробы и повышенные концентрации элементов-примесей.

Таким образом, одним из важнейших выводов, которые получили при изучении описанных выше разновидностей золота на месторождении Бакырчик, это то, что типоморфным элементом-примесью является никель при почти полном отсутствии меди, цинка и свинца [32].

Третья - *кристаллически-зернистая разновидность* свободного золота на месторождении развита сравнительно ограниченно, в виде «занорышей» среди спутанно-волокнистого золота. Несмотря на это, кристаллы золота характеризуются удивительным разнообразием: среди них преобладают вытянутые в одном направлении шестоватые и каркасные (рисунок 67). Очень много изометричных кристаллов золота, в том числе двойников и тройников, а также сложных сочетаний различных форм кубической сингонии. Шестоватые кристаллы золота встречаются трех видов: массивные, каркасные и футляровидные.

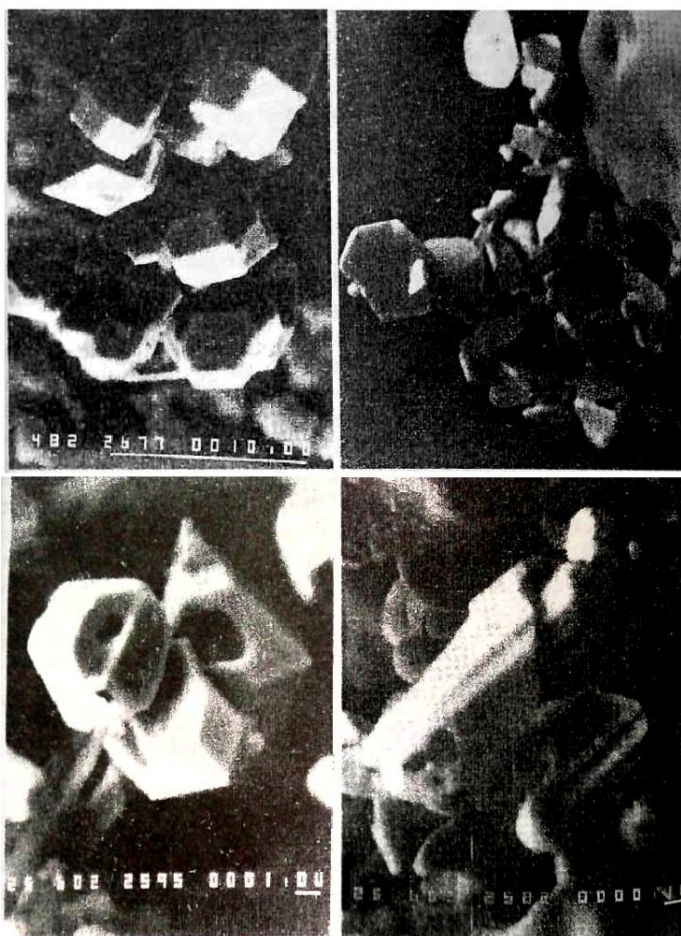


Рисунок 67 - Кристаллическое золото Бакырчика (*по материалам В.Н.Матвиенко*)

1. Массивные кристаллы представляют собой шестигранные призмы с хорошо образованными октаэдрическими вершинами. Степень удлиненности призм различная от 1:1 до 1:6-10. Поверхность граней кристаллов обычно гладкая, с четко выраженными ребрами, реже со следами «разъедания». Очень редко вершина призматических кристаллов завершается гранями куба. Сравнительно часто отмечаются призматические двойники, вершины которых завершаются кубическими гранями. Размеры отдельных кристаллов колеблются в пределах от 0,005-0,01 мм в длину при толщине 1-2 микрона до

0,015-0,02 мм в длину при толщине 5-7 микронов. Обычно призматические кристаллы образуют друзовидные выделения (подобно кварцу) с общим основанием, реже развиты в виде обособленных индивидов среди изометричных кристаллов.

2. Редко встречаются призматические каркасные кристаллы с хорошо выраженными кристаллографическими формами и частично незаполненной серенной.

3. Футляровидные шестоватые кристаллы золота отмечаются сравнительно часто. Представлены они обычно полыми внутри шестигранными призмами или их двойниками. Очень редко отмечаются призматические, шестигранные, футляровидные кристаллы, «вложенные» друг в друга. Размеры футляровидных кристаллов в длину 0,005-0,01 мм при общей толщине 4-5 микронов. Толщина стенок отдельных кристаллов не более 0,2-0,5 микронов [32].

Изометричные кристаллы на месторождении наиболее развиты из всех кристаллографических разновидностей золота. Они также как и шестоватые кристаллы бывают трех видов: массивные, каркасные (скелетные) и футляровидные.

Подавляющее большинство массивных кристаллов представлено октаэдрами, кубами, ромбододекаэдрами и многочисленными сложными формами. Октаэдрические массивные кристаллы золота представлены двумя разновидностями: с остроугольными и плоскогранными вершинами. Обычно они отмечаются в ассоциации с другими кристаллами, составляющими друзообразное заполнение зародышей. Размеры кристаллов составляют 0,002-0,005 мм. Несмотря на малый размер, они характеризуются весьма совершенными формами с четкими ребрами и гранями (это свойственно для всех кристаллов). Иногда образуются «цепочки», следующих друг за другом, сросшихся ребрами октаэдрических кристаллов. Количество золота в октаэдрических кристаллах обычно составляет 97,21-98,03%, никеля - 1-2%.

Большинство изометричных кристаллов представлено различными сочетаниями форм кубической сингонии: кубооктаэдрами, куборомбододекаэдрами, ромбододекаэдрами и кубооктаэдроромбододекаэдрами. Последняя комбинация форм отмечается среди кристаллов золота наиболее часто. Размеры отделанных кристаллов не превышают 0,01 мм, обычно составляя 0,002-0,005 мм. Среди изометричных кристаллов золота иногда отмечаются хорошо выраженные двойники, и даже тройники, образующиеся при одновременном формировании различных кубических форм золота (преимущественно октаэдров и ромбододекаэдров). Пробность двойников золота колеблется от 97,33% до 98,55%, при содержании никеля до 2%. Пробность тройников золота равна 98,18%, при содержании никеля до 1%. В редчайших случаях отмечаются очень сложные кристаллы золота, образующие двойники. Содержание в них золота - 97,58%, серебра - 1,42%, никеля - 1% [32].

Для изучения основного минералогического состава руд Бакырчикского месторождения на современном уровне были использованы методики рентгеновского фазового анализа (рентгеновский дифрактометр X'PERT PRO). Основными минералами углеродисто-золото-сульфидных руд являются кварц, преимущественно низкотемпературный, иллит с незначительной примесью боромусковита, плагиоклаз, углистое вещество, представленное в основном фуллеренами и сульфиды (пирит, арсенопирит). Все основные минеральные фазы, исходя из особенностей дифрактограмм, хорошо кристаллографически выражены (рисунок 23). Аморфные фазы практически отсутствуют.

Количество кварца в различных пробах колеблется незначительно и составляет около 20-30%. Содержание других минералов изменяются более. Особенно это характерно для углистого вещества, содержание которого может колебаться от 10 до 50% и более. Также варьирует и содержание слоистых силикатов, но с углистым веществом у них отрицательная корреляция, т.е. чем выше содержание силикатов, тем ниже содержание углерода. При этом в последнем случае количество сульфидов выше.

По данным масс-спектрометрического анализа с индуктивно-связанной плазмой, установлены определенные закономерности содержаний золота и других металлов в зависимости от концентрации углистого вещества и слоистых силикатов. Так в рудах и породах, в которых содержания углеродистого вещества более высокое, присутствие золота уменьшается. Максимальное содержание золота, по имеющимся данным, отмечается при концентрации углерода от 4% до 15%.

Такие же закономерности наблюдаются в отношении других металлов, при выявлении ультрадисперсных минеральных фазы в изученных пробах. В первую очередь необходимо отметить такие халькофильные металлы, как мышьяк, свинец, медь, цинк, сурьма. Основная разница между ними в том, что одни (свинец, медь) предпочтительно накапливаются в убогих забалансовых золотосодержащих рудах (таблица 7), а остальные более тесно коррелируют с золотом [62].

В то же время сидерофильные металлы, такие как хром, кобальт, никель, предпочтительнее накапливаются в шунгитсодержащих породах.

Исследования на растровом электронном микроскопе показали, что в золотосодержащих рудах, наряду с основными рудообразующими минералами, пиритом и арсенопиритом, содержатся минеральные фазы всех вышеназванных металлов.

Рудные минералы преимущественно локализируются в углерод-слюдисто-карбонат-кварцевом агрегате, который довольно часто рассечен карбонат - кварцевыми прожилками. В последних крайне редко наблюдается сульфидная минерализация, что позволяет отнести их к пострудной стадии рудогенеза, так как они рассекают углерод-слюдисто-карбонат-кварцевый агрегат с сульфидной минерализацией.

Таблица 7– Средний химический состав пород и руд месторождения Бакырчик, г/т

Тип пробы	вкрапленные руды	карбонат-кварцевые брекчии прожилково вкрапленной минерализацией	бедные с глубоких горизонтов	шунгитсодержащие породы
Co	2,54	7,86	0,78	2,79
Ni	14,24	51,50	6,59	24,20
Cu	45,42	449,6	112,20	17,59
Zn	185,40	130,8	88,20	39,70
As	10340	6934	990,9	49,91
Se	6,79	0,57	5,51	4,87
Mo	0,27	7,92	0,33	0,15
Pd	1,56	0,43	0,62	1,61
Ag	58,00	0,399	0,407	0,275
Sn	3,18	5,51	5,55	2,28
Sb	94,23	83,90	43,33	6,52
Ba	189,8	74,70	484,7	177,4
W	1,54	0,34	0,42	1,13
Pt	0,0175	0,10	0,0032	0,0111
Au	1,507	0,84	0,3402	0,0292
Pb	24,23	220,4	240,4	3,06
ПРИМЕЧАНИЕ- Анализы выполнены на ICP-MS спектрометре Agilent 7500сх, аналитик С.Н.Полежаев.				

Наиболее крупные индивиды из рудных минералов характерны для пирита. Они достигают размера несколько сот микрон, изредка доходя до 1 мм, однако установлены и многочисленные ультрадисперсные его фазы. Арсенопирит, близок к нему, но, тем не менее, в общей массе характеризуется более мелкими размерами, образуя отдельные удлиненно-ромбопризматические индивиды, локализующиеся как в углерод-слюдисто-кварцевом агрегате, так и в пирите. В последнем случае он довольно часто ассоциирует с ксеноморфными образованиями антимонита [62].

В арсенопирите довольно часто отмечаются изометрические включения ильменита размером от 1 до 10 микрон, тесно ассоциирующие с просечками фуксита, развивающегося в арсенопирите и ильмените. Толщина таких просечек, как правило, не превышает первые микроны, при длине в несколько десятков микрон. Но довольно часто отмечаются наноразмерные образования до 500 нм в длину при ширине 100 нм.

Весьма распространенными в данных рудах является антимонит, галенит, сфалерит, халькопирит, блеклые руды, а также многочисленные сульфиды и окислы свинца, цинка, меди, молибдена, олова, вольфрама и тантала. Как правило, они образуют ультрадисперсные минеральные фазы и довольно широко распространены в рудах месторождений. Наиболее широко они развиты в шунгитсодержащих породах, которые образуют залежи в пределах

рудных тел и по их периферии и флангах Кызыловской зоны. Такая рудная минерализация преимущественно приурочена к серицитовым скоплениям и прожилкам, развивающимся среди индивидов кварца. В этой же ассоциации развиваются углеродистые образования[62].

Углеродистое вещество представлено в виде мелких в несколько десятков микрон изометрических амёбовидных стяжений, локализующихся в серицит-кварцевом агрегате.

В шунгитсодержащих породах довольно часто отмечаются скопления октаэдрических кристаллов пирита. Они наблюдаются в серицит-кварцевом агрегате, как в рассеянном виде, так и в виде шаровидных стяжений в ассоциации с углеродистыми образованиями (рисунок 68 а). Подобная морфология позволяет предположить о происходящих процессах коагуляции микронных октаэдрических кристаллов пирита в глобулярные образования с последующей их перекристаллизацией и укрупнением в присутствии углерода. Такие глобулярные образования пирита, но уже как единый индивид, а не агрегат октаэдрических кристаллов, довольно часто отмечаются в золото-углерод-сульфидных рудах (рисунок 68 б). Октаэдрические кристаллы пирита наряду с пентагон-додекаэдрическими свидетельствуют об их золотоносности и верхних уровнях золоторудных тел, а, следовательно, и о начальных стадиях процессов оруденения. В ходе перекристаллизации формируются вначале изометрические глобулярные образования, а затем пентагон-додекаэдрические кристаллы, характерные для центральных частей рудных тел, а, следовательно, и наиболее продуктивных средних стадий золотого рудогенеза[62].

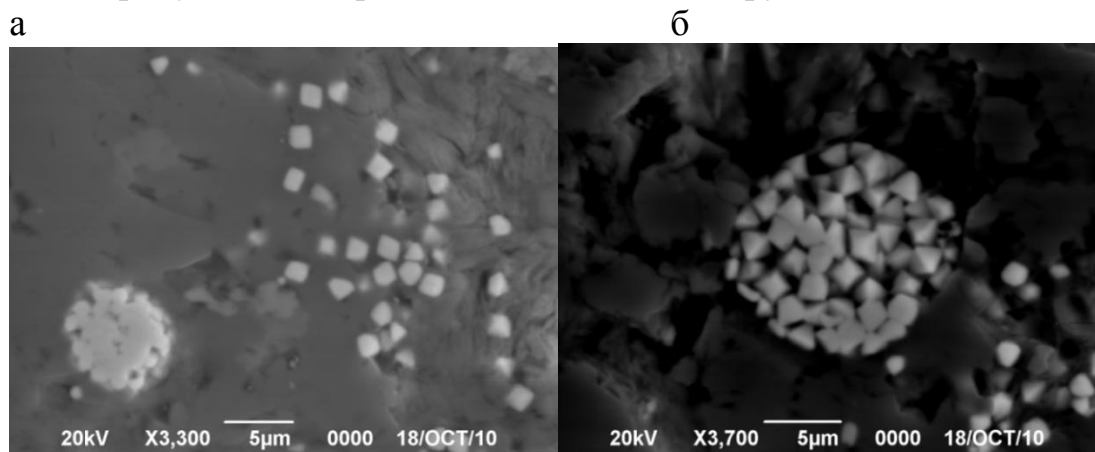


Рисунок 68 – Коагуляция октаэдрических кристаллов пирита в глобулярные образования. Растровая электронная микроскопия

Золото отмечается в виде изометрических и удлиненных зерен в пирите, тесно ассоциирующем с арсенопиритом. При этом наиболее крупные его индивиды достигают размера 2-3 микрона (рисунок 69). Золото в сульфидах является достаточно высокопробным, характер распределения золота и серебра в пирите определен с помощью картирования и показан на рисунке 70.

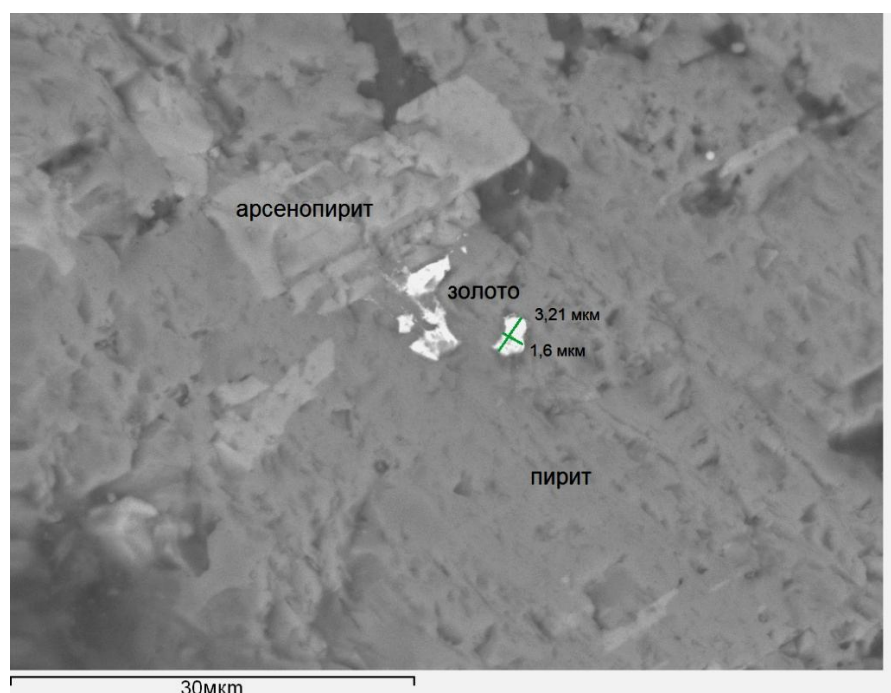


Рисунок 69- РЭМ- изображение золота (белое) в мышьяковистом пирите (серое) месторождения Бакырчик (проба Л-71), вес. %

Большая же часть индивидов золота имеют размер менее микрона. При этом они локализуются как в пирите, так и в серицит-кварцевом агрегате (рисунок 71). По Л.Г. Марченко, часть золота Бакырчика концентрируется так же в углеродистом веществе. Электронно-микроскопическими методами в шунгите обнаружены тончайшие выделения самородного золота. В битумоидах спиртобензольной фракции благородный металл связан с карбонильными и карбоксильными углеводородами. Предполагается наличие золотосодержащих металлоорганических образований. Содержание золота в углеродистых соединениях может достигать 10-30% от его общего количества в руде [104].

Невидимая форма золота во вкрапленных сульфидных рудах связана с мелкокристаллическим арсенопиритом и тонкозернистым пиритом. Наночастицы золота размерностью от 100 до 5 nm располагаются преимущественно в арсенопирите (рисунок 72), в меньшей степени в мышьяковистом пирите. Эта закономерность подтверждается и другими исследователями [36, 109] Необходимо отметить, что золото всех разновидностей довольно редко встречается и отмечается в виде единичных вкраплений в вышеперечисленных минералах.

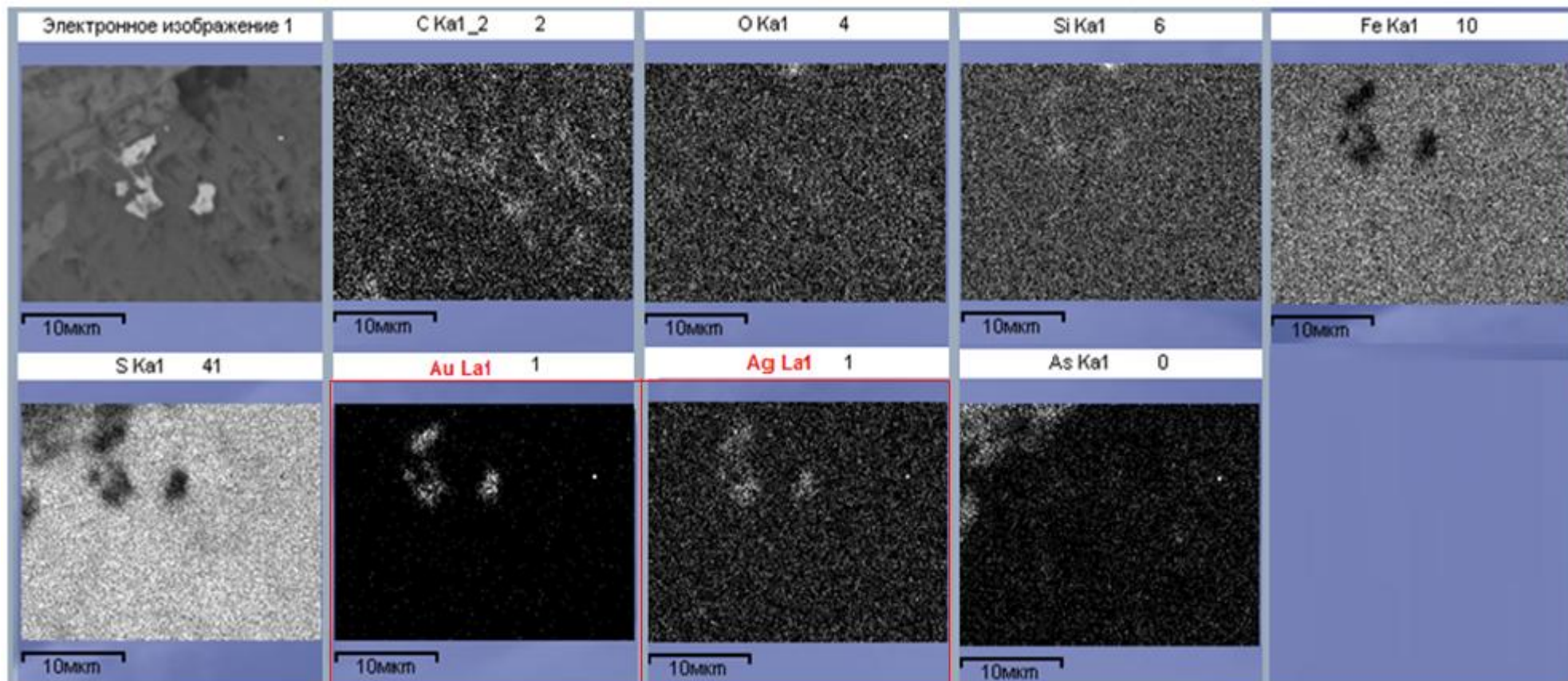
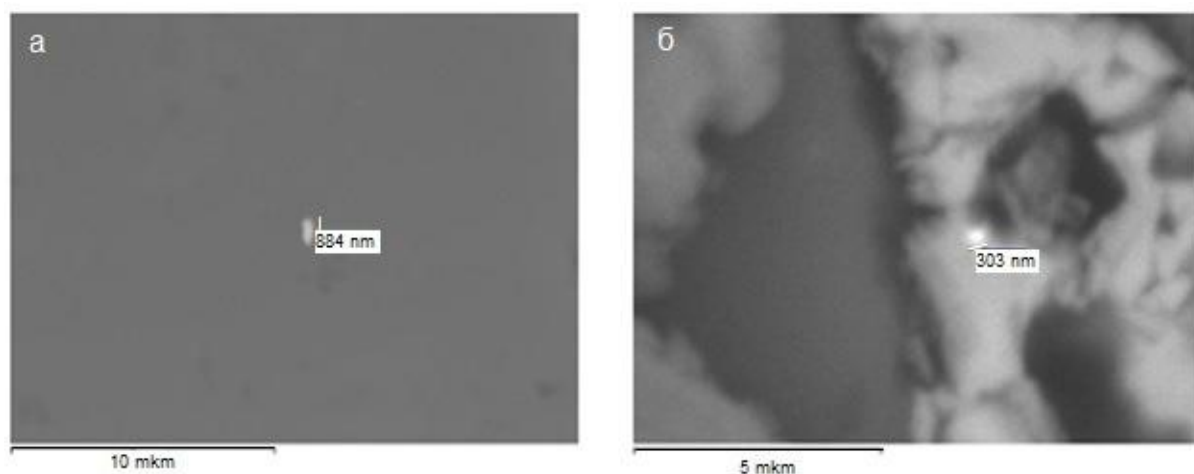


Рисунок 70 - Особенности парагенезиса ультрадисперсных фаз золота и серебра в пирите, ассоциирующем с арсенопиритом



а- в кварце, б- в пирите

Рисунок 71 - РЭМ изображение наноиндивидов золота (белое)

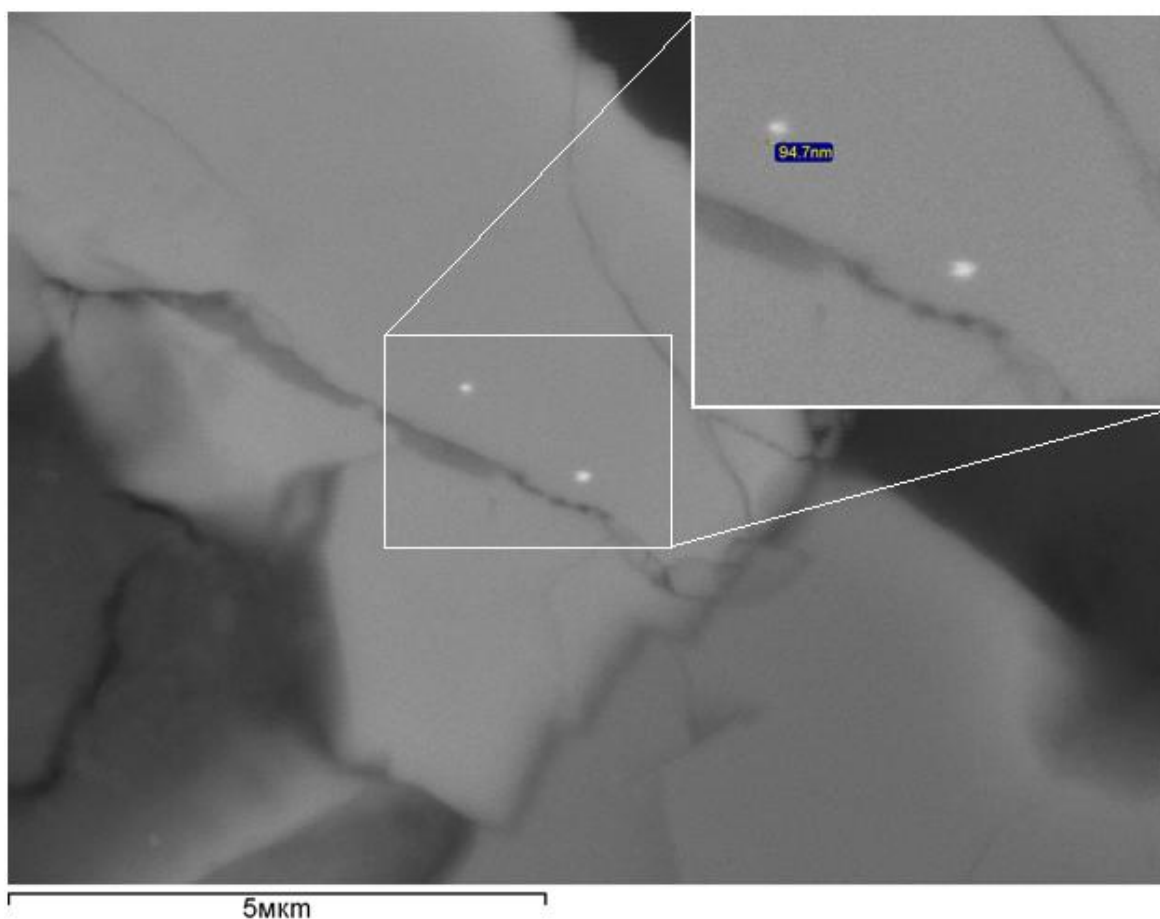


Рисунок 72 – Наноиндивиды золота (белое) в арсенопирите (серое)

В крайне незначительных количествах в данных рудах были установлены минералы редких и редкоземельных элементов, к которым следует отнести тантало-ниобаты, циркон, монацит, ксенотим и ряд др. Все они образуют ультрадисперсные минеральные фазы и установлены в крайне незначительном количестве.

С целью выявления форм нахождения тонкодисперсного золота и характера его локализации, в арсенопирите и пирите, а также особенностей их состава и строения, методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии были изучены мономинеральные фракции этих минералов.

Для золотоносного арсенопирита наиболее характерен тонкоигольчатый и удлиненнопризматический облик кристаллов (рисунок 73). Золотоносные пириты имеют пентагондодекаэдрический габитус, который сменяется в слабо золотоносных разностях пентагондодекаэдрами с развитием граней куба, меньше всего золота в кубической форме [104].

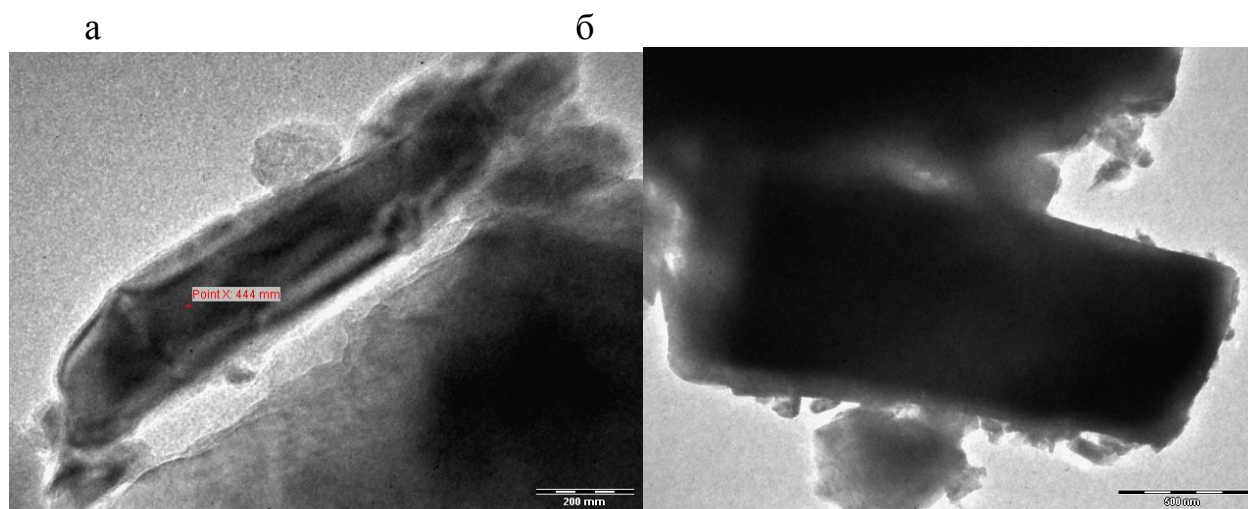


Рисунок 73 – ПЭМ изображение а) игольчатого и б) удлиненнопризматического арсенопирита

Для того, чтобы выяснить возможности образования нанокластеров золота в решетке арсенопирита, связанных с дефектной подсистемой кристалла, были исследованы дефекты, характерные для арсенопирита (Гавриленко и др., 2013).

Арсенопирит относится к подгруппе минералов, основой которой является пирит FeS_2 [110,111]. Соединение FeS_2 имеет две структурные модификации: пирит и марказит. Пирит имеет кубическую структуру, марказит – ромбическую. Различие решеток пирита и марказита, в которые кристаллизуется соединение FeS_2 , связано с пространственным расположением ионов серы. Сера имеет сильную ковалентную связь и в решетке объединена в пары – анионные группы $[\text{S}_2]^{2-}$ [112]. В пирите атомы Fe образуют гранецентрированную кубическую структуру, а пары S_2 расположены в середине ребер и в центре куба. В решетке арсенопирита ионы Fe располагаются в вершинах и в центре элементарной ячейки, а анионные группы S и As находятся в серединах вертикальных ребер и в центрах горизонтальных граней ячейки (рисунок 74). Такая атомная конфигурация приводит к вытянутости элементарной ячейки вдоль диагонали куба и переходу ее в ромбическую структуру. Арсенопирит содержит равное количество серы и

мышьяка. Установлено, что в решетке арсенопирита мышьяк заменяет серу. Таким образом, решетку арсенопирита можно получить из марказита, если в каждой анионной группе S_2 заменить один атом серы на мышьяк. При этом решетка становится моноклинной с параметрами элементарной ячейки, приведенными в таблице 8.

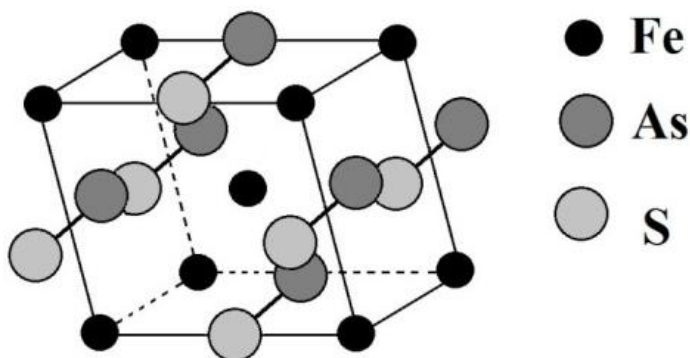


Рисунок 74 - Элементарная ячейка арсенопирита

В таблице приведены параметры решетки a , b и c вдоль осей x , y , z и угол β между осями y и z [113]. Углы α и γ равны 90° . Арсенопирит имеет химическую формулу $FeAsS$. При данном стехиометрическом составе содержание элементов равно (вес.%): Fe – 34,3%, As – 46,0%, S – 19,7%.

Таблица 8 - Параметры элементарной ячейки арсенопирита

Параметры решетки	Экспериментальные значения	Табличные значения [83]
a	Не определен	0,574 нм
b	0,544 нм	0,568 нм
c	0,556 нм	0,579 нм
β	113°	$112,17^\circ$

На рисунке 75 показана типичная структура зерна арсенопирита. Видно, что кристаллографические плоскости образуют совершенный кристалл без присутствия каких либо дефектов. Совершенная решетка составляет основной объем кристаллов арсенопирита, что является характерным для кристаллов с сильной ковалентной связью. Представляет интерес проведение прямых измерений характеристик кристаллической решетки арсенопирита. Известно, что параметры решетки чувствительны к отклонению состава от стехиометрии [116].

На рисунке 76 показан фрагмент кристалла арсенопирита с фокусировкой изображения в режиме высокого разрешения, позволяющего получить хорошо различимую атомную структуру. Атомы на электронномикроскопическом

изображении имеют светлый контраст. На врезке показан увеличенный фрагмент структуры и отмечена элементарная ячейка с прорисованными атомами. Были проведены прямые измерения межатомных расстояний и установлены параметры ячейки арсенопирита. Данные по экспериментальным значениям параметров решетки приведены в таблице 8.

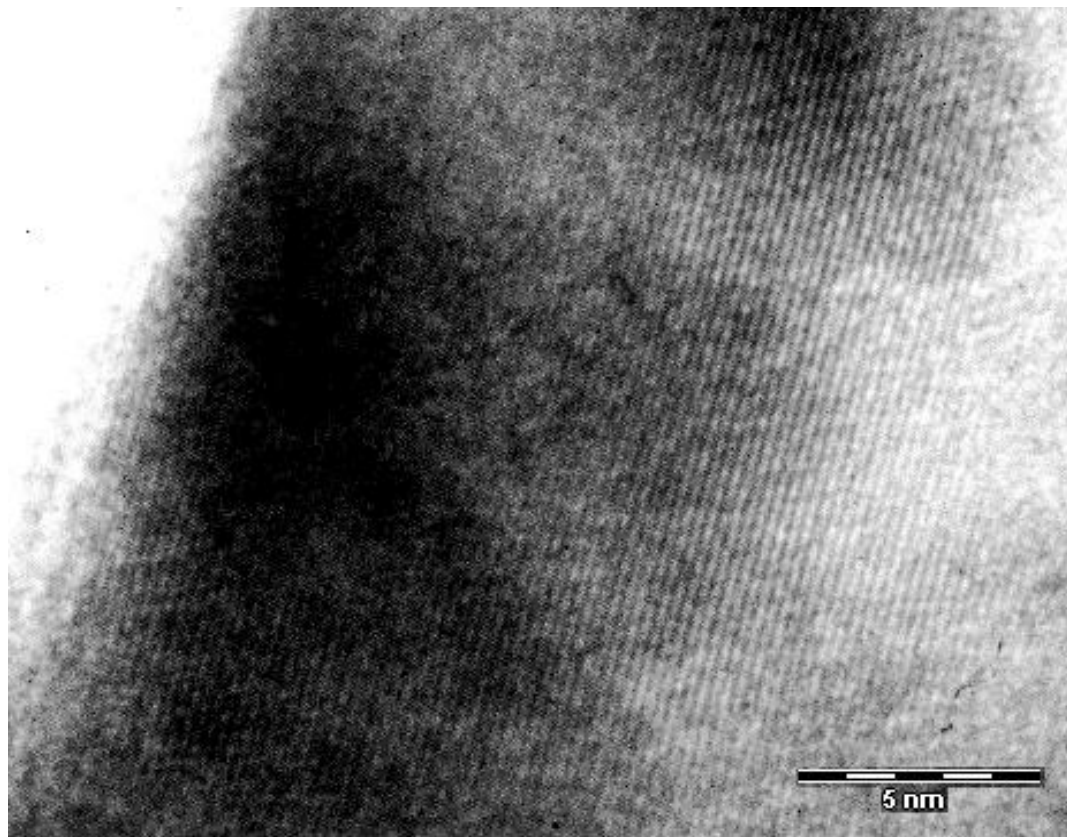


Рисунок 75 – ПЭМ- изображение арсенопирита. Видна система кристаллографических плоскостей

Как видно из таблицы, измеренный угол между кристаллографическими направлениями $\beta=113^\circ$, хорошо согласуется с табличным значением. Параметры решетки, найденные экспериментально, имеют значения более низкие по сравнению с табличными. Это может быть связано с точностью определения масштаба электронномикроскопического изображения. Более надежным является сравнение относительных значений. Отношение параметров решетки c/b для табличных величин равно (1)

$$\frac{c}{b} = 1,019 \quad \dots\dots\dots(1)$$

Измеряя по микрофотографии (рисунок 76) те же межатомные расстояния находим, что отношение равно

$$\frac{c}{b} = 1,011 \quad \dots\dots\dots(2)$$

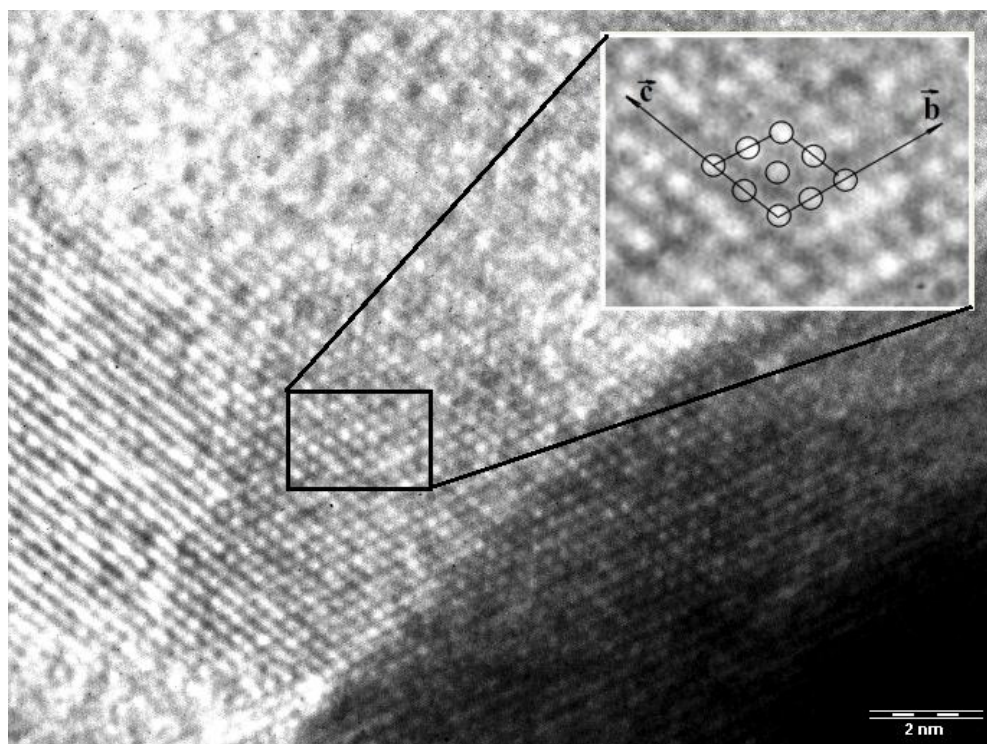


Рисунок 76 - Атомная структура арсенопирита. На врезке показана элементарная ячейка

Сравнение табличных и измеренных значений параметров решетки арсенопирита показывает их небольшое расхождение. Решетка является моноклинной практически с тем же значением угла β , однако параметры решетки имеют меньшее значение. Кроме того, их отношение ближе к единице по сравнению с решеткой стехиометрического состава. Эти отклонения по-видимому связаны с присутствием в решетке примесей, характерных для данного месторождения.

На рисунке 77 показана электронограмма от исследуемого кристалла. Электронограмма содержит точечные рефлексy, что подтверждает монокристаллическое строение арсенопирита. Исследование в темном поле (в рефлексе отмеченном на электронограмме) показало присутствие напряженного состояния кристалла. Всю площадь изображения кристалла пересекают экстинкционные контуры. Светлые участки темнопольного изображения соответствуют точной брегговской ориентации, темные показывают, что кристалл изогнут или сжат и условия дифракции для данного рефлекса отсутствуют. По расположению и форме экстинкционных контуров возможно определить особенности нагруженного состояния кристалла [114]. Экстинкционные контуры имеют характер непрерывных и плавно изогнутых линий (рисунок 77). Это означает упругий изгиб кристалла. Скачкообразные изменения локальной ориентировки кристалла приводят к соответствующим всплескам на изображении контура. Напряженное состояние кристаллов арсенопирита может свидетельствовать о присутствии химических неоднородностей либо дефектов[116].

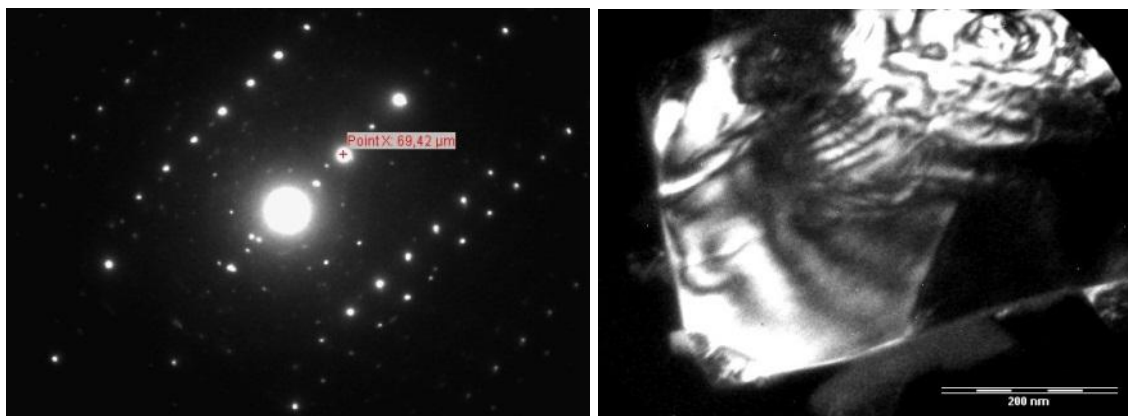


Рисунок 77- Электронограмма и темнопольное изображение. Рефлекс, формирующий темнопольное изображение, отмечен на электронограмме

На рисунке 78 показана область сопряжения двух кристаллов, отмеченных как зерно 1 и зерно 2. Угол разориентации зерен составляет 18° , что позволяет отнести данную границу к малоугловой границе зерен. Атомная структура границы зерен соответствует границе наклона. Граница зерен не является плоской, она имеет сложное пространственное расположение.

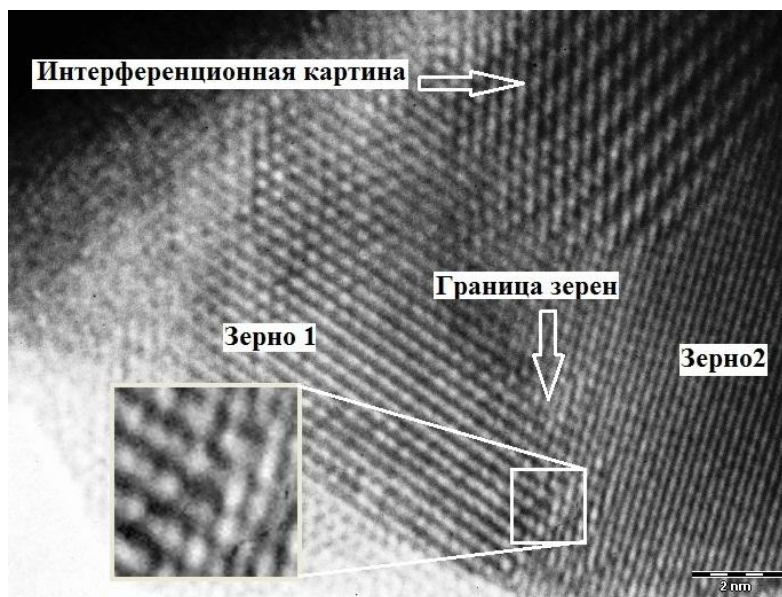


Рисунок 78 - Граница зерен

В верхнем правом углу микрофотографии видна интерференционная картина, возникающая при наложении двух кристаллов. Интерференционная картина возникает при наложении двух периодических структур, либо развернутых друг относительно друга, либо с различающимся значением периода. Интерференционные полосы ориентированы под некоторым углом к атомным плоскостям, что свидетельствует о различии межплоскостных расстояний сопрягающихся кристаллов. По расстоянию между

интерференционными полосами был вычислен угол разворота по формуле (3) [115]:

$$H = \frac{h^2}{\sqrt{2h^2 - 2h^2 \cos \varphi}}, \dots\dots\dots(3)$$

где H - расстояние между полосами, h - межплоскостное расстояние, φ - угол разориентации частей кристалла.

Расчеты дали следующее значение угла разориентации φ=29°. Таким образом, в кристалле присутствует граница зерен общего типа с разориентацией, имеющей компоненты кручения и наклона.

Интересной особенностью арсенопирита является присутствие зерен нанометрового размера. На рисунке 79 в качестве примера показаны нанокристаллы, имеющие размеры 25 нм и 15 нм. Существует достаточно большое количество наблюдений в минералогии, которые говорят о широком распространении нанокристаллов как компонента минералов [47, 55]. Природа их образования в настоящее время интенсивно изучается. Присутствие столь малых зерен в кристаллической структуре является термодинамически невыгодным. В течение длительного времени существования горных пород процессы диффузии должны привести к перекристаллизации структуры и поглощению мелких зерен более крупными. С другой стороны нанокристаллическое состояние может быть стабилизировано присутствием примесей по границам зерен, в том числе в случае арсенопирита такой примесью и является золото.

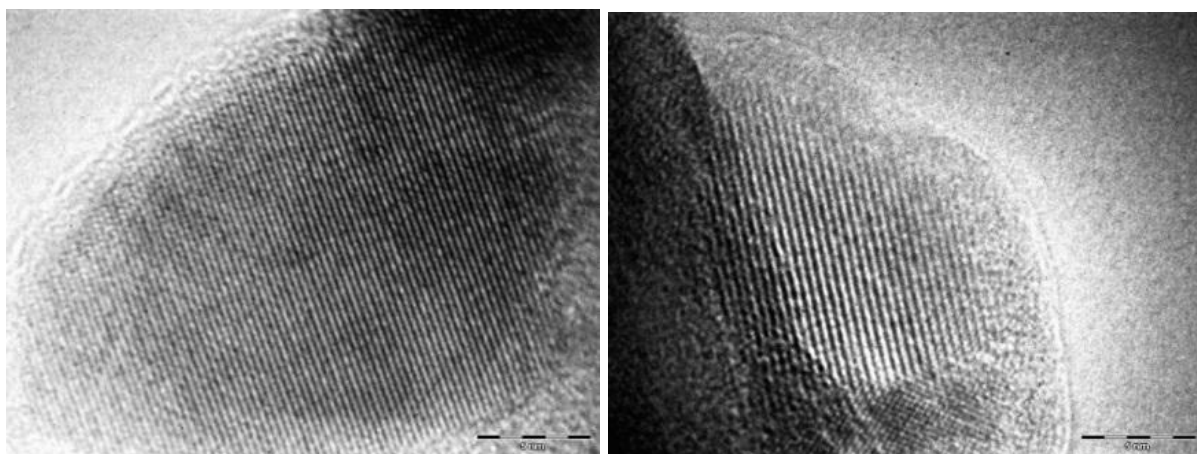


Рисунок 79 - Нанокристаллические зерна

Нанокристаллические зерна редко присутствуют индивидуально, они чаще всего образуют области. На рисунке 80 показана такая область, состоящая из большого количества нанокристаллов. Видно, что разориентация нанозерен хаотическая, отсутствует какое либо выделенное направление, что свидетельствует о независимой кристаллизации каждого зерна. Нанокристаллы имеют размеры от 10 нм и более [116].

Кроме того, важной особенностью является нахождение нанозолота в мышьяковистом пирите. Содержание As в зернах пирита составляет от 4 до 1,5% (рисунок 81).

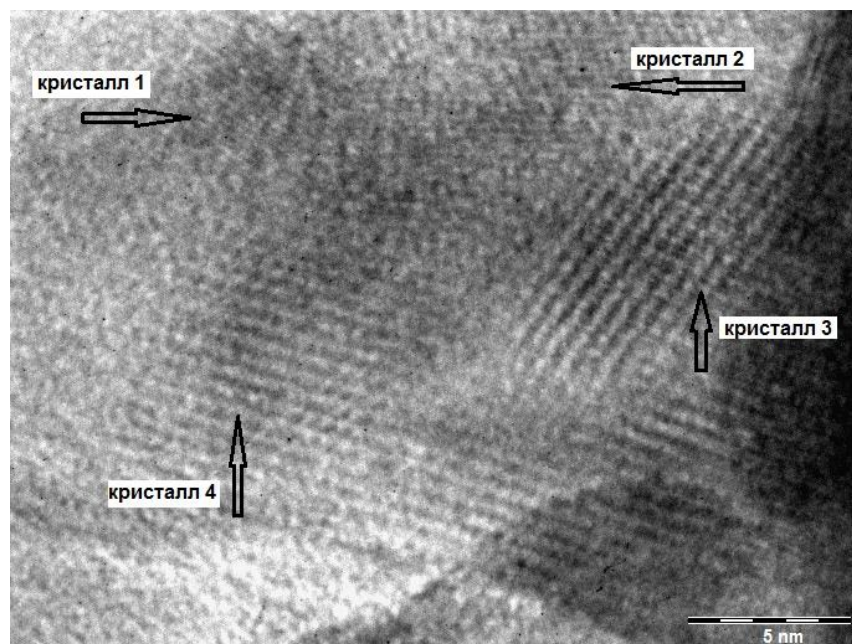


Рисунок 80 - Нанокристаллическая структура арсенопирита

Проведенные исследования показали, что кристаллы золотоносного арсенопирита и пирита имеют решетку, близкую к решетке соединения стехиометрического состава. Отклонения параметров решетки связаны с присутствием в решетке примесей, характерных для данного месторождения. В большом объеме кристаллы сохраняют монокристаллическое строение, однако в решетке имеются упругие искажения. Наличие упругих деформаций свидетельствует о существовании химических неоднородностей и дефектов дислокационного типа (одиночных дислокаций или дислокационных стенок). Показано существование границ зерен общего типа, имеющих компоненты наклона и кручения. Границы зерен, как дефекты имеющие избыточный объем [117], служат местами стока примесей с большим атомным размером к которым относится, в частности, золото (рисунки 82, 83). Результаты, полученные в работе, позволяют сделать заключение, что дефектная подсистема сульфидов является местом локализации золота в различных формах, часть из которых может быть в трудноизвлекаемой форме для существующих технологий.

В результате исследований можно выделить следующие ультрамикроскопические формы золота: свободную кристаллическую, коллоидную и ионную, что подтверждает выводы В.Н. Матвиенко, В.Л. Левин (ИГН им К.И. Сатпаева). Размер золотинок от 1-2 мкм до первых десятков мкм. Кристаллы золота кубического, кубооктаэдрического, куборомбодокаэдрического габитуса имеют состав, %: Au 97,51-99,06, Ni 1-2, Ag следы до 1,43.

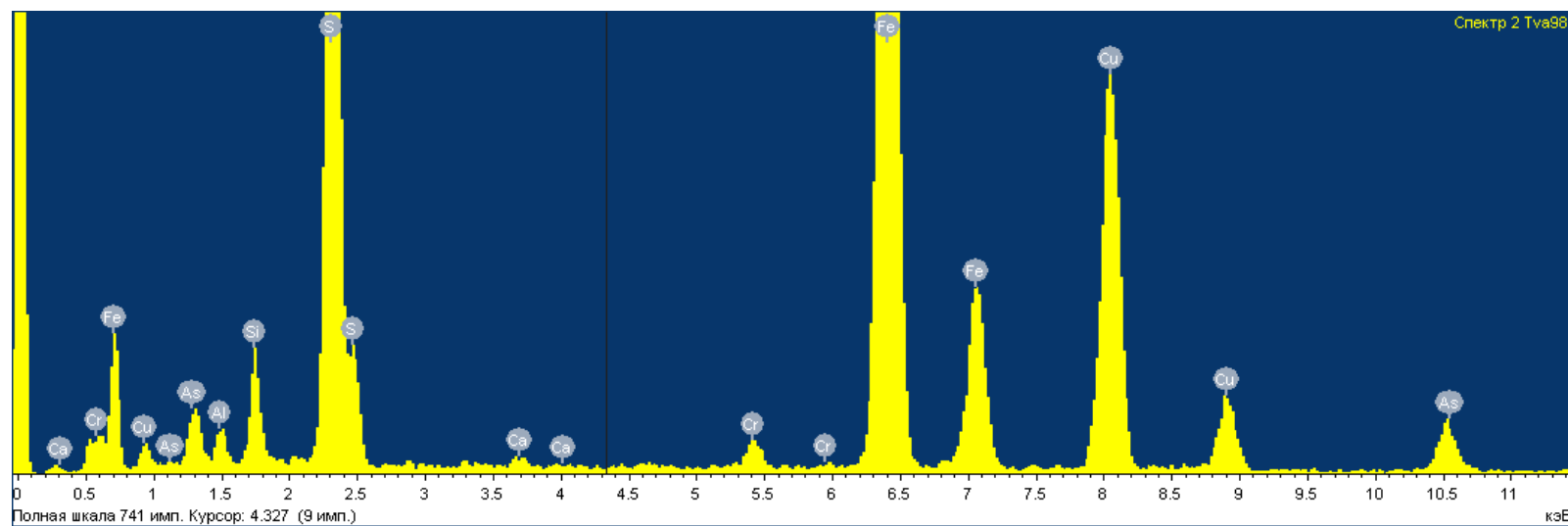
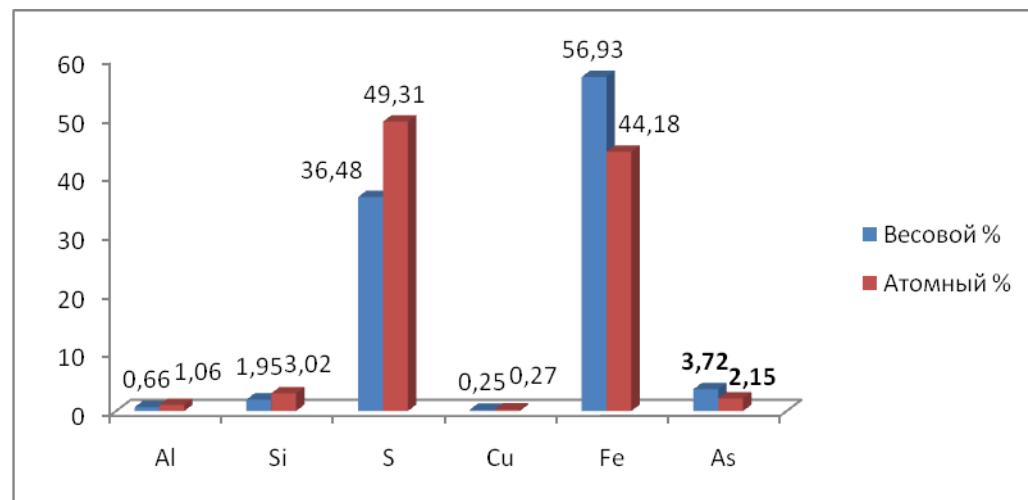
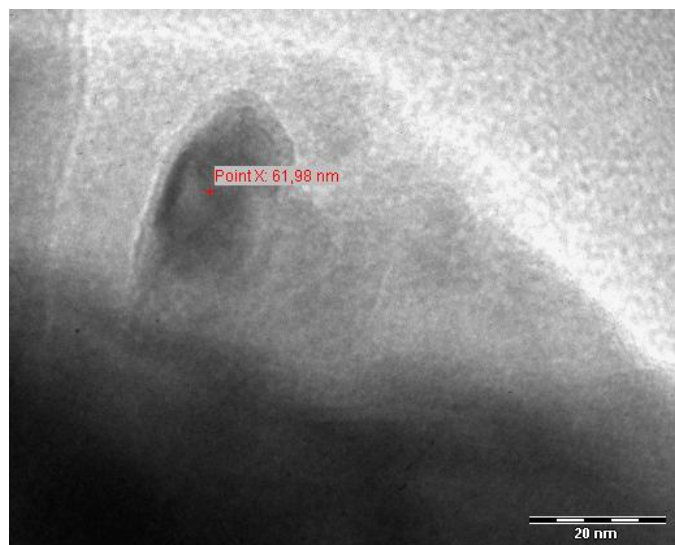


Рисунок 81 – ПЭМ изображение и состав золотиносного пирита

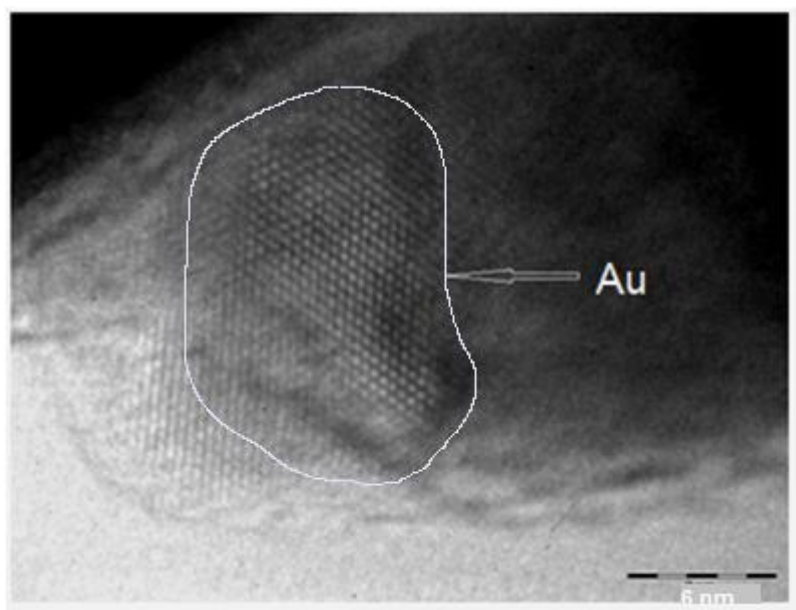


Рисунок 82 – ПЭМ изображение нанозолота в арсенопирите

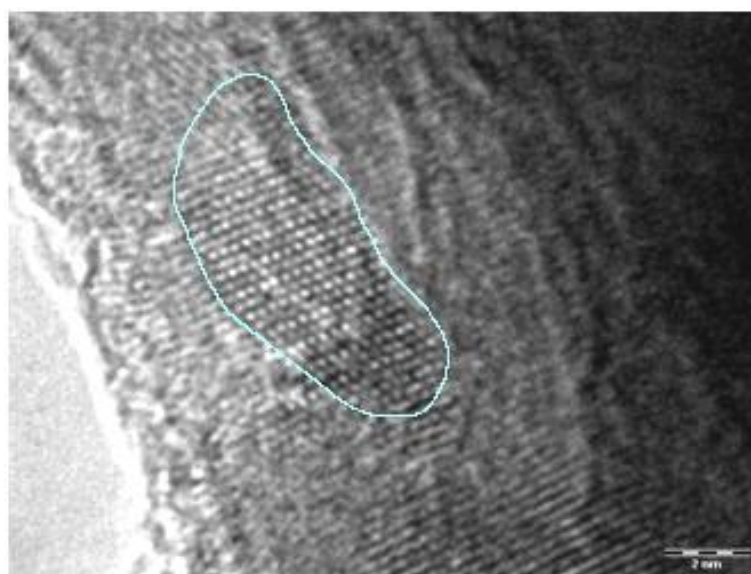


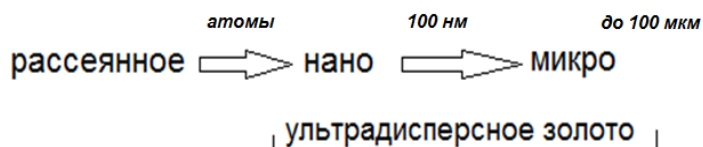
Рисунок 83 – ПЭМ изображение нанозолота в пирите

В рудах месторождения Бакырчик присутствует золото разного размера, ассоциирующее как с сульфидными, так и породообразующими минералами. Видимое золото приурочено в основном к межзерновому пространству, микротрещинам и микродислокационным нарушениям в минералах, имеет округлую изометричную и неправильную форму. Распространение его ограничено. Более широким распространением пользуется рассеянное и тонкодисперсное золото, максимальное содержание которого отмечается в продуктивной минеральной ассоциации, главными рудными минералами которой являются пирит и арсенопирит.

5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ЗОЛОТА

5.1 Гипотезы образования и свойства рассеянного и ультрадисперсного золота

В рудах исследуемых объектов, а особенно месторождения Бакырчик, золото присутствует в разноразмерном виде. Поэтому следует различать и учитывать особенности не только распространенного понятия «ультрадисперсного» золота (нано+микро индивиды), но и рассеянного.



К рассеянному золоту относятся скопления отдельных атомов в кристаллической решетке минерала-носителя (рисунок 84), локализованных в междоузлиях или реже – изоморфно замещающих в ее узлах атомы других металлов. Минералами-носителями являются сульфиды железа (для месторождений Бакырчик и Суздальское) и сульфиды свинца, железа и меди (для Риддер-Сокольного месторождения). Рассеянное золото сохраняет прочные связи с минеральной матрицей или различными нановключениями и не только не подвергается обогащению, но и не полностью выявляется при проведении аналитических работ.

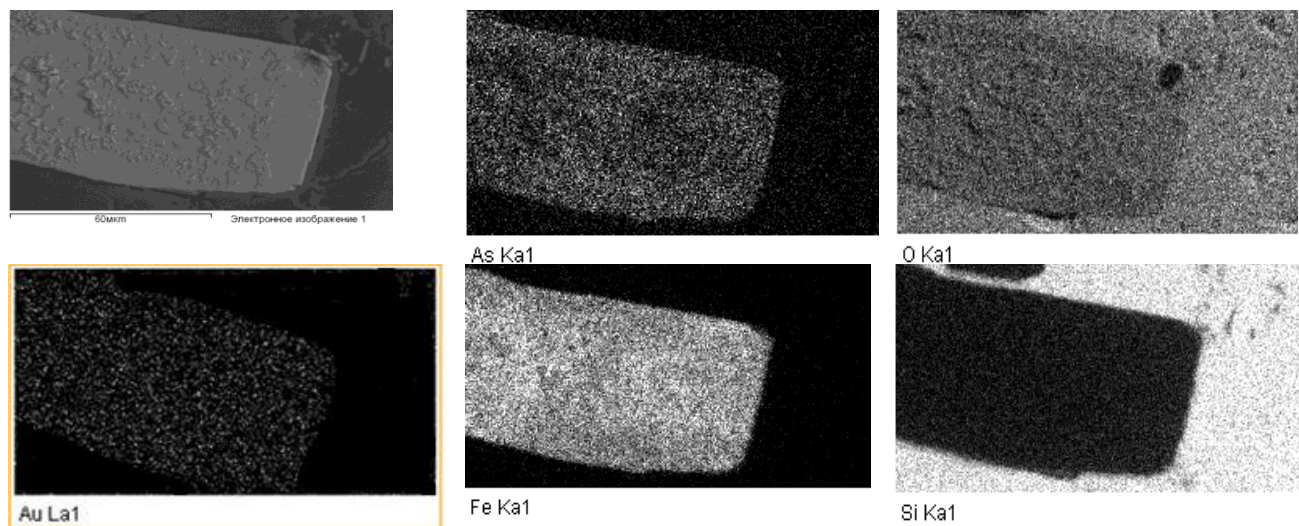


Рисунок 84- Характер распределения рассеянного золота в арсенопирите месторождения Бакырчик. (картирование, РЭМ)

На следующей ступени обнаружения стоит нанозолото, которое было выявлено в виде кластеров или индивидов нанометрового размера в рудах исследуемых объектов. Анализируя современные достижения в области наноминералогии, необходимо определиться, прежде всего, с особенностями

процессов образования наноминералов и установить границы появления тех или иных аномальных свойств.

В. А. Нарсеев [103], типичным примером нанозолота считает золото в сульфидах, подчеркивая, что механизм образования золота в них до конца не раскрыт. Действительно, выдвигается множество предположений о способах образования тонкодисперсного золота. Более распространенными, являются высказывания М.И. Новгородовой и др.[118, 119]. В зависимости от условий образования золотоносных минеральных агрегатов, золото выделялось в виде сернистых, мышьяковистых, сурьмяных соединений, коллоидных частиц, впоследствии терявших устойчивость с возникновением частиц субмикронного золота. В результате сегрегации подобных нано частиц образовалось микронное золото [120]. Такой же механизм образования ультрадисперсного золота в сульфидах в результате распада первично гомогенных золото-сульфидных систем предполагала и Н.В.Петровская [60, 121]. Необходимо напомнить, что еще В.И.Вернадский в 1907 году писал [122]: «Пока известно нам 4 типа соединений золота: 1. Самородное золото и подмеси к изоморфным смесям других металлов. 2. Теллуристые соединения золота. 3. Висмутовые. 4. Сурьмянистые и мышьяковистые соединения золота (ближе не изученные). Между этими четырьмя типами существует определенная связь. На земной поверхности соединения золота последних трех типов, разлагаясь переходит в самородное и несомненно часть самородного золота образуется в природе этим путем». Наверняка подобные соединения могли формироваться не только в матрице ранних сульфидов – пирите, арсенопирите, но и в коллоидных кремнеземных системах [47].

В качестве ведущих процессов образования микро и наноминералов в золоторудных гидротермальных месторождениях, Р.И. Конеев [47], рассматривает: 1) кристаллизация из растворов, в результате осаждения растворенного вещества; и 2) в твердом состоянии, в результате различного рода твердофазных превращений.

Известно, что основными причинами, вызывающие рудоотложение [123], являются: 1) изменение температуры; 2) изменение растворимости, в результате падения давления; 3) химические реакции между раствором и породами; 4) смешение растворов разного состава (ювенильные и вадозовые). В соответствии с современными представлениями процесс возникновения новых фаз кристаллов начинается с зародышеобразования [124], образования протокристаллов [125] или микроблоков [126]. К формированию кристаллов такого размера, который находится в равновесии с пересыщенным раствором будет приводить любой из вышеперечисленных четырех факторов [127]. Укрупнение частиц или рост кристаллов, согласно, например, законам коагуляции, происходит в результате длительного времени существования подобной системы, соответственно и пересыщения. Значит образование тонкодисперсных, микроминеральных агрегатов связано с незначительным периодом кристаллизации [47].

Существуют различные взгляды на то, чем являются протоминералы. Некоторые (Юшкин Н.П. и др) предполагают, что это могли быть фуллерены или кватароны [128]. Другие (Конеев Р.И.; Поспелов Г.Л.) [47, 129], что процесс кристаллизации начинался с образования двумерных зародышей, пленок.

Г.Л. Поспелов [129], неоднократно подчеркивает, что образованию трехмерных кристаллов предшествует появление двумерных зародышей, способных к самостоятельному существованию. Это он связывает с тем, что на начальных этапах кристаллизации степень перенасыщения, недостаточная для образования трехмерных зародышей. Мало того [129]: «При низких степенях перенасыщения такое нарастание двумерных зародышей слой за слоем является основной и даже единственно возможной формой кристаллообразования», особенно для примесных элементов типа золота и др. Очевидно, что двумерные зародыши, пленки могут сворачиваться в нанотрубки, наноспирали, наносферы и т.д., и видимо не случайно в нано- и микродиапазоне размеров золото и другие минералы чаще всего встречаются в виде сфероидов, микросферул, шариков и т.п. [130-137]. Пленки, двумерные зародыши могли быть протоматериалом, основой образования новых фаз, кристаллизации минерального вещества в условиях слабого насыщения растворов примесью, например, золотом [47].

Р.И. Конеев [47] предлагает широкий спектр гипотез о происхождении тонкодисперсного золота:

1) сингенетичное отложение главной массы ультрамелкого золота и вмещающих его сульфидов - первая генерация золота в ранних парагенезисах пирита и арсенопирита;

2) образование тончайшей вкрапленности золота при распаде первоначально гомогенных золото-сульфидных систем;

3) образование тонкодисперсного золота при раскиссталлизации золотосодержащих гелей сложного состава. В эпитермальных рудах отчетлива связь тонкодисперсного золота с обособлениями коллоидного кремнеза;

4) формирование на ранних стадиях рудного процесса и последующий распад твердых растворов;

5) в осаждении нанозолота существенную роль играли явления сорбции на поверхности слоев свежееотложенных гелей кремнезёма с осевшими на них тонкодисперсными частицами минералов;

6) ультрамелкие частицы золота приурочены к трещиноватым участкам в агрегатах ранних сульфидов, карбонатов и кварца, границам зерен, мозаичных блоков, дислокационным и структурным каналам шириной от 2Е до 20мкм. Осадителями золота могли служить участки сколов зерен деформированного кварца;

7) существенную роль в образовании скоплений золота принадлежит электрохимическим явлениям, зависимости от величины электродного потенциала «минералов-осадителей», в порядке понижения которого сульфиды

образуют ряд: пирит-халькопирит-блеклые руды-арсенопирит-пирротин-галенит;

8) в зонах термального метаморфизма, наряду с локальной гомогенизацией распавшихся золото-сульфидных твердых растворов, могло происходить и диспергирование золота. С этими процессами связано и диффузионное перемещение металла;

9) рост кристаллов и кристаллических зерен золота был послойным; базальными являлись плоскости $\{111\}$. Большую роль играли процессы дендритной кристаллизации. Наряду с обычным ростом дендритов (нередко при полном слиянии ветвей и образованием дендритоидных лент и пластинок) рост граней мог осуществляться путем прилипания к их поверхности субдендритных зародышей из приграничного слоя раствора.

Процесс возникновения ультратонкой минерализации золота на исследуемых объектах, учитывая перечисленные гипотезы, согласуется следующим образом: для месторождений Суздальское и Бакырчик характерно трех стадийное формирование золотого оруденения (1→2→8 пункты). А для Риддер-Сокольного месторождения свойственно протекание электрохимических процессов с образованием сульфидов ряда: пирит-халькопирит-блеклые руды-арсенопирит-пирротин-галенит (пункт 7).

Рассматривая процессы минералообразования, в том числе процессы образования нанокристаллических структур, наноансамблей, микропарагенезисов, необходимо уделить особое внимание уникальным свойствам нанозолота. Поскольку многочисленные исследования показывают, что уменьшение размера частиц до нанометрового диапазона способствует проявлению у них совершенно новых свойств (термодинамических, химических, механических, магнитных и т. д.) [138]. Об этом еще больше чем полвека назад писал А.Г. Бетехтин [139], он обращает внимание на наличие ненасыщенных валентностей на поверхности дисперсных фаз и предполагает, что эти явления должны иметь место и для крупных кристаллов и зерен: «Но если мы подойдем к этому вопросу с точки зрения энергетики явлений, то обнаружим колоссальную разницу между настоящими кристаллами и дисперсными фазами». А.Г. Бетехтин объясняет эту разницу резким ростом удельной поверхности за счет увеличения степени дисперсности вещества.

Затем подобные исследования проводили В.Л. Таусон с соавторами, М.Я. Гамарник и многие другие ученые. Они показали, что отклонения в свойствах, связанные с уменьшением размера минералов, объясняются хорошо известными в физике малых частиц размерными эффектами [47], которые «представляют собой явления, состоящие в изменении физических, термодинамических и кинетических свойств вещества в результате возрастания вклада поверхностных процессов или поверхностных свойств по сравнению с объемными, а также вторичные явления, вызванные таким изменением» [140, 70].

Р.И. Конеев [47] появление новых свойств и необычных характеристик у наноструктурированных материалов в основном связывает с двумя причинами:

1. С каждым свойством вещества связана характеристическая или критическая длина, и основные физические и химические свойства меняются, когда размеры твердых тел становятся сравнимыми с характеристическими длинами, большинство из которых лежит в нанометровом диапазоне.

2. Возникновение размерных эффектов, под которыми «следует понимать комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие собственно изменения размера частиц и одновременного возрастания доли поверхностного вклада в общие свойства системы» [52].

Такие свойства нанозолота как температура плавления, пластичность, микротвердость, химическая и каталитическая активность заметно отличаются от свойств макрозолота [47]. Если рассматривать, температуру плавления, то многие ученые отмечают значительное ее уменьшение для наноразмерного золота. Так, например Ж.В. Головенько [138] утверждает, что это может быть связано не только с большим соотношением поверхности наночастицы к её объему, но и с типом кристаллической конфигурации нанокластера. В своих исследованиях она показывает зависимость температуры плавления нанокластеров золота от их диаметра (рисунок 85).



Рисунок 85 - Зависимость температуры плавления Au от размера кластера (с использованием данных Головенько Ж.В., 2012)

Необходимо также рассмотреть и зависимость потенциальной энергии от изменений температуры воздействия на кластеры золота. Действительно при повышении температуры происходит структурный переход из начальной фазы, который сопровождается резким понижением потенциальной энергии кластера (рисунок 86). По мнению Ж.В. Головенько [138]: «С увеличением числа атомов в кластере точка перехода смещается к температуре плавления. К примеру, для кластера золота с числом атомов $N=201$ ($D=1,9$ нм) вблизи точки плавления наблюдались значительные скачки потенциальной энергии». Вполне справедлив вывод физиков, что для кластеров достаточно малых размеров скачки потенциальной энергии и теплоёмкости могут характеризовать как

плавление, так и переход кластеров из одной изомерной конфигурации атомов в другую[138].

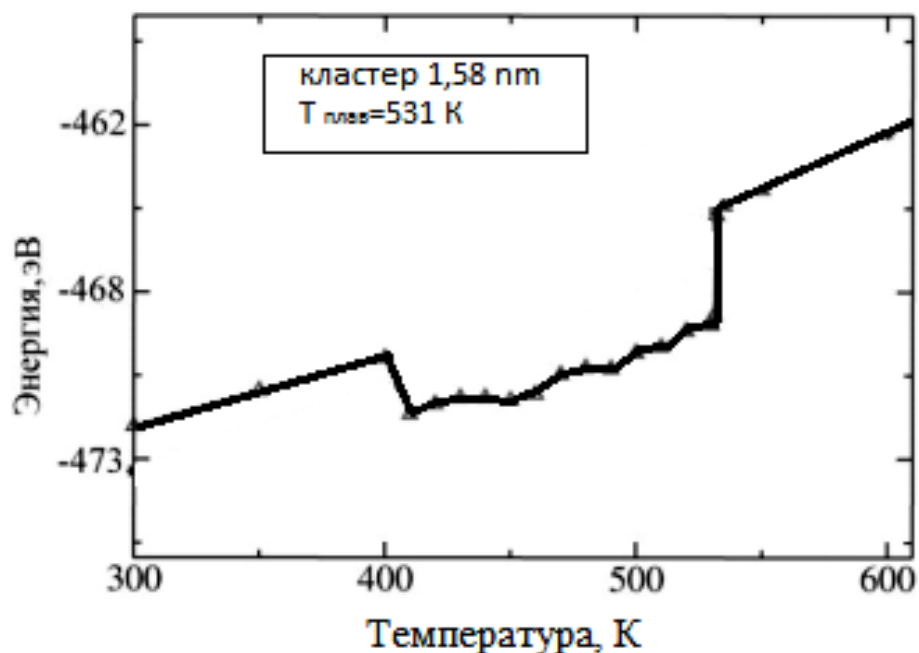


Рисунок 86 - Зависимость потенциальной энергии от абсолютной температуры при процессе плавления кластера Au [138]

Поэтому многие ученые предлагают ввести в термодинамику особый раздел – нанотермодинамику, которая бы изучала не только зависимость термодинамических свойств вещества (например, внутренней и свободной энергий) от температуры и давления, но также влияние площади поверхности вещества или влияние поверхностной энергии вещества на его термодинамические свойства, а самое главное взаимодействие с другими веществами или агрегатным состоянием данного вещества.

5.2 Температурное воздействие и возможность укрупнения рассеянного и нанозолота

Несмотря на существенный прогресс, достигнутый в разработке эффективных технологий бактериального и автоклавного окисления сульфидных минералов с дисперсным золотом и его последующего растворения и концентрирования, эксплуатация месторождений таких золотосодержащих руд характеризуется высокими потерями металла. Возникает необходимость проведения подготовительных работ перед процессом обогащения, а именно его укрупнение. Если говорить о механической дезинтеграции, то она имеет свои пределы в несколько десятков микрон [109]. Получение материала с размером менее 1 мкм механическим способом становится не эффективным, поскольку начинают доминировать процессы агрегации тонкодисперсных частиц. Для дальнейшего разрушения минерального сырья существуют методы ультразвукового, а также электро-

гидроимпульсного воздействия [141]. Но наряду с ними можно предложить методику температурного воздействия на минеральное сырье, которая бы могла привести к его дезинтеграции и высвобождению ультрадисперсных минеральных частиц. Представляется, что она будет энергетически менее затратна и более безопасна, поскольку в ультрадисперсное состояние необходимо перевести не весь материал, а лишь высвободить ультрадисперсные минеральные частицы, которые, как правило, локализируются в трещинах или в плоскостях спайности минералов-хозяев, или окружены дефектными структурами. Именно температурное воздействие будет приводить к дезинтеграции вышеуказанных участков.

В своих исследованиях наблюдая за наноразмерным золотом с помощью ПЭМ, неоднократно фиксировалось его повышенная летучесть при небольшом увеличении температуры в процессе воздействия пучка на частицу. То есть наблюдалось полное проявление тех уникальных свойств нанозолота, которые были описаны выше. Поэтому опираясь на проявление уменьшения температуры плавления золота в зависимости от его размера (таблица 9), был выполнен опыт прокалики труднообогатимых сульфидных руд Бакырчикского и свинцово-цинковых руд Риддер-Сокольного месторождений.

Таблица 9 – Температура плавления нанокластеров золота в пересчете на °С (с использованием данных Головенько Ж.В., 2012)

Диаметр кластера, nm	Число атомов в кластере	Температура плавления, °С
1,587	135	257,85
1,905	201	318,85
2,275	369	390,85
2,592	555	412,85
2,963	791	456,85
3,334	1157	496,85
3,651	1505	516,85
3,916	1865	532,85
4,180	2243	541,85
4,974	3805	558,85

Прокалка руд проводилась в муфельной печи трех стадийно при температурах 350°С, 550°С и 800°С в течении 30 минут. Затем после полного охлаждения образцы анализировались на растровом электронном микроскопе JSM-6390LV.

Температуры воздействия определялись, судя по средним размерам частиц золота (5-10 нм) выявленные в рудах по результатам исследований. А максимальная температура воздействия - исходя из минерального парагенезиса высокотемпературных гидротермальных образований.

В результате прокаливания сульфидных руд наблюдались следующие эффекты, приводящие к дальнейшему возникновению дефектных структур разрушению минеральных индивидов:

1. Декрепитация минералов (за счет неодинакового линейного расширения в разных направлениях).

2. Высвобождение кристаллохимической воды приводит к появлению дополнительных дефектов.

3. Декрепитация газовой-жидких включений, находящихся в минералах в большом количестве, приведет к возникновению множества дополнительных трещин.

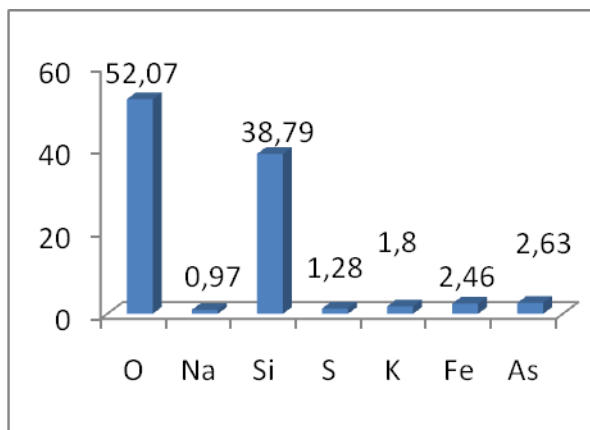
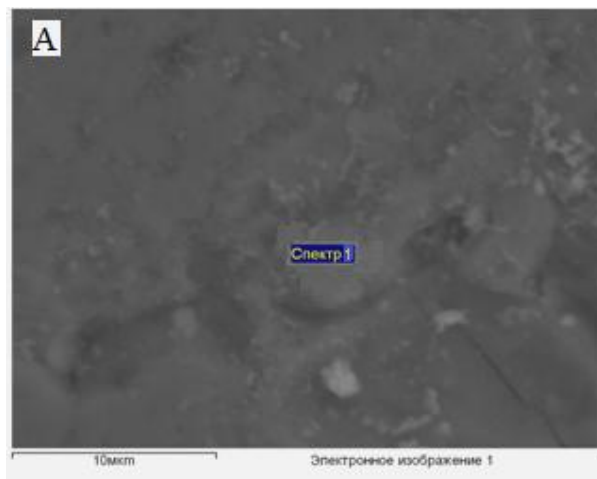
4. Генерация дефектных структур при резком температурном градиенте.

5. Самоочистка сульфидных минералов от атомов рассеянного золота путем отгона его в периферические части зерен (нано- золото) и межзерновое пространство (микро- золото), где формируются ультрадисперсные индивиды (рисунок 87).

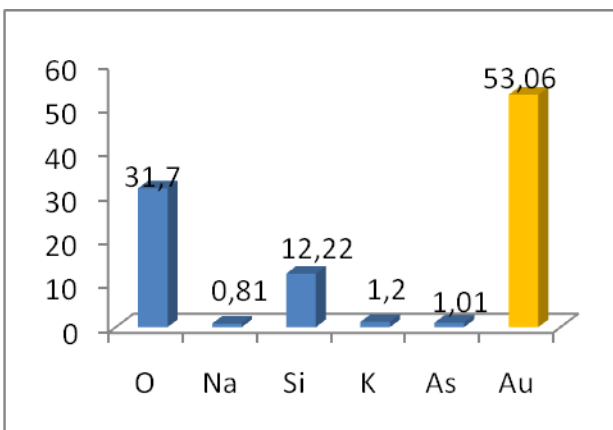
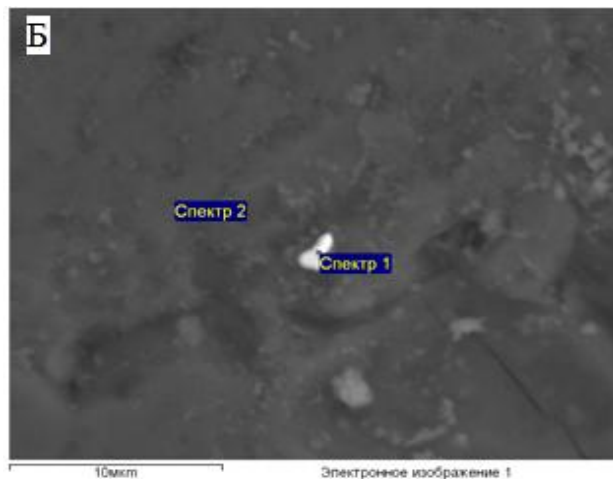
Это можно объяснить тесно связанными между собой следующими явлениями. При прокалке происходит воздействие на кристаллическую решетку минералов-носителей, обеспечивающих в ней целенаправленные микро- и наноструктурные преобразования. Причем под наноструктурами понимается не только системы микротрещин, пор и дефектов кристаллической решетки, но и разрыв химических связей атомов золота с атомами других элементов с последующей направленной твердофазной диффузией к поверхностям и образованием их агрегированных, кластерных нано- и микроскоплений. Известно, что коэффициент диффузии в твёрдых телах крайне чувствителен к дефектам кристаллической решётки, возникающим при различных воздействиях (нагрев, напряжения, деформации и др.). Увеличение числа дефектов облегчает перемещение атомов в твёрдом теле и приводит к росту коэффициента диффузии. Также выделяется экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии в твёрдых телах от температуры.

Таким образом, мы наблюдаем характерный для металлов и ионных кристаллов, а по-видимому, и большинства минералов протекание вакансионного механизма диффузии, с которым связан эффект Френкеля (рисунок 88) - когда атом, вследствие теплового движения, покидает своё место в решётке и оказывается в междоузлии. Затем происходит перемещение атомов по междоузлиям, одновременное циклическое перемещение нескольких атомов, прямой обмен местами двух соседних атомов и т.д. Так и происходит образование точечных дефектов - вакансии.

350° C



550° C



800° C

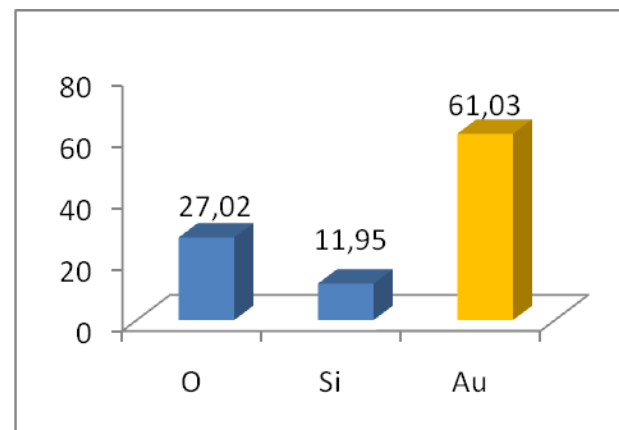
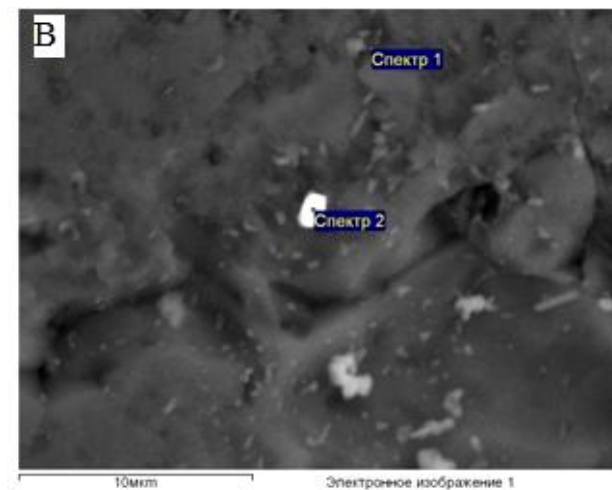


Рисунок 87 -Укрупнение тонкого золота при прокалке образца сульфидной руды месторождения Бакырчик (значения в вес.%).

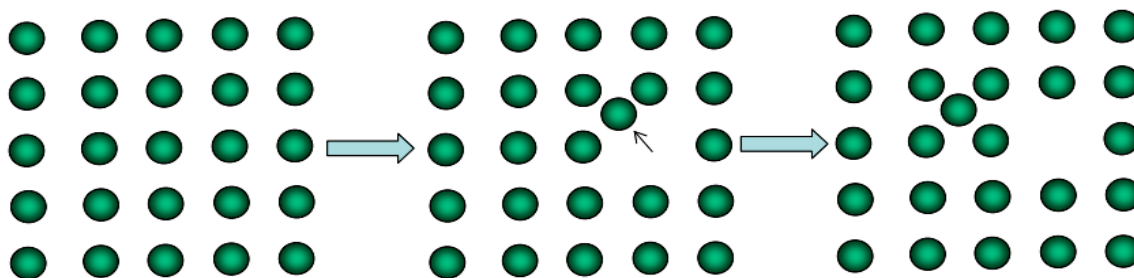
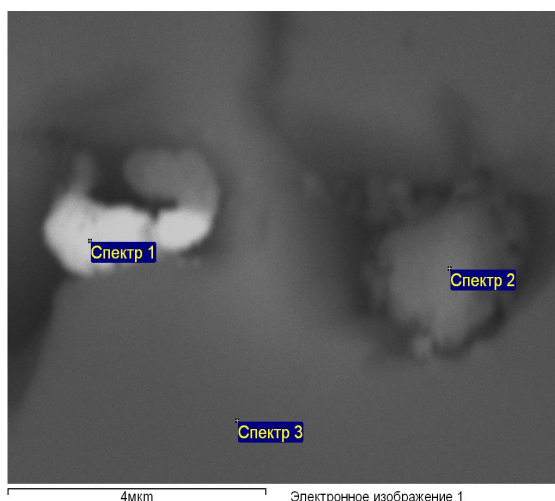


Рисунок 88- Эффект Френкеля - одновременное образование вакансии и междоузельного атома[142]

Точечные дефекты повышают энергию кристалла, так как на образование каждого дефекта затрачивается энергия. Естественно, что любая термодинамическая система стремится к минимизации свободной энергии. Естественный путь к снижению свободной энергии это объединение атомов, молекул, наночастиц и т.д. В этом случае общий уровень свободной энергии будет уменьшаться на величину энергии связи в возникающих кластерах, агрегациях, ансамблях и т.д. Таким образом, происходит наблюдаемый нами процесс укрупнения рассеянного и нано золота в рудах.

Также на поверхности образцов после прокали (800°C) руд месторождения Бакырчик были обнаружены многочисленные новообразованные соединения тантала и циркония (рисунки 89, 90), которые судя по результатам исследований, находились в рассеянном состоянии в породообразующих минералах.



Спектр	O	Al	Si	As	Ta	Итог
Спектр 1	49.64	0.76	33.06	2.19	14.35	100.00
Спектр 2	53.84	12.83	28.43	4.90		100.00
Спектр 3	59.65	0.22	40.13			100.00

Рисунок 89 – РЭМ изображение и рентгеноспектральный анализ области образца сульфидных руд Бакырчика. Все результаты в вес. %

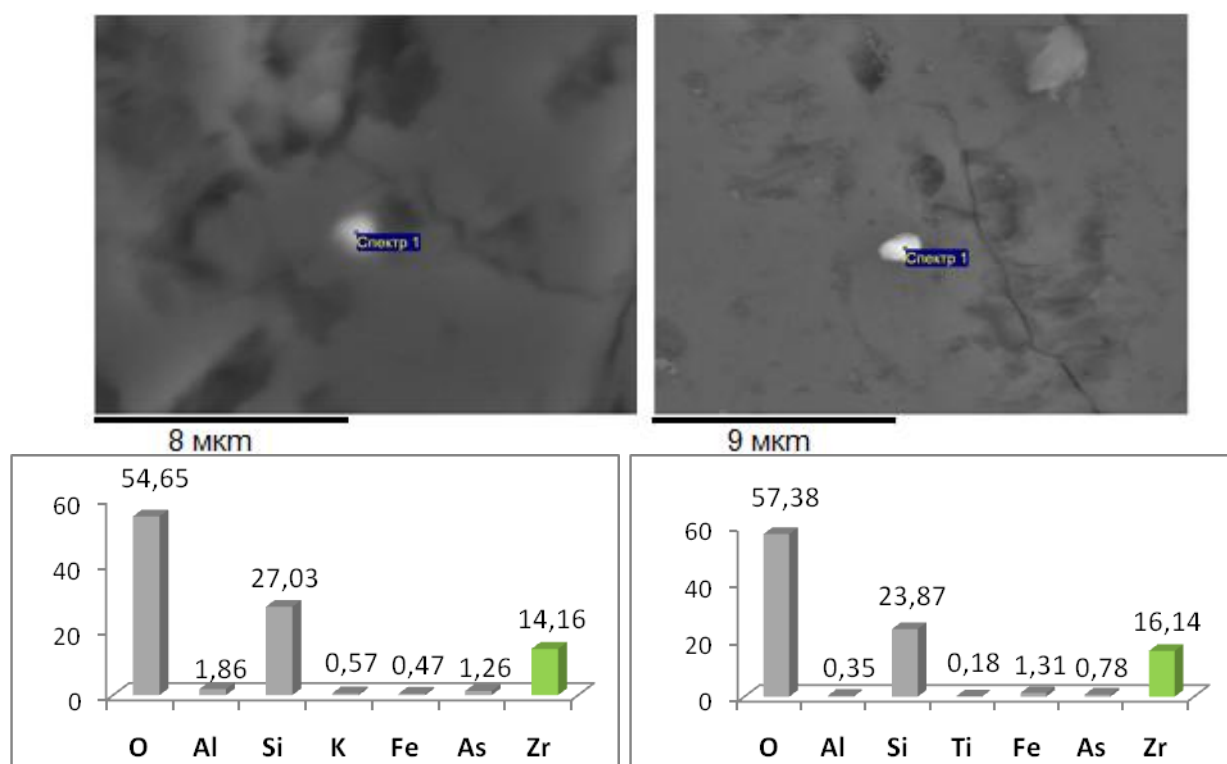


Рисунок 90 – РЭМ изображение и рентгеноспектральный анализ области образца сульфидных руд Бакурчика. Температура обработки 800 °С. Все результаты в вес. %

После термального воздействия на свинцово-цинковые руды Риддер-Сокольного месторождения наблюдалось укрупнение золота при более низких температурах (в пределах 350° С) по сравнению с Бакурчиком. В том и другом случае мы наблюдаем свободное перемещение кластеров золота в сульфидах, единственное в Золото-сульфидно-углеродистом (бакурчикском) типе оруденения это происходит в арсенопирите и пирите, а в золото - медно - полиметаллическом в галените (рисунок 91).

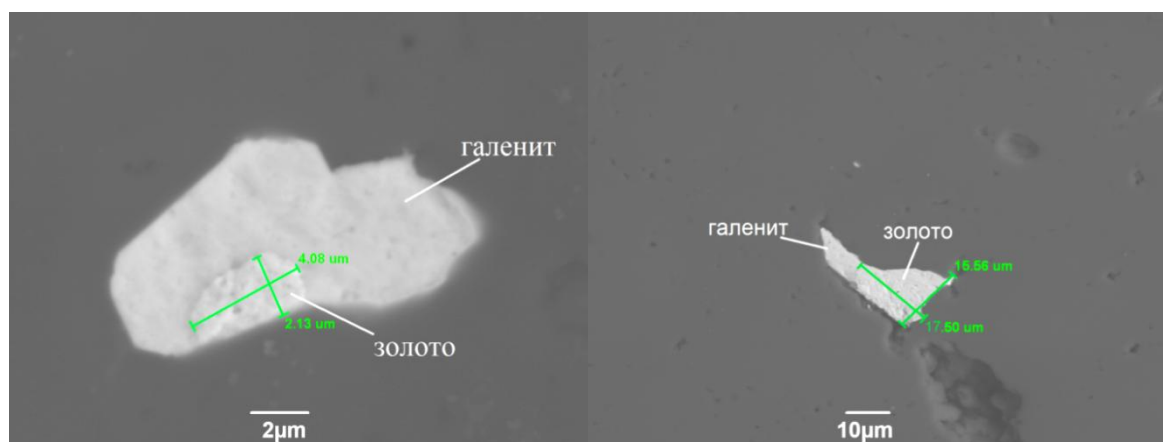


Рисунок 91 – РЭМ изображение микро золота в ассоциации с галенитом, руды Риддер-Сокольного месторождения.

Причем замечено, что «видимые» частицы золота после дальнейшей прокалки, при температуре свыше 550°C становятся пористыми и диспергируются (рисунок 92). Это вероятно происходит в связи с сильным понижением поверхностной энергии под влиянием теплового движения.

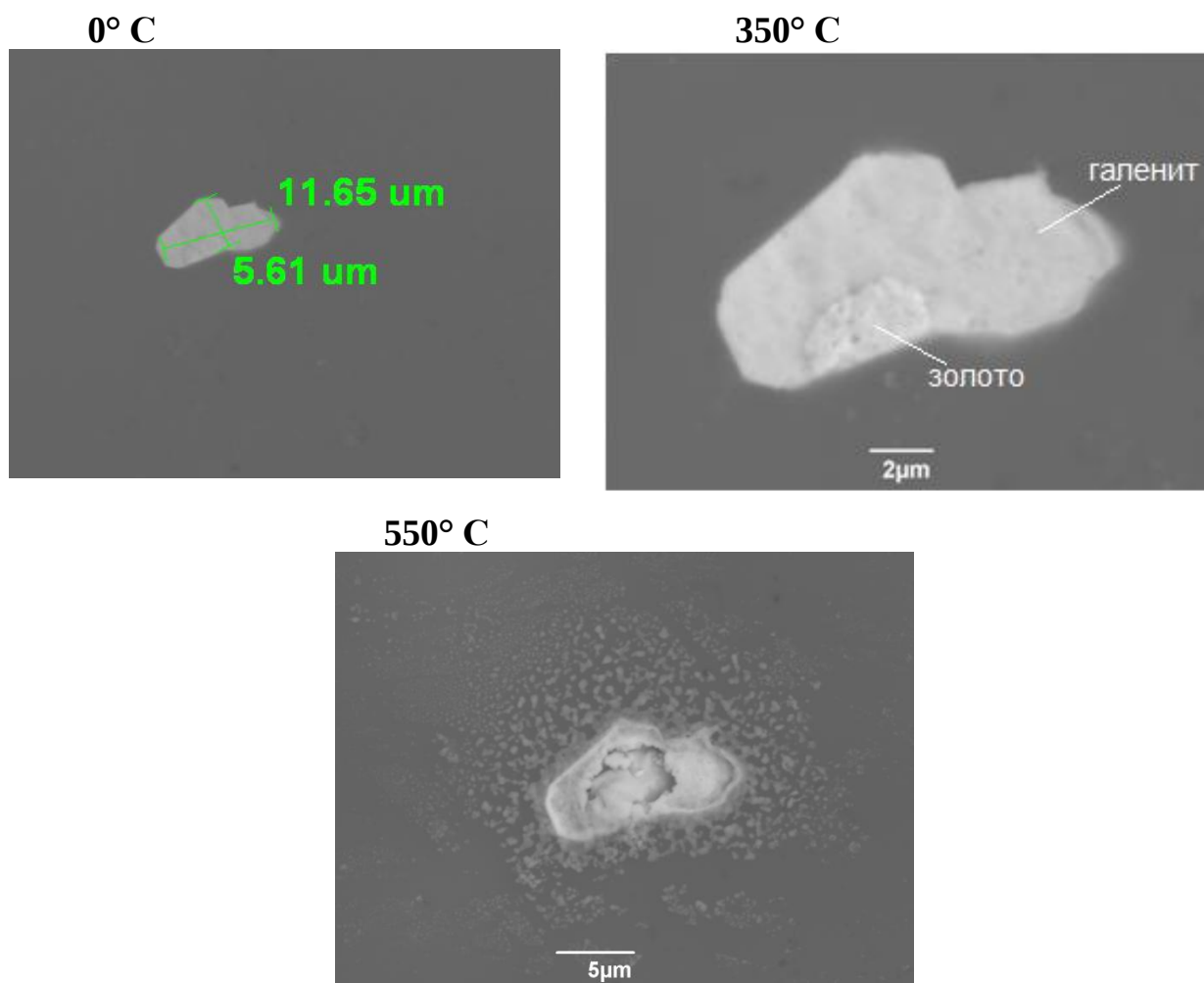


Рисунок 92- Диспергирование частицы золота и галенита при прокалке свинцово-цинковой руды Риддер-Сокольного месторождения

В процессе всего эксперимента наблюдалось следующее: при нагреве руды до 350°C активизируется миграция рассеянного золота, как следствие происходит его укрупнение на периферии зерен в нанофазы. Затем на стадии воздействия в 550°C связи наноминеральных фаз с минералами-хозяевами разрушаются благодаря многочисленным дефектам их кристаллической структуры. Причем в золото-медно-полиметаллическом типе оруденения наноминеральные фазы имеют менее прочные связи с золотосодержащими сульфидами в отличие от золото-сульфидно-углеродистого типа. Поэтому последнему для дальнейшей миграции нанокластеров и соответственно укрупнения золота (наблюдалось до 1 мкм) необходимо повышение температуры воздействия до 750-800 °C.

Эту особенность можно использовать для высвобождения множества ультрадисперсных минеральных фаз с целью их последующего извлечения. Очевидно, что недостаточное внимание уделяемое явлениям, которые связаны с размерными эффектами, снижает эффективность полноты извлечения полезных компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований, связанных с изучением «невидимого» золота, получены новые данные об особенностях нахождения рассеянного и ультрадисперсного золота в сульфидных рудах месторождений Восточного Казахстана (Риддер-Сокольное, Суздальское и Бакырчик) и их технологических особенностях.

Основные теоретические и практические результаты диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Крупные частицы золота распространены в составе поздних ассоциаций, тогда как тонкодисперсная вкрапленность этого металла характерна для ранних сульфидов. При этом отмечается тенденция увеличения крупности частиц золотин от нижних к верхним горизонтам месторождений.

2. В высокотемпературных гидротермальных условиях золото накапливается только в периферических частях кристаллов, образуя на гранях микровключения.

3. Доминирование невидимой формы золота характеризуются золото - медно - полиметаллическая, золото-сульфидно-кварцевая и золото-мышьяково-углеродистая формации.

4. Золото в черносланцевых месторождениях в самородном виде концентрируется в сульфидах, преимущественно на дефектах структуры (рассеянное золото), в межзерновом пространстве (нано и микрозолото). Кроме того, совместно с сульфидами осаждается в виде неустойчивых серных и серно-мышьяковых соединений, со временем распадающихся с выделением нанозолота.

5. «Невидимое» золото в виде эмульсионных включений округлой формы встречается чаще в тонкокристаллических, игольчатых разностях арсенопирита, чем в крупнокристаллических его индивидах.

6. Отмечается, что когда арсенопирит находится в тесном срастании с пиритом, содержание золота в нем в несколько раз выше, чем в пирите. Также выявлено, что золотоносным является мышьяковистый пирит, в котором наблюдается содержание As от 1,5 до 3%. Это подтверждает предположение об участии мышьяка в миграции и отложении золота в сульфидных месторождениях.

7. Свойственно присутствие рассеянного золота, которое в виде отдельных атомов находится в кристаллической решетке минералов-носителей и локализуется в ее междоузлиях или реже – изоморфно замещает в узлах атомы железа (для месторождений Бакырчик и Суздальское); свинца, железа и меди (для Риддер-Сокольного месторождения).

8. В результате прокаливания сульфидных руд наблюдались: декрепитация минералов; высвобождение кристаллохимической воды, приводящее к появлению дополнительных дефектов; генерация дефектных структур при резком температурном градиенте и самоочистка сульфидных минералов от атомов рассеянного золота путем отгона его в периферические

части зерен (нано- золото) и межзерновое пространство (микро- золото), где формируются ультрадисперсные индивиды.

9. При прокалки руды до 350°C активизируется миграция рассеянного золота, как следствие происходит его укрупнение на периферии зерен в нанофазы. Затем на стадии воздействия в 550°C связи наноминеральных фаз с минералами-хозяевами разрушаются благодаря многочисленным дефектам их кристаллической структуры. Причем в золото-медно-полиметаллическом типе оруденения наноминеральные фазы имеют менее прочные связи с золотосодержащими сульфидами в отличие от золото-сульфидно-углеродистого типа. Поэтому последнему для дальнейшей миграции нанокластеров и соответственно укрупнения золота (наблюдалось до 1 мкм) необходимо повышение температуры воздействия до 750-800 °C.

10. Высокая реакционноспособность и миграция, то есть свободное перемещение кластеров золота по границам зерен, межблочным пространствам, дислокациям, микротрещинам и прочим естественным стокам в минерале-матрице происходит за счет свободных валентных связей их поверхностных атомов (доминирующую роль в кластерах играет поверхность) [47,104].

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Большой Алтай (геология и металлогения). Кн. 1. Геологическое строение //Щерба Г.Н., Дьячков Б.А., Стучевский Н.И. и др.- Алматы: Гылым, 1998. - 304 с.
2. Дьячков Б.А., Зимановская Н.А. Геологическое строение и полезные ископаемые Алтае-Чингизского региона//«Актуальные проблемы современной геологии и минерагении Казахстана», «Сатпаевские чтения»: матер. науч.-прак. конф.- Алматы, 2012. - С.23-32.
3. Берзин Н.А., Колман Р.Г., Добрецов Н.Л. и др. Геодинамическая карта западной части Палеоазиатского океана //Геология и геофизика. - 1994. - Т. 35, №7, 8. - С.8-29.
4. Малыгин А.А., Дьячков Б.А. Золоторудные пояса Восточного Казахстана и их прогнозная оценка //Вестник ВКГТУ.- 2000. - №3. -С.6-10.
5. Проблемы генезиса колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая.- Алма-Ата: Наука, 1977.-304 с.
6. Даукеев С.Ж., Ужкенов Б.С., Беспаяев Х.А., Мирошниченко Л.А. и др. Атлас моделей месторождений полезных ископаемых Казахстана. -Алматы, 2004.
7. Беспаяев Х. А., Полянский Н. В., Ганженко Г. Д. и др. Геология и металлогения Юго-Западного Алтая (в пределах территории Казахстана и Китая).- Алматы: Гылым, 1997. – 288 с.
8. Большой Алтай (геология и металлогения)». Кн. 2. Металлогения // Щерба Г. Н., Беспаяев Х. А., Дьячков Б. А. и др.- Алматы, РИО ВАК РК, 2000. - 400 с.
9. Дьячков Б. А., Малыгин А. А., Нахтигаль Г. П., Титов Д. В. Рудоносные структуры Рудного Алтая //Геология и охрана недр. - 2004.- № 4.-С.3-8.
10. Дьячков Б. А., Титов Д. В., Сапаргалиев Е. М. Рудные пояса Большого Алтая и оценка их перспектив //Геология рудных месторождений, 2009.- том 51, № 3. - С. 222-238.
11. Щерба Г. Н., Дьячков Б. А., Нахтигаль Г. П. Металлогения Рудного Алтая и Калбы.- Алма-Ата: Наука, 1984. – 240 с.
12. Выявление закономерностей рудообразования в рудных поясах Восточного Казахстана с выделением продуктивных минерагенических уровней и структур, перспективных на обнаружение месторождений цветных, благородных, редких металлов и нерудных полезных ископаемых: отчет о НИР (заключительный), Книга1/Фонды ТОО «АГЭИ»: рук. Сапаргалиев Е. М.; испол.: Дьячков Б.А., Полянский Н.В. и др. – Алматы, 2008. - 184 с.
13. Металлогенические системы Восточного Казахстана: предпосылки образования, пространственная структура, процессы формирования и закономерности размещения рудных объектов: отчет по НИ: рук. Мысник А. М.; испол. Дьячков Б. А., Стучевский Н. И. и др. – Алматы, 2003. -378 с.
14. Ужкенов Б.С., Федоренко О.А., Смирнов А.В. и др. Сутурные зоны и крупные месторождения Центральной Евразии: геологическая позиция,

металлогеническая специализация, критерии прогноза и поисков //Рудные провинции Центральной Азии.- Алматы: «КазГЕО», 2008.-371с

15. Акылбеков С. А., Ужкенов Б. С., Щелчков Е. М. Резервы развития минерально-сырьевой базы твердых полезных ископаемых/Геология Казахстана. – Алматы, 2008.- С.121-125.

16. Рафаилович М.С. Крупнотоннажные месторождения золота и цветных металлов Казахстана и соседней Азии .- ГПНТБ России, 2010.- С.12-30.

17. Байбатша А.Б. Модели месторождений цветных металлов. Монография.- Алматы, КазНТУ, 2012.- 448 с.

18. Бегаев И.В., Степаненко Н.И. Золотоносные коры выветривания Северного Казахстана и Семипалатинского Прииртышья //Геология и разведка недр.- 1995.- № 5.- С. 29-34.

19. Беспаяев Х.А., Любецкий В.Н., Любецкая Л.Д., Ужкенов Б.С. Золоторудные пояса Казахстана (глубинное строение, геодинамика развития, глубинные факторы локализации оруденения). - Алматы, 2008.- 284 с.

20. Борцов В.Д., Рафаилович М.С., Титов Д.В. и др. О зональности золотого оруденения в Западной Калбе (Восточный Казахстан) // Геология и охрана недр. - 2004. - № 3. - С.14-19.

21. Калинин Ю.А., Ковалев К.Р., Наумов Е.Н., Кириллов М.В. Золото коры выветривания Суздальского месторождения (Казахстан) //Геология и геофизика. - 2009, т.50, - №3. - С.241-257.

22. Ковалев К. Р., Калинин Ю. А., Польшов В. И. и др. Суздальское золотосульфидное месторождение в черносланцевых толщах Восточного Казахстана //Геология рудных месторождений.- 2012.- том 54, № 4.- С.305–328.

23. Проведение научного обоснования региональных и локальных критериев прогноза и поиска новых золоторудных месторождений апокарбонатного типа в рудоносных структурах Западной Калбы и Чарской зоны: отчет о НИР (заключительный)/ВКГТУ: рук. Дьячков Б.А.; исполн.: Рафаилович М.С., Зимановская Н.А. и др.- Усть-Каменогорск, 2013.-99 с.

24. Золотоносные коры выветривания Казахстана. Справочник. - Алматы, 2000. -113 с.

25. Абрахманов К.А. Магматизм, геодинамика и рудообразование /Геология Казахстана. - Алматы, 2008. - С.7-22.

26. Геолого-генетические модели рудных полей как основа локального прогноза скрытого оруденения /Сборник научных трудов.- Алма-Ата: Каз. ИМС, 1989. - 80 с.

27. Девяткин А.Е., Полякова Т.П., Яблокова С.В. Геохимическая специализация рыхлых образований и особенности самородного золота одного из месторождений Казахстана //Геология россыпей золота Казахстана. - Алма-Ата, 1987. - С.52-64

28. Дьячков Б.А., Зимановская Н.А. О геологической позиции и возрасте золоторудных месторождений Восточного Казахстана //Известия НАН РК (серия геологии и технических наук).- 2013.- 5(401).- С.21-33.

29. Дворник Г.П., Балаханов В.С., Угрюмов А.Н. Морфологические особенности и состав самородного золота из окисленных руд золотоджаспероидных месторождений в контактовых зонах, современные технологии освоения минеральных ресурсов: сб. матер. 5-й Международной научно-технической конференции. /Под общей редак. В.А. Кислякова. – Красноярск: Сибирский федеральный университет; Институт цветных металлов и золота, 2007. - С. 29-35.
30. Дьячков Б.А., Майорова Н.П., Щерба Г.Н., Абдрахманов К.А. Гранитоидные и рудные формации Калба-Нарымского пояса: Рудный Алтай – Алматы: Ғылым, 1994. – 208 с.
31. Антонов Ю.А., Услугин М.О. Новая стратегия освоения и наращивания запасов золота на месторождениях Кызыловской зоны смятия (Восточный Казахстан) //Геология и охрана недр.- 2008. - № 2. - С. 67-75.
32. Бакырчик (геология, геохимия, оруденение)/В.А. Нарсеев, Ю.В. Гостев, А.В. Захаров и др.М., 2001. - 174 с.
33. Зенкова В.И., Нарсеев В.А. Графитсодержащие гидротермально-измененные породы золоторудных месторождений Казахстана //Материалы I Всесоюзной конф. по околоруд. метасом. - Л.: ВСЕГЕИ, 1966. - С. 127-128.
34. Левин Г.Б., Нарсеев В.А. О связи золота и мышьяка в рудах из минерализованных зон Калбы /Сб. Вопросы геол. методов разведки местор. тверд, полезн. ископ. Казахстана. Вып. 1.- Алма-Ата: КазИМС, 1968. -С. 105-115.
35. Нарсеев В.А. Общая схема зональности золоторудных месторождений Калбы /Сб. Вопросы геол.методов раведки местор. тверд.полез.ископ. Казахстана. Вып.1.- Алма-Ата: КазИМС, 1968.- С. 3-15.
36. Нарсеев В.А., Старова М.М. О природе тонкодисперсного золота в пиритах и арсенопиритах золоторудных месторождений /Сб. Минералогия и геохимия золота. Ч.1. - Владивосток ДВГИ, 1974. - С. 96-98.
37. Нарсеев В.А., Старова М.М. Авторское свидетельство № 636973 от 14.08.1978 г. "Способ поисков золотосульфидного оруденения".
38. Нарсеев В.А., Яновский В.М. и др. Прогнозирование золотого оруденения в углеродистых терригенных толщах. - Л.: Недра, 1988.
39. Рафаилович М.С. Платиноносность недр Казахстана //Руды и металлы. - 2003.- № 2.- С. 19-29.
40. Дьячков Б.А., Черненко З.И., Майорова Н.П., и др. Геологические условия формирования и размещения золоторудных месторождений апокарбонатного типа Восточного Казахстана: Монография.- ВКГТУ, Усть-Каменогорск, 2011. - 136с.
41. Рафаилович М.С. Золоторудные гиганты в углеродисто-терригенных отложениях Центральной и Северной Азии //Геология и охрана недр. -2008. - № 2. - С. 31-40.
42. Сыромятников Н.Г. Изотопно-свинцовый и радиологический методы при поисках и оценке масштаба рудных месторождений Казахстана //Геология Казахстана. - 2002. -№ 3. - С. 20-39.

43. Байбатша А.Б. Модели месторождений благородных металлов. Монография. - Алматы, КазНТУ, 2014.- 452 с.
44. Feynman R. There's plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of physics //Eng.Sci. -1960.- 23.22.
45. Taniguchi N. On the basic concept of nanotechnology //In: Proc.Int.Conf. Prog.Eng.Part II.Tokyo: Jap. Soc. of Prec.Eng.- 1974.
46. Drexler K.E. Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology. New York: Anchor Press, 1986 , Drexler K.E. Machines of Inner Space. Chicago: Enciclopedia Britanica, 1989.- P.325-346.
47. Конеев Р.И. Наноминералогия золота эпипермальных месторождений Чаткало-Кураминского региона (Узбекистан). - СПб.: Делта, 2006.- 218 с.
48. Ратнер М., Ратнер Д. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи. - М: Дом «Вильямс», 2004.- 240с.
49. Еленин Г.Г. Нанотехнология, наноматериалы, наноустройства//Новое в синергетике. Взгляд в третье тысячелетие.- М.: Наука, 2002.- С.123-158.
50. Hochella M. There' s plenty of room at the bottom: Nano- science in geochemistry //Geochimica et Cosmochimica Acta.- 2002. - vol 66, №5. - P. 735-743.
51. Петров Ю.Ф. Физика малых частиц. - М.: Наука, 1982. - 359с.
52. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы.- М.: Физматлит, 2001. - 224с.
53. Юшкин Н.П. Проблемы организации минерального вещества на микро- и наноуровнях //Ультрадисперсное состояние минерального вещества.- Сыктывкар, 2000. - С.5-17.
54. Таусон В.Л. Физическая геохимия минеральных систем со структурно- несовершенными кристаллами фаз: Автореф. дисс. док. хим. наук.-М., 1990.- 30с.
55. Юшкин Н.П., Павлишин В.И., Асхабов А.М. Ультрадисперсное состояние минерального вещества и проблемы наноминералогии// Мінерал. журн., 2003.- 25, № 4.- С. 7-31.
56. Седлецкий И. Д. Коллоидно-дисперсная минералогия. - М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945. - 14 с.
57. Ермаков Н.П. Геохимические системы включений в минералах. - М.: Недра, 1972.- 175 с.
58. Фекличев В.Г. К вопросу о «микроминералогии» //Минерал. микровкл.- М.: Наука, 1965.- С.17-20.
59. Бетехтин А.Г., Генкин А.Д., Филимонова А.А. Текстуры и структуры руд. - М.: Гостгеоліздат., 1958.- 435 с.
60. Петровская Н.В. Самородное золото (общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса).- М.: Наука, 1973.- 347 с.
61. Асхабов А.М., Юшкин Н.П. Прорыв в минеральный наномир: теория и практика наноминералогии/ Труды Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2006.

62. Природные микро- наноминералы в рудах и техногенных образованиях полиметаллических, золоторудных, редкометальных и других месторождений, как основа новых технологий и материалов: отчет по НИР/ МО Н РК: рук. Гавриленко О.Д.; испол. Кабланбеков Б.М., Мисевра С.Я., Зимановская Н.А. и др.- Усть-Каменогорск, 2011. – 113 с.
63. Булах А.Г. Общая минералогия. - С-Петербург, 1999.- 356с.
64. Таусон В.Л., Кравцова Р.Г. Оценка примеси золота в структуре пирита эпиптермальных золото-серебряных месторождений (Северо-Восток России) //Зап. ВМО, 2002.- №4. - С.1-11
65. Таусон В.Л. Изоморфизм и эндокрипция: новые подходы к изучению поведения микроэлементов в минеральных системах //Геол. и геоф., 1999.- т.40, №10. - С.1488-1494.
66. Таусон В.Л., Смагунов И.В. Влияние элементов спутников Au на его поведение в системе Fe-S //Геол. и геоф., 1997.- т.38, №3.- С.667-674.
67. Таусон В.Л., Миронов А.Г., Смазнов К.В. и др. Золото в сульфидах: состояние проблемы форм нахождения и перспективы экспериментальных исследований //Геол. и геоф, 1996.- т.37, №3.- С.3-14.
68. Таусон В.Л., Абрамович М.Г., Акимов В.В. К термодинамике микроминералогических равновесий: анализ изоморфного размерного эффекта //Геохимия, 1990.- №11.- С.1637-1646.
69. Таусон В.Л. О микроминералогии и капиллярных явлениях в геохимических системах //Геохимия, 1988.- №12.- С.1683-1697.
70. Таусон В.Л., Абрамович М.Г. Физико-химические превращения реальных кристаллов в минеральных системах.- Новосибирск: Наука, 1988.- 271с.
71. Таусон В.Л., Абрамович М.Г. К теории фазового размерного эффекта и его наблюдение в сульфиде ртути //Геохимия, 1985.- №11.- С.1602-1613.
72. Benzaazoua M., Marion P., Robaut F., Pinto A. Gold-bearing arsenopyrite and pyrite in refractory ores: analytical refinements and new understanding of gold mineralogy// Mineralogical Magazine.- 2007.- Vol. 71(2).- P. 123–142.
73. Boyle P. The geochemistry of gold and its deposits //Geol. Surv. Canada Bull.- 1979. -№ 280.- 584 pp.
74. Christopher S., Palenik, Satoshi Utsunomiya, Martin Reich, Stephen E. Kesler, Lumin Wang, Rodney C. Ewing American “Invisible” gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit/ Mineralogist.- 2004.- Vol.89.- P. 1359–1366,
75. Ciobanu C.L., Cook N.J., Utsunomiya S., Pring A., Green L. Focussed ion beam–transmission electron microscopy applications in ore mineralogy: Bridging micro- and nanoscale observations// Ore Geology Reviews.- 2011.- №42.-P. 6–31.
76. Cook N., Chrysosoulis S. Concentraition of «invisible» gold in the common sulfides// Canad. Mineralogist. -1990.- V.28.- P.1-16.
77. Cook N.J., Ciobanu C.L., Kojonen K. Te- and Se- bearing gold deposits: problems, opportunities and an introduction to IGCP-486 // Пробл. рудных местор. и повышения эффект. геологоразв. работ. -Ташкент: ИМП, 2003.- С.354-356.

78. Geodynamics and metallogeny of Mongolia with a special emphasis on copper and gold deposits /R. Seltmann, O. Gerel, D. Kirwin (Eds.).- London, 2005. 221 pp.
79. Gold and PGE in massive sulfide ore of the Uzelginsk deposit, Southern Urals, Russia //The Canadian Mineralogist.- 2004.- V. 42.- P.651-665.
80. Hochella M. There's plenty of room at the bottom: Nano-science in geochemistry //Geochimica et Cosmochimica Acta.- 2002.- Vol. 66, №5.- P. 735-743.
81. Hochella M., Andrew S. Earth's Nano-Compartment for Toxic Metal //Elements.- 2005. -Vol. 1. -P. 199-203.
82. Hough R.M., Noble R.R.P., Reich M. Natural gold nanoparticles//Ore Geology Reviews.- 2011.- № 42.- P.55–61.
83. Megumi Kasuko, Mamuro Tetsuo. Concentration of uranium series nuclides in soil particles in relation to their size //Geophys. Res., 82, №2.- P.353-356.
84. Michael F., Hochella Jr. Nanogeoscience: From Origins to Cutting-Edge Applications// Elements.- Vol. 4.- P. 373–379.
85. Morimoto N., Clark L.A. Arsenopyrite crystal-chemical relations //The American Mineralogist.- 1961.- V.46.- P.1448-1469.
86. Paktunc D., Kingston D., Pratt A. Distribution of gold in pyrite and in products of its transformation resulting from roasting of refractory gold ore// The Canadian Mineralogist.- 2006.- Vol. 44.- P.213-227.
87. Sixue Yang, Norbert Blum, Erio Rahders, Zhenru Zhang. The nature of invisible gold in sulfides from the Xiangxi Au-Sb-W ore deposit in northwestern Hunan, people's Republic of China// The Canadian Mineralogist.- 1998.- Vol. 36.- P. 1361-1372.
88. Super porphyry copper and gold deposits: a global perspective.- Australia, PGC Publishing, 2005. -V.2.- 550 pp.
89. Thomas Wagner, Reiner Klemm, Thomas Wenzel, Benny Mattsson. Gold upgrading in metamorphosed massive sulfide ore deposits: Direct evidence from laser-ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis of invisible gold// Geology.- 2007.- V. 35; no. 9.-P.775–778.
90. Wells J.D., Mullens T.E. Gold-bearing arsenopyrite determined by microprobe analyses Cortez and Carlin Gold Mines, Nevada// Econ. Geol. – 1973.- vol 68, 2.
91. Wu X., Delbove F. Hydrothermal synthesis of gold-bearing arsenopyrite //Econ. Geol.- 1989.- V. 84, № 7.- P. 2029-2032.
92. Yifeng Wang, Charles Bryan, Huifang Xu, Huizhen Gao. Nanogeochemistry: Geochemical reactions and mass transfers in nanopores// Geology.- 2003.- v. 31; no. 5.- P. 387–390.
93. Конеев Р.И., Турсебеков А.Х., Игнатилов Е.Н. Анализ нанокристаллических структур и проблемы переработки минерального сырья// Проблемы переработки минерального сырья Узбекистана.- Ташкент: ИМР, 2005.- С.73-76.

94. Бекенова Г.К. Объекты и традиционные методы микроминералогии. Практические примеры в структурном изучении микроминералов// Вестник ВКГТУ им. Д. Серикбаева.- Усть-Каменогорск, №3. 2006 . –С. 5-10.
95. Бекенова Г.К., Глаголев В. А. Минералого-геохимическая история ванадия в углеродисто-кремнистых породах Большого Кара-Тау//Известия НАН РК. Серия геологическая. 2006. №5. -С. 54–64.
96. Микро- и нанозолото и технология его извлечения: моногр. / Байбатша А. Б., Дюсембаева К. Ш., Сажин Ю. Г.,и др.; Каз. нац. техн. ун-т им. К. И. Сатпаева.- Алматы:КазНТУ, 2009.- 160 с.
97. Байбатша А.Б., Дюсембаева К.Ш., Сажин Ю.Г., Бекботаева А.А., Байгожина Ж.М. Минералогические и технологические исследования микро- и нанозолота //Материалы Международной конференции: Современные проблемы геологии и разведки полезных ископаемых. Томск, 2010. – с. 398-402.
98. Байбатша А.Б. Дюсембаева К.Ш., Байгожина Ж.М., Шакирова Г.С. Микроминералогические исследования золота в природных и техногенных рудах//Доклады X Международной конференции «Новые идеи в науках о Земле». Т. 1. М., 2011 – 103 с.
99. Гинзбург А.И., Чернышева Л.В., Куприянова И.И. и др. Типоморфизм минералов.- М., «Недра», 1989.– 560 с.
100. Гавриленко О.Д. Современные достижения в области материаловедения и нанотехнологий// Вестник ВКГТУ им. Д. Серикбаева.- Усть-Каменогорск, 2008,№ 3.- С. 62-64.
101. Осовецкий Б. М. Наноскульптура поверхности золота.- Пермь: Пермский госуниверситет, 2012. – 232 с.
102. Николаева Л.А., Гаврилов А.М. и др. Типоморфизм самородного золота.- М: ЦНИГРИ, 2003.- 70с.
103. Нарсеев В.А. Очерк современной геохимии золота.- М.: 2000.- 32с.
104. Марченко Л.Г. Генезис и минеральные ассоциации золота и платиноидов в месторождениях «черносланцевого» типа Казахстана// Автореф. дисс док. геол.-минер. наук.- Санкт-Петербург, 2011.- 50 с.
105. Кларк Л. Фазовые отношения в системе Fe-As-S// Проблемы эндоген. мест.- М.: Мир, 1966, вып.3.
106. Бадалов С.Т., Поваренных А.С. О формах нахождения элементов - примесей в сульфидах// Минерал.сб., 1967, № 1, вып.1.- С.67-74.
107. Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений.- М.: Наука, 1991.- 302с.
108. Миронов А.Г., Альмухамедов А.И., Гелетий В.Ф. и др. Экспериментальные исследования геохимии золота с помощью метода радиоизотопных индикаторов.- Новосибирск: Наука, 1989.- 281с.
109. Сазонов А.М., Звягина Е.А., Леонтьев С.И. и др. Ассоциации микро- и наноразмерных обособлений благороднометалльного комплекса в рудах// Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies, 2008,№1.- С. 17-32.
110. Бетехтин А.Г. Курс минералогии.- М.: Изд-во КДУ, 2007.- 721 с.

111. Семенов Е.И. Систематика минералов: Справочник.- М: «Недра», 1991.- 334 с.
112. Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералов/ Элементы, сульфиды, сульфосоли.- М: Изд. Иностранной литературы, 1951, Том 1.- 607 с.
113. Семенов Е.И. Систематика минералов: Справочник.- М: «Недра», 1991.- 334 с.
114. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов.- М.: Мир, 1968.- 574 с.
115. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении.- М.: Металлургия, 1973.- 584 с.
116. Гавриленко О.Д., Мисевра С.Я., Зимановская Н.А., Демьянов Б.Ф., Старостенков М.Д. Дефектная структура природного минерала арсенопирита// Фундаментальные проблемы современного материаловедения.- 2013.- №4(10).- С. 517-522.
117. Драгунов А.С., Демьянов Б.Ф., Векман А.В. Компьютерное моделирование внутренних поверхностей раздела в металлах и сплавах// Известия вузов. Физика.- 2010.- т.53, №3/2.- С. 82-87.
118. Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах.- М.: Наука, 1983.- 287 с.
119. Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси.- М.: Наука, 1977.- 175с.
120. Моисеенко В.Г., Палажченко В.И., Веселова М.С. и др. Сегрегация благородных металлов// Доклады РАН, 2002.- т.384, №5.- С.665-669.
121. Петровская Н.В., Новгородова М.И. Распад и упорядочение природных золото-серебряных твердых растворов// Упорядочение и распад твердых растворов в минералах.- М.: Наука, 1980.- С.177-184.
122. Вернадский В.И. Минералогия. Лекции, читанные студентам-естественникам Московского Университета, 1978.- Часть 1.- 472с.
123. Смирнова С.К., Козлов В.В. Минералогическая зональность золоторудных жил Чадака и определение глубины эрозионного среза. Зап.Узб.отд.ВМО, 1991, вып.44.- С.13-17.
124. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы.- М.: Наука, 1986.- 208с.
125. Уклонский А.С. Проблемы минералогии и геохимии.- Ташкент: Фан, 1982.- 200с.
126. Юшкин Н.П. Теория микрооболочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах.- Сыктывкар, 1971.- 52с.
127. Стрикленд-Констэбл Р.Ф. Кинетика и механизм кристаллизации.- Л.: Недра, 1971.- 299с.
128. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества/ под. ред. Н.П. Юшкина и др.- СПб: Наука, 2005.- 581с.
129. Пospelов Г.Л. Парадоксы, геолого-геофизическая сущность и механизмы метасоматоза.- Новосибирск: Наука, 1973.- 353с.

130. Абдулин А.А., Матвиенко В.Н., Нарсеев В.А. Наноминералогия золота золоторудных месторождений основных промышленных типов// Отечественная геология.- 2000, №3.- С.20-42.
131. Бокий Г.Б. Границы применения понятия изоморфизм//Изоморфизм в минер.- М.: Наука, 1978.- С.7-14.
132. Гамянин Г.Н., Жданов Ю.Я. Сфероиды золота и сульфидов в рудопроявлении Интаховского рудного узла (Верхне – Индигирский район, Якутия)// Доклады РАН, 2001.- т.377, №5.- С.663-666.
133. Гамянин Г.Н., Жданов Ю.Я., Сыромятникова А.С. Состав и структурные особенности сфероидов из золоторудных месторождений Вост. Якутии// Зап. ВМО,199.-Ч.128, №5.- С.71-75.
134. Матвиенко В.И., Калашников Ю.Д., Нарсеев В.А. Кластеры - протоформа нахождения драгметаллов в рудах и минерализованных породах// Руды и металлы, 2004, №5.- С.28-36.
135. Новгородова М.М., Гамянин Г.Н., Жданов Ю.Я. и др. Микросферулы самородного золота, сульфидов и сульфосолей в золотых рудах// Геохимия, 2004, №2.- С.160-172.
136. Новгородова М.И. Фрагменты фуллереновых структур в пластически деформированном графите// Доклады РАН, 1999.- т.367, №2.- С.241-243.
137. Палажченко В.И., Моисеенко В.Г. и др. Нанофазы золота// Доклады РАН, т.390, №6.- С.818-821.
138. Головенько Ж.В. Анализ особенностей формирования структуры нанокластеров золота при процессах кристаллизации. Автор. Диссер.на соис. уч. степ. канд. физ.-мат. наук.- Барнаул, 2012.- с. 20.
139. Бетехтин А.Г. Минералогия.- М.: Гостгеоиздат, 1950.- 956 с.
140. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерн. и структур. эффекты.- М.:Атомиздат,1979.- 263с.
141. Чантурия В.А. Современное состояние и основные направления переработки упорных золотосодержащих руд// Прогрессивные методы обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов (Плаксинские чтения): матер. межд. совещ.- Красноярск, ГОУ ВПО «ГУЦМиЗ», ИХХТ СО РАН, 2006.- С. 9-11.
142. Свободная энциклопедия <http://ru.wikipedia.org>