

УДК (553.411.553.491.8): 553.9

На правах рукописи

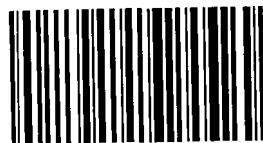
МАРЧЕНКО Любовь Григорьевна

**ГЕНЕЗИС И МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ
ЗОЛОТА И ПЛАТИНОИДОВ В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ
«ЧЕРНОСЛАНЦЕВОГО» ТИПА КАЗАХСТАНА**

**Специальность 25.00.11 – Геология, поиски и разведка
твердых полезных ископаемых; минерагения**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание учёной степени
доктора геолого-минералогических наук**



005015153

1 2 11 10 2012

**Санкт-Петербург
2012**

Работа выполнена в Институте геологических наук им. К. И. Сатпаева, Республика Казахстан, город Алматы

Официальные оппоненты: **В. П. Феоктистов**, доктор геол.-минер. наук, гл. научный сотрудник ФГУП «ВСЕГЕИ»;
Г. Б. Наумов, доктор геол.-минер. наук, профессор, гл. научный сотрудник ГГМ им. В. И. Вернадского;
В. Г. Лазаренков, доктор геол.-минер. наук, профессор, СПбГГУ.

Ведущая организация: Томский государственный политехнический университет.

Защита состоится **27 марта 2012 г. в 14.00** на заседании Диссертационного совета Д 216.001.01 в зале Ученого совета при Всероссийском научно-исследовательском геологическом институте им. А. П. Карпинского по адресу: Санкт-Петербург, В. О., Средний пр., 74.

С диссертацией можно ознакомиться во Всероссийской геологической библиотеке.

Автореферат разослан «25» февраля 2012 г.

Отзывы и замечания на автореферат, заверенные печатью (в двух экземплярах), просим направлять по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, Средний пр., 74, Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского на имя ученого секретаря Диссертационного совета Д 216.001.01 Р. Л. Бродской и на e-mail: Rimma_Brodsкая@vsegei.ru

Ученый секретарь Диссертационного совета Д 216.001.01

доктор геол.-минер. наук



Р. Л. Бродская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В диссертационной работе поставлена актуальная научная задача, состоящая в совершенствовании знаний по распределению рудных компонентов (золота и платиноидов) в месторождениях «черносланцевого» типа, что определилось значительным развитием золота и платиноидов не только в сульфидах, но и в углеродистом веществе (шунгите), это подтвердилось минералогическими исследованиями разного уровня. Геолого-генетическая модель формирования золоторудных месторождений «черносланцевого» типа построена с учетом многофакторных критериев: геохимических, флюидогенных (магматогенных), метасоматических восстановленного типа, минералогических по исследованию сульфидов и углеродистого вещества, включенных в равной мере в продуктивную золото-платиноидно-сульфидно-углеродистую минеральную ассоциацию.

Актуальность проблемы. Без достоверного знания распределения рудных компонентов в различных типах минерализации невозможны ни научные прогнозы рудного потенциала объектов, ни, тем более, технологические построения их извлечения и обогащения. Исследования золоторудных месторождений были направлены на познание ключевых генетических вопросов проблемы рудообразования именно на месторождениях «черносланцевого» типа, которые в ближайшей перспективе будут основным промышленным типом на золото и платиноиды.

Цели диссертационной работы. Основная цель исследований – получение дополнительных знаний по генезису золоторудных месторождений «черносланцевого» типа и по распределению золота, платиноидов и других компонентов в их рудах.

Направление исследований. Основными задачами исследований были следующие:

1. Оценить роль состава вмещающей среды (терригенно-углеродистых формаций), их геохимическую специализацию.

2. Создать геолого-генетическую модель формирования золоторудных месторождений «черносланцевого» типа, контролируемую следующими факторами: геохимическими, флюидогенными (магматогенными), метасоматическими восстановленного типа.

3. Определить форму и характер распределения золота и платиноидов в сульфидах и углеродистом веществе.

4. Разработать дополнительные минералогические критерии формирования этих объектов, на основании изучения состава золото-платиноидной минеральной ассоциации.

Основными объектами исследований были месторождения, локализованные в черных сланцах: в Восточном Казахстане – Бакырчик, Большевик, Васильевское, в Северном Казахстане – Кварцитовые Горки.

Автором изучались различные возрастные уровни развития рудоносных углеродистых формаций, имеющих специфичную металлогенническую специализацию на золото, полиметаллы, редкие элементы и др.

Методы исследования. В основу диссертации положены материалы автора, собранные в процессе геолого-геохимических, минералогических, минерагеннических и микро-наноминералогических исследований во многих районах Казахстана в период с 1976 по 2011 г. по многим проектам и договорным работам в 80-х годах и по государственной программе «Развитие нанонауки и нанотехнологий в Республике Казахстан на 2007–2009 гг.», по проекту «Разработать технологии обогащения и извлечения благородных металлов, основанные на определении их состава и форм нахождения на микро- и наноуровне для месторождений Казахстана» и при разработке темы «Изучить на микро- и наноуровне формы нахождения благородных, редких и рассеянных элементов в рудах месторождений «черносланцевого» типа Казахстана и оценить их перспективы на платиноносность» в 2009–2011 гг.

Изучение геохимических особенностей золоторудных формаций, локализованных в черных сланцах, проводилось с использованием большого количества анализов, которые исполнялись в лабораториях КазИМСа, Южно-Казахстанской золоторудной экспедиции (пробирный – 100 проб; спектрозолотометрический – 2500 проб, полуколичественный спектральный – 2500 проб). Изучались рудовмещающие толщи, магматические и метасоматически измененные породы, руды. Использовался атомно-абсорбционный анализ на определение золота и серебра в рудах (200 проб), сульфидах (50 проб), битумоидах (50 проб), твердом углеродистом веществе (50 проб). По этим же пробам проводились контрольные определения содержания золота и серебра нейтронно-активационным методом (500 проб) в лаборатории Института ядерной физики (г. Ташкент). По магматическим и магматогенным породам многих месторождений золота проведен силикатный анализ (150 проб) в лабораториях КазИМСа и Центрально-химической лаборатории. Проведен битуминологический анализ вмещающих углеродсодержащих пород и руд на содержание битумоидов и твердого углеродистого вещества (> 500 проб), изучены особенности строения жидких битумоидов по ИКС спектрам (20 проб). Электронно-микроскопические исследования минералов (сульфидов и углеродистого вещества) проводились на просвет и в отраженных излучениях (25 проб).

Для обоснования отдельных положений диссертации привлекались опубликованные материалы по различным золоторудным месторождениям других регионов СНГ, дальнего зарубежья и опубликованные данные по экспериментальным исследованиям.

Методика минералогических исследований. Минералогические исследования начинались с изучения шлифов (2000 шт.) и аншлифов (500 шт.) с акцентированием на взаимоотношениях сульфидов с углеродистым веществом. Выделялись концентраты сульфидов и углеродистого вещества с последующим определением их состава и содержания в них золота и серебра. Сульфиды делились по размерным фракциям и особенностям морфологии и состава, затем по всем разновидностям проводились определения содержания золота и серебра. Из сульфидов создавались искусственные аншлифы, в которых методом электронно-зондовой микроскопии определялась морфология золота, серебра и платиноидов. Искусственные аншлифы также создавались по шлихам-концентратам извлечения.

Электронно-микроскопические исследования монопроб сульфидов с разной моноформой размерных фракций кристаллов проводились методом съемки на просвет с применением микродифракции. Образцы сульфидов предварительно растирались и в сухом виде наносились на коллодиевую пленку, выполняющую роль подложки. Съемка производилась на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125К (Сумы, Украина), при увеличении до 80 000 (исполнитель Л. В. Комашко), и рентгеноспектрального микроанализа на электроннозондовом микроанализаторе Superprobe 733 JEOL, Япония (исполнители В. Л. Левин и П. Е. Котельников). Набор межплоскостных расстояний рассматривается по микродифракционным картинам; для сравнения приводятся их стандартные значения, взятые из ASTM по 8 линиям. Некоторые фазы встречаются в разных микродифракционных картинах, некоторые микродифракционные картины содержат 2–3 и более фаз в виде смесей компонентов.

Впервые предлагается научная основа способа извлечения золота и платиноидов из тонкодисперсных руд месторождений «черносланцевого» типа. Этот способ защищен **патентом** Республики Казахстан (№ 3304, 2003 г.).

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработана флюидогенная геолого-генетическая модель формирования высокопродуктивного флюидогенного оруденения золота и платиноидов в специфических терригенно-углеродистых формациях. Главными элементами модели являются:

– геохимическая специфика вмещающих терригенно-углеродистых формаций, заключающаяся не только в повышенных содержаниях рудных

элементов, но и в существовании особых форм их нахождения, фиксируемых как корреляционным анализом, так и прямыми аналитическими методами;

– наличие восстановленного углеродистого метасоматоза, проявляющегося в зонах глубинных разломов;

– взрывчатая природа проявления углеродистых флюидизатов и рудоотложения (отражена в разделах 1, 2).

2. На основании комплекса минералого-геохимических исследований установлена специфическая роль не только серы, но и углеродистого вещества антраксолит-шунгитового ряда в формировании промышленно-значимой золото-платиноидно-сульфидно-углеродистой парагенетической ассоциации (отражено в разделах 3, 4).

3. Нетрадиционным агентом переноса и накопления благородных металлов в углеродисто-флюидных потоках являются металлофуллерены и графеноподобные частицы (отражено в разделе 5).

4. Предложена, защищенная патентом Республики Казахстан, новая технология механо-химической активизации извлечения золота и платиноидов из тонкодисперсной золото-платиноидно-сульфидно-углеродистой рудной массы месторождений «черносланцевого» типа, обеспечивающая высокую степень извлечения ценных компонентов и моделирующая фрагменты процессов рудообразования (отражено в разделе 6).

Практическая польза работы состоит в возможности использования полученных научных результатов и основанных на них критериев рудонакопления и рудолокализации в черных сланцах для более эффективного обоснования региональных и локальных прогнозов, что позволит существенно скорректировать стратегию развития минерально-сырьевой базы, в первую очередь, золотодобывающей отрасли региона и конкретных предприятий. Особенно это касается локальных прогнозов на платиноиды и редкие земли в нетрадиционных объектах «черносланцевого» типа. Знания по распределению полезных компонентов будут способствовать совершенствованию технологических и минерагенических исследований.

Научная новизна.

1. Впервые автором разработаны теоретические основы формирования золоторудных месторождений «черносланцевого» типа, определяемые в основном флюидогенными и метасоматическими процессами.

2. Впервые на основании применения минералогических исследований разного уровня автором определено распределение золота и платиноидов не только в сульфидах, но и в углеродистом веществе месторождений «черносланцевого» типа Казахстана, что повышает рудный потенциал этих объектов.

3. Впервые открыты в большом количестве нано- и микроформные минералы золота и платиноидов в сульфидах и углеродистом веществе.

4. Наноформные минералы золота и платиноидов находятся в химически связанном состоянии и заключены в определенные (фуллерено- и графеноподобные) наноструктурированные частицы, играющие ведущую роль в рудонакоплении и переносе рудных компонентов.

Реализация результатов исследований. В процессе проведения геохимических и минералогических исследований в золоторудных объектах «черносланцевого» типа Бакырчикского, Боко-Васильевского районов и на месторождении Кварцитовые Горки (Северный Казахстан) выявлено дополнительное количество золота, платиноидов и редких земель, развитых как в золотоносных сульфидах, так и в углеродистом веществе. Автор рекомендует применять подобные исследования при оценке золоторудных объектов, в том числе и слабоизученных рудопроявлений, которые могут перейти на иной уровень и стать интересными для использования в промышленности.

Апробация работы. Основное содержание работы изложено в 50 опубликованных (в том числе в соавторстве) статьях и в двух (коллективной и личной) монографиях.

С изложением основных идей диссертации, а также результатов проведенных работ, автор выступала с докладами на международных и республиканских совещаниях и конференциях:

1) VIII Международный конгресс «Органическая геохимия». Москва, 1977;

2) Всесоюзный семинар «Углеродистые отложения докембрия, нижнего палеозоя и их рудоносность». Фрунзе, 1978;

3) Всесоюзное совещание «Рудоносные метасоматические формации Урала». Свердловск, 1978;

4) V Всесоюзный семинар по вулканогенно-осадочному лито- и рудогенезу. Караганда, 1979;

5) V Всесоюзное совещание «Литология и осадочная геология докембрия». Алма-Ата, 1981;

6) Всесоюзное совещание «Геохимия углерода». Москва, 1981;

7) Международный геологический конгресс. Москва, 1984;

8) I Всесоюзная конференция по проблеме «Условия образования и закономерности размещения стратиформных месторождений цветных, редких и благородных металлов». Фрунзе, 1985;

9) Всесоюзное совещание «Оценка перспектив рудоносности геологических формаций при крупномасштабном геологическом картировании и поисках минерально-геохимическими методами». Ленинград, 1988;

10) Международная конференция «Проблемы рудных месторождений и повышение эффективности геологоразведочных работ». Ташкент, 2003;

11) Патент Республики Казахстан № 3304 от 2003 г. «Способ извлечения благородных металлов из сульфидных руд и отходов их переработки». Патентообладатель Л. Г. Марченко;

12) XXXVII Тектоническое совещание «Эволюция тектонических процессов в истории Земли». Новосибирск, 2004;

13) Международная конференция «Магматические и метасоматические формации и связанное с ними оруденение». Ташкент, 2005;

14) Международная научная конференция «Благородные и редкие металлы Сибири и Дальнего Востока». Иркутск, 2005;

15) Международная конференция «Проблемы геологии и разведки месторождений полезных ископаемых». Томск, 2005;

16) Международное совещание, посвященное 100-летию со дня рождения академика В. А. Кузнецова. «Актуальные проблемы рудообразования и металлогении». Новосибирск, 2006;

17) Международная конференция «Современные проблемы геологии и развитие минерально-сырьевой базы Республики Узбекистан». Ташкент, 2007;

18) Международная конференция «Современные проблемы геологии и разведки полезных ископаемых». Томск, 2010.

Благодарности. В процессе работы автор была окружена дружеской поддержкой сотрудников КазИМСа и ИГН им. К. И. Сатпаева, и хотя судьба разбросала нас по разным предприятиям, автор их помнит и выражает свою признательность и благодарность. К ним относятся В. А. Нарсеев, М. М. Старова, М. С. Рафаилович, И. Л. Фишман, Э. Ю. Сейтмуратова, К. А. Абдрахманов. Автор признательна доктору геол.-минер. наук Л. А. Мирошниченко, который оказывал большую поддержку при разработке научных исследований. Особую благодарность автор выражает тем, кто апробировал работу: докторам геол.-минер. наук М. С. Рафаиловичу, Х. А. Беспяеву, А. Б. Диарову, Ю. С. Парилкову. За безупречную работу и создание карт, рисунков и микрофотографий автор сердечно благодарит Т. В. Гойколову, Л. П. Парфенову, Н. П. Лупареву. За тонкие электронно-микроскопические определения микроформ золота и платиноидов и других элементов автор благодарна Л. В. Комашко, В. Л. Левину и П. Е. Котельникову.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из Введения, шести глав и Заключения общим объемом 294 страницы, включая 9 иллюстраций, 31 таблицу и приложения микрофотографий на 35 листах. Список цитированной литературы включает 259 наименований.

Содержание работы.

Работа состоит из шести глав. *Первая глава* посвящена рудоносным углеродистым формациям Казахстана, вмещающим различную минерализацию, среди которых выявляются углеродистые формации, имеющие геохимическую специализацию на золото. *Вторая глава* анализирует критерии золотоносности месторождений «черносланцевого» типа с предложением модели их формирования. В *третьей главе* рассматриваются парагенетические ассоциации, где кроме собственных исследований используется большой объем литературных данных по месторождениям «черносланцевого» типа. В *четвертой главе* разбираются особенности строения золота, платиноидов и других металлов и их распределение в золотоносных сульфидах и углеродистом веществе. В *пятой главе* рассматривается роль различных наноструктурированных частиц в рудонакоплении и используются литературные данные по свойствам фуллеренов и металлофуллеренов. *Шестая глава* посвящена созданию научных основ нанотехнологии извлечения полезных компонентов.

1. РУДОНОСНЫЕ УГЛЕРОДИСТЫЕ ФОРМАЦИИ КАЗАХСТАНА

Набор преобладающих парагенезисов пород определил разделение углеродистых формаций на пять типов, развитых в различных геологических условиях: терригенно-углеродистый, карбонатно-терригенно-вулканогенно-углеродистый, карбонатно-углеродистый, вулканогенно-кремнисто-углеродистый, кремнисто-углеродистый. Каждый тип имеет определенную металлогеническую специализацию. Наиболее золотоносными являются терригенно-углеродистая и карбонатно-терригенно-вулканогенно-углеродистая формации. Полиметаллическая нагрузка характерна для карбонатно-углеродистой формации, а редкометаллическая, фосфорная, железо-марганцевая, железисто-кварцитовая – для вулканогенно-кремнисто-углеродистой и кремнисто-углеродистой формаций.

Терригенно-углеродистая формация (ТУФ). Такая формация на Кокчетавском Срединном массиве и его обрамлении представлена песчано-сланцевой шарыкской свитой общей мощностью более 1000 м, содержащей большое количество точек минерализации и месторождений с золото-кварц-сульфидным морфотипом руд (Васильковское, Орловское, Новоднепровское). Нижнепалеозойская ТУФ ордовикская Большого Каратау мощностью 500 м содержит многочисленные рудопроявления и точки минерализации золота и серебра. Нижнепалеозойская ТУФ (нижний кембрий) Восточного Зауралья мощностью 3500 м содержит

рудопроявления Джетыгаринской группы. Нижнекембрийская ТУФ низязской свиты Ерементауского района мощностью до 2000 м включает многочисленные рудопроявления золота. ТУФ нижнего–среднего ордовика – кушакинская свита Шу-Или-Бетпакадалинского района вмещает многочисленные месторождения и рудопроявления золота. В ТУФ верхнего ордовика (дуланкаринская и андеркенская) развиты месторождения акбакайской группы (Акбакай, Аксакал и др.). В Щербактинском районе (щербактинская свита нижнего–среднего ордовика) развиты не крупные объекты золота (Чокпар и мелкие рудопроявления). ТУФ турне-визейского возраста – полтаво-брединская свита песчано-сланцевая Восточного Зауралья мощностью 1200 м имеет рудопроявления кумакского и брединского типов. Терригенно-углеродистая и карбонатно-вулканогенно-углеродистая формации среднего карбона (буконьская, калбинская и даубайская свиты) включают гигантские и крупные золото-сульфидные месторождения Бакырчикского рудного поля и большое количество месторождений золото-кварцево-жильного типа.

1.1. Геотектоническое положение золотоносных углеродистых формаций

В мире огромные площади занимают углеродсодержащие толщи, но далеко не все они рудоносны и не все включают крупные месторождения.

Одной из главных проблем современной геологии и металлогении черных сланцев остается проблема глубинного строения регионов с формированием рудоносных углеродистых формаций. В связи с открытием в Центрально-Азиатском регионе крупных золоторудных объектов (Мурунтау, Кумтор, Бакырчик) интерес к таким супернакоплениям металлов в черных сланцах резко возрос, что явилось толчком к разработке моделей их образования. Для месторождений характерна связь с глубоко проникающими нарушениями, что отмечалось многими исследователями. Эти дислокации пересекают границы плит, палеорифты, сутурные зоны, орогенические пояса и характеризуются наличием длительно действующих тепловых потоков, которые обладают большим запасом летучих компонентов, на протяжении многих миллионов лет обеспечивающих развитие процессов магматизма и рудообразования. Особенно интересен момент связи с мантийными флюидными потоками, которые достигают надастеносферных слоев и, что очень важно, перестают зависеть от горизонтальных перемещений литосферных плит по астеносферному слою. Формирование крупных месторождений связано с несколькими геодинамическими обстановками. Накопление рудной минерализации

в углеродсодержащих породах начинается с образования рифтогенных фаций (континентальный рифт). В этой обстановке появляется рассеянная минерализация с вышекларковыми значениями рудных элементов. Восстановленные флюиды углеродного состава формируют широкомащтабные отложения углеродсодержащих пород или переходят в углеродистый метасоматоз с привнесом тонкодисперсного металла – золота, серебра, сурьмы, мышьяка, платиноидов и др. На рубеже раннего и позднего архея восстановленные флюиды проникают в земную кору дискретно, только вдоль зон глубинных разломов с формированием специфических метасоматитов и тектонитов с тонкодисперсным алмазом, графитом, антраксолитом, керитом, битумоидами (Летников, 1988, 2001).

Вывод о глубинном происхождении золотоносных потоков (на примере Кызылкумского сектора Западного Узбекистана) можно сделать на основе изучения газово-жидких включений в рудах и околорудных породах и изотопных характеристик рудного свинца (Бертман, 2003).

Идея глубинного источника углеродистого вещества и тяжелых металлов, привносимых в терригенные толщи, рассматривалась на примере рудного поля Мурунтау А. А. Маракушевым и В. А. Хохловым (1992).

1.2. Геохимическая и металлогеническая специализации золотоносных углеродистых формаций и сопутствующих магматических образований

Рудоносность углеродистых формаций и их металлогеническая специализация не находится в прямой зависимости от содержания углеродистого вещества в среде, а определяется общей геологической историей развития того или иного региона, составом ведущего парагенезиса литофаций вмещающих пород, характером метаморфизма, метасоматоза, магматических и флюидогенных процессов.

В разрезах терригенных углеродистых толщ Западной Калбы не наблюдалось горизонтов с повышенными или пониженными содержаниями осадочно-диагенетического золота. На стадиях седиментации, диагенеза, регионального метаморфизма накопления золота в породах не происходило. Все повышенные его концентрации приурочены к зонам трещиноватости, разрывов, брекчирования и обусловлены наложением гидротермально-метасоматических процессов. Явления перераспределения и мобилизации металла метаморфогенными растворами при региональном метаморфизме пренит-пумпеллитовой фации не играли заметной роли в рудогенезе. Среди пород рудного поля, да и региона в целом, не

установлено повышенной или резко пониженной фоновой золотоносности (Коробейников, 1990, 1997).

Тем не менее, геохимическая специализация должна выявляться для углеродистых формаций с целью определения качественной характеристики литогеохимии слагающих ее фаций и определения связей металлов с углеродистыми соединениями. Геохимическая специализация углеродистых формаций раскрывает их перспективность на обнаружение полезных ископаемых. По контрастности геохимических ассоциаций выделяются ряд золотоносных формаций с высоким кларком концентраций золота в породах: калбинская, буконьская, щербактинская, андеркенская, шованская и другие формации с соответствующими месторождениями. Огизтауская и киинтасская формации имеют только самые малые кларки концентрации золота, т. е. они не имеют исходной геохимической специализации на золото, а находящиеся в этой формации рудопроявления Киинтас и Кызылаус не перспективны. Включающие их вулканогенно-кремнисто-углеродистые формации по ранговой корреляции не имеют никаких связей с углеродистыми соединениями.

1.3. Генетические типы золотого стратиформного оруденения

В Казахстане выделяются тринадцать стратоуровней, содержащих различные генотипы золотого стратиформного оруденения. На золото геохимически специализированы терригенно-углеродистые формации палеозоя с количественным преобладанием контрастности содержаний золотой ассоциации сравнительно с отложениями докембрия. Ассоциации золота с мышьяком характерны почти для всех корреляционных зависимостей золотоносных формаций, кроме кокджотской. Парагенетические геохимические ассоциации, характерные для определенного вида углеродистых формаций (геохимическая специализация), под воздействием различных процессов превращаются в продуктивные. Терригенно-углеродистые формации (калбинская, буконьская и др.) характеризуются золото-мышьяковой и золото-серебро-мышьяково-сурьмяной ассоциациями. Карбонатно-вулканогенно-терригенно-углеродистые формации, кроме золото-мышьяковой, имеют золото-медную и золото-редкометалльную ассоциацию (шарыкская свита). Распределение золото-полиметаллической и золото-редкометалльной ассоциации в терригенно-углеродистых и вулканогенно-карбонатно-терригенных углеродистых формациях отражает вертикальную геохимическую зональность золоторудных объектов: первая находится на верхнем уровне, вторая – на

нижнем. В вулканогенно-кремнистой формации отмечается сидерофильная и полиметаллическая парагенетические ассоциации, а золотая – вторична и не коррелируется ни с одной из вышеназванных ассоциаций (огизтауская формация).

Вывод. Для оценки геохимической специализации углеродистых формаций были применены расчеты геохимических параметров по контрастности содержаний рудогенных элементов и корреляционным связям между собой и с углеродистыми соединениями. Наиболее перспективными на золото являются терригенно-углеродистые формации, имеющие высококонтрастные (от среднего кларка) содержания золото-мышьяковой ассоциации и положительную корреляционную связь этой ассоциации с углеродистыми соединениями.

2. МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ «ЧЕРНОСЛАНЦЕВОГО» ТИПА

2.1. Критерии золотоносности месторождений «черносланцевого» типа

Образование комплексных месторождений золота и платиноидов в черных сланцах тесно связано с рифтовыми процессами, зонами глубинных разломов, деструкцией земной коры, способствующими формированию огромных масс пылевидного вещества (диспергированные частицы) и одновременному поступлению из глубин земли и осаждению эндогенного углерода и благородных металлов. На заключительных, коллизионных надвиговых этапах для локализации таких месторождений большую роль играли взрывные явления, восстановленный тип метасоматоза, потоки специфических рудоносных флюидизатов, обогащенных углеродистыми соединениями.

Многолетние исследования углеродистых соединений и их связей с рудной ассоциацией позволили автору выделить золото-платиноидно-сульфидно-углеродистую парагенетическую рудную ассоциацию, в которой золото и платиноиды в микро- и в наноформном состоянии включены как в сульфиды, так и в углеродистые соединения. В битумоидах спиртобензольной фракции золото тесно связано с окисленными углеводородами, представленными карбонильными и карбоксильными углеводородами и металлоорганическими соединениями. Электронно-микроскопические и физико-термические данные по исследованию твердого углеродистого вещества определили его шунгитовое состояние и наличие в нем микросфер золота и других компонентов. В шунгитах определены фуллерены.

Возможность существования фуллеренов в шунгитах определяется взрывными событиями, которые сопровождали обогащенный углеводородами флюидный поток.

На месторождениях Бакырчикского рудного поля шунгиты меняют свои физические свойства, совершенствуя свое строение от надрудных зон в сторону богатых руд. В этом же направлении увеличивается количество кислородсодержащих углеводородов. Надрудные зоны значительно обогащены твердым углеродистым веществом, а рудные – жидкими углеводородами, максимумы которых характерны для богатых руд с игольчатым арсенопиритом. Жидкие углеводороды в рудах коррелируются не только с Au, но и со всеми рудогенными элементами: Ag, As, Sb, Cu и петрогенным калием, что свидетельствует о связи золотого оруденения с углеводородным флюидом, обогащенным калием.

Углеродистые метасоматиты проявлены очень широко и имеют свой состав, меняющийся по вертикали (Марченко, 1985). Они могут проявляться как всей колонной, так и частично, что определяет масштабы оруденения на глубину, уровень формирования или эрозионный срез месторождений. Тесная ассоциация золото-сульфидной рудной минерализации с углеродистым веществом и значительные содержания рудогенных элементов в углеродистых соединениях подтверждают правильность выделения автором золото-сульфидно-углеродистой рудной формации. Рудные зоны Бакырчикского рудного поля ассоциируют с метасоматитами по вертикали (сверху вниз): углеродистые аргиллизиты (шунгит–битумоиды–каолинит–гидролюда), углеродистые серицитолиты (шунгит–битумоиды–кварц–серицит), углеродисто-слиудисто-карбонатные (шунгит–битумоиды–серицит–флогопит–брейнерит–доломит), углеродсодержащие слюдиты (шунгит–битумоиды–флогопит–серицит). Аргиллизиты занимают верхние уровни и совмещены с богатыми рудами месторождений Глубокий Лог и Бакырчик, флогопит-серицитовые метасоматиты занимают более глубокие уровни Бакырчика и в основном развиты среди богатых руд месторождений Большевик (Бакырчикское рудное поле) и Кумтор.

В процессе метастабильного подъема мантийного углеводородно-неорганического флюида по глубинным разломам в первую очередь конденсируются элементоуглеводородные соединения, а позже – производные водонеорганической ветви флюида, что определяет двухэтажную металлогеническую зональность, а именно: углеродистые соединения сменяются гидротермальными образованиями. Это многоплановое развитие можно проследить на примере Мурунтауского рудного поля, где ореолы биотит-углеродистых метасоматитов сменяются кварц-микроклиновыми с подчиненным развитием шунгита и графита.

О глубинном источнике углерода на рассматриваемых объектах золото-сульфидно-углеродистой формации свидетельствуют: в первую очередь, данные изотопии углерода, во-вторых – высокотемпературные газово-жидкие включения в кварце, обогащенные CO и CH₄, в-третьих – тесная корреляция золота и других рудогенных элементов с жидкими углеводородами и калием, в-четвертых – широкое развитие самородных металлов, обычно характерных для флюидных фаз базит-гипербазитового магматизма: Cr, Ti, Mn, Zn, Cu, W и др. На Сухом Логе установлены самородные металлы – Au, Ag, Pt, Cr, Fe, W, Ti, Pb, Sn, Cu и их сростания. При формировании золоторудных месторождений «черносланцевого» типа (Сухой Лог, Россия, Левицкий и др., 1980, 1981, 1983; Мурунтау, Даугызтау, Узбекистан, Тапаева, Генералов, 1993; Бакырчик, Казахстан, Марченко, 1979, 1984, 1985, 1989; Карлин, Невада, Radke, 1985) перенос золота и, возможно, других компонентов осуществлялся в основном в виде легколетучих соединений, устойчивых в восстановленных углеродистых флюидах, то есть в виде металлоорганических соединений и кластерно-комплексных агрегатов.

О глубинном источнике углерода также свидетельствуют региональные факторы. Рудоносные черные сланцы во многих районах развиты вдоль крупных глубинных разломов: в прогибах, региональных зонах сдвига (зонах смятия). Многие золоторудные объекты, в том числе «черносланцевые», имеют видимые или невидимые связи с глубинными базит-гипербазитовыми или офиолитовыми комплексами. И, наконец, в этих объектах широко развиты специфические магматогенные тела – флюидизаты, обогащенные углеродистыми соединениями, шунгитом и рудными минералами.

Флюидизаты – магматогенные брекчии, формирующиеся в процессе эволюции флюидно-эксплозивных систем различного состава (Голубева, Махлаев, 2002; Reynolds, 1954; и др.). Эти брекчии имеют большое петрологическое и металлогеническое значение.

Существует другой тип флюидизатов, а именно флюидизаты, обогащенные черным углеродистым веществом, которые встречаются на крупнейших золоторудных месторождениях, ассоциирующих с черными сланцами. Выделение этого типа сопряжено с большой трудностью распознавания. Во-первых, некоторыми исследователями признается только биогенная природа углеродистого вещества и, во-вторых, структуры брекчии «затушеваны» метасоматозом и интенсивным смятием.

Углеродистые флюидизаты (Марченко, 1978, 1980, 2004) описаны на Боко-Васильевском и Бакырчикском золоторудных полях, где они названы гибридными eksploзивными брекчиями и битуминизированными лавобрекчиями. Углеродистые флюидизаты на Васильевском золоторудном

месторождении развиты в зоне надвига и представлены мощной полосой (70–100 м), подсеченной на глубине скважинами и фиксируемой в разведочной шахте.

Эксплозивные углеродистые брекчии развиты на большинстве месторождений Бакырчикского золоторудного поля. Они не имеют видимых переходов в магматические фации и представлены в основном «слепыми» телами. Редко отмечается их переход в лавобрекчии по простираннию. Брекчии сопровождаются субвулканическими габбро-диабазовыми телами, пересекаются дайками диоритовых и диабазовых порфиров и сиенито-порфиров. Брекчии исчезают за пределами рудного поля. Очень характерны повышенные содержания золота в глыбовых обломках витрокластитов. Золотоносность эксплозивных брекчий и гибридных лавобрекчий усиливается в зонах интенсивного окварцевания. По данным Заири (1978), вмещающие углеродсодержащие породы на месторождении Бакырчик имеют $\delta^{13}\text{C}$ –14... –31 ‰. Шунгиты характеризуются широким диапазоном изменчивости изотопии углерода $\delta^{13}\text{C}$ от –22 до +26,8 ‰. Новообразованные карбонаты имеют значения $\delta^{13}\text{C}$ –2,5...–10 ‰, $\delta^{18}\text{O}$ +12...+18 ‰. С глубиной устанавливается тенденция к утяжелению изотопа серы $\delta^{34}\text{S}$ пирита и арсенопирита (от $\delta^{34}\text{S}$ –4... –6 ‰ на горизонте 0,5 км до $\delta^{34}\text{S}$ 0,0 ‰ на горизонте 1,5 км). Исследован изотопный состав серы арсенопирита, пирита и антимонита месторождения Суздальское (Ковалев и др., 2011), где значения $\delta^{34}\text{S}$ пирита ранней продуктивной ассоциации составляет 0,0... –3,3 ‰, игольчатого и призматического арсенопирита укладываются в интервал –1,2... –3,2 ‰. Эти данные указывают на преимущественно мантийный источник основного объема серы при незначительном участии легкой коровой серы. В рудной зоне Бокосильевского поля значения изотопа $\delta^{34}\text{S}$ меняются от +2 до +12 ‰ в кварцевых жилах и кварцевых штокверках, а в прожилково-вкрапленных и вкрапленных рудах –12...0 ‰ (Коробейников, 1999, 2006; Ананьев, Коробейников, 2009).

Если некоторые исследователи тесную корреляцию углеродистого вещества с металлами комментируют как признак сингенетичности металла с осадконакоплением, игнорируя многие другие признаки эндогенного характера, то наличие углеродистых веществ в составе метасоматитов, развитых по цементу эксплозивных брекчий (Томсон и др., 1989, 1993), уже ни у кого не может вызвать негативного мнения.

Тяжелые углеводороды, насыщающие углеводородные мантийные флюиды, с изменением температурного градиента при подъеме способны детонировать, что приводит либо к плавлению вмещающих пород с образованием магматических очагов (при высокой температуре), либо к образованию эксплозивно-брекчиевых потоков в флюондизированном

состоянии (при снижении температуры). Образование кимберлитовых трубок – яркий пример мощных взрывов. Углеродистые флюидизаты, в отличие от кимберлитовых, формировались на меньших глубинах и сопровождались восстановленным метасоматозом, несущим либо основную часть рудных металлов (Карлин, Даугызтау, Бакырчик, Кумтор, Сухой Лог), либо подчиненную (Мурунтау).

Источники восстановленного флюида в Чарско-Западно-Калбинской зоне (Бакырчикское и Бoko-Васильевское рудные поля) определяются активными перемещениями террейнов, начиная с докембрия и кончая палеозоем, что выражается наличием недифференцированных ультрамафитов Чарского комплекса, которые корнями связаны с глубинными зонами раскрытия (растяжения). Углеродисто-флюидизированная система определяет образование рудоносных флюидизатов и способствует переносу глыбовых блоков (террейнов) древнего возраста вверх по ходу этих флюидизатов.

Гипербазиты Чарского комплекса, развитые в Чарско-Западно-Калбинской сутурной зоне, относятся к докембрийскому циклу и специализированы на золото, кобальт, никель и платину. Источник платины, палладия, как и золота, связан не только с углеродистым флюидом, но и с офиолитовой формацией.

Следует подчеркнуть, что многие золоторудные углеродистые формации мира с крупными объектами золота развиты в различных структурах земной коры, почти всегда ассоциируют с породами офиолитовой или базит-гипербазитовой формаций.

Происхождение углеродистых флюидизатов, как и классических флюидизатов-кимберлитов, связано с глубинными флюидными потоками, порождающими взрывные структуры. В кимберлитах тонкая сыпь шунгита распределяется во флюидных включениях оливина и граната. В углеродистых флюидизатах шунгит развит в цементе обломков брекчий, в связующей массе обломков витрокластитов и пикритов. Углеродистые флюидизаты, сменяемые в рудной зоне углеродистыми метасоматитами, часто фиксируются в последних как реликты и не развиты за пределами рудной зоны. Специфический рудный флюид со взрывами сопровождал проход флюидизатов в рудоконтролирующие структуры. Этот флюид, вероятно, был одним из дифференциатов мантийного флюида, обогащенного углеводородами, который в процессе метастабильного подъема по глубинным разломам конденсировал металлоорганические соединения и имел высокие критические температуры. Так как углеводороды при определенных условиях сами способны детонировать, этот процесс приводил к образованию explosивно-брекчиевых потоков во флюидизированном

состоянии, обогащенных углеводородными соединениями в квазижидком или твердо-жидком виде.

Взрывные структуры порождаются рудоносными флюидными потоками. Флюидные потоки обогащены пылевидными наночастицами и крупными обломками различного генезиса. Результатом взрывных событий являются и флюидизаты, обогащенные золотом, углеродистыми соединениями и кварцем с импактными микроструктурами и включениями карбидов, тонких алмазов черного цвета.

2.2. О генетике рудоносных углеродистых флюидов

Шунгит и углеводороды встречаются часто на различных объектах эндогенного происхождения. В расслоенном интрузиве Стиллиутер рудный штокверк с платиной содержит до 10% графита, тесно ассоциирующего с сульфидами. В пределах Оспинско-Китойского района углеродизированные гипербазиты обогащены шунгитом, графитом и платиноидами. Изотопия углерода соответствует мантийному источнику.

Многими исследователями роль углерода в процессе рудогенеза определяется двойко: 1) углерод имеет соединения с металлами, при определенных термодинамических параметрах отторгает рудную примесь; 2) углерод служит геохимическим (сорбционным) барьером на пути гидротермальных флюидов, несущих рудные компоненты.

Флюидизаты, как проводники рудоносных восстановленных флюидов, развиты на многих разноглубинных эндогенных объектах. В кровле траппов Норильских месторождений развиты эруптивные брекчии (такситовый горизонт) с обломками графита и керогена; в такситовом горизонте Верхнеталнахского массива описано габбро с агрегативным графитом и с аморфным антраксолитом в мезостазисе. В рудах Талнахского месторождения среди сульфидов известны находки карбидов W, Si, Fe и антраксолита с графитом. Изотопия углерода в брекчиях меняется в диапазоне от $-22,3$ до $-23,4\%$. Жидкие битумоиды в кварцево-сульфидных рудах имеют изотопию углерода от $-27,8$ до $-30,3\%$. Источники рудообразующих растворов – глубинные мантийные и корово-мантийные. Базитовые магмы в этом районе достигали поверхности Земли, заполняли платформенные депрессии, а гипербазитовые, в основном, оставались на глубине, внедряясь в основание коры. Фильтрующиеся через гипербазитовые расплавы трансмагматические восстановленные флюиды приводили к земещению платформенного чехла с траппами и подвергали их флюидной обработке (Маракушев и др., 2003). В результате чего образованы все типы руд месторождений Норильского рудного узла.

М. К. Сатпаевой была предложена оригинальная гипотеза генезиса медистых руд Жезказгана, где привнос металла во вмещающие осадочные породы был определен сверхподвижным высокотемпературным сульфидным расплавом. Жезказганская группа месторождений приурочена к глубинной меридиональной структуре, по которой, вероятно, и происходило поступление рудных расплавов мантийного происхождения. Этот расплав был обогащен летучими с большим количеством углеводов, о чем свидетельствует широкое развитие в рудной зоне битумоидов и антраксолит-шунгита.

По нашему мнению, руды Жезказгана определены инъекционно-флюидизированными потоками, обогащенными углеводородами и связанными в пространстве с углеродсодержащими флюидизатами. В рудной зоне жидкие битумоиды обогащены рудными компонентами, а антраксолит-шунгит находится в тесном срастании с борнитом и другими сульфидами. Самые богатые борнитовые руды коррелируются с раймундовскими горизонтами конгломератов, обогащенными битумоидами.

Конгломераты золоторудного Витватерсранда представляют собой не что иное, как углеродистые флюидизаты, в которых обломки – «капли» кремнезема размером до 2 см – составляют 80% породы и образуют «дробь» и «шрапнель». «Капли» кремнезема связаны перемычками, зональны и имеют все признаки жидкостной несмесимости в сульфидно-урано-золото-углеродистой матрице. В цементе развиты твердые битумы с повышенным содержанием золота. Налицо генетическая связь с гипербазитовой магмой со щелочной направленностью. Ощелачивание расплавов сопряжено с массовым выносом кремнезема, который образовал «капли» – обломки конгломератов и определил ураново-золотоносный характер оруденения (Маракушев, 1996).

Таскоринское золоторудное месторождение (Казахстан) представляет собой рудно-эксплозивное сооружение с золотом и сопровождается адуляр-кварцевыми метасоматитами. Шунгит присутствует в эксплозивных брекчиях, золото количественно растет с глубиной.

Генетика углеродистого рудоносного флюида определяется температурным градиентом и зависит от скорости перемещения (подъема) и состава подпирающего офиолитового или базальтового диапира. При низких температурах образуются эксплозивно-магматогенные флюидизаты, обогащенные шунгитом (плюс фуллерены и графены), сопровождаемые углеродистым метасоматозом и подстилающимися гипербазитами или офиолитами. Здесь же развиваются эпитермальные месторождения с эксплозивными брекчиями, содержащими углеродистое вещество. При высоких температурных условиях происходят плавление пород и формирование гипербазитов, обогащенных углеродистым веществом, сопро-

вождаемых в ореоле углеродистыми черными сланцами, обогащенными, как и углеродистые гипербазиты, платиноидами. При быстром высоко-скоростном подъеме офиолитового диапира происходит формирование углеводородов. Водород из мантии действует как катализатор (Юркова, 2011). В районе полиметаллического месторождения Кок-Су в Казахстане обнаружен мелкий диапир кремнисто-шунгитового состава, винтом вклинившийся в древние карбонатные толщи, с обломками ультрабазитов, габброидов и гибридных магматических брекчий с шунгитовым цементом. Внедрение подчеркнуто элементами залегания, отражающими винтовое состояние.

Углеводородный флюид – энергетический двигатель, в результате действия которого формировались флюидизаты и углеродистый метасоматоз, несущие в кору земли минерализацию в парагенезе с углеродистым веществом (минерализация плюс углеродистое вещество = минеральный тип) и, возможно, эндогенную нефть.

Вывод. На основании детальных петрологических и минералогических исследований метасоматических и магматогенных пород и изучения огромного фактического материала литературных данных по флюидогенным породам определено большое значение в их образовании восстановленного рудоносного потока, несущего как углеродистое вещество, так и рудные элементы (золото, платиноиды и др.). Углеродистые флюидизаты ведут себя как проводники рудоносных восстановленных флюидов, развитые на разноглубинных эндогенных объектах. Современный уровень геологических знаний отмечает ведущую роль в эндогенном рудообразовании восстановленных рудных систем, обогащенных углеводородами, определяющих как формирование рудовмещающих, магматических и магматогенных тел (флюидизатов), так и характер эндогенного оруденения с различной металлической специализацией. Для всех перечисленных рудных объектов характерны тесные парагенные связи углеродистого вещества с металлами, что позволяет объединить эти объекты в группу флюидогенных месторождений.

3. ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ ПРОДУКТИВНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАЗАХСТАНА И ЗАРУБЕЖНЫХ СТРАН

Наиболее информативным для типизации месторождений является состав продуктивных парагенетических минеральных ассоциаций. Парагенетическая минеральная ассоциативность проявляется как на макро-, так и на микро- и наноуровне.

3.1. История моделирования гидротермального рудообразования на золоторудных месторождениях

Гидротермальное рудоотложение контролируется многочисленными факторами, из которых многие исследователи главную роль отводят именно температуре рудообразующих растворов и изменению их кислотности. Это, в первую очередь, работы Д. С. Коржинского (1965), В. А. Жарикова (1967, 1979) и Л. Н. Овчинникова (1988). Оценка температуры образования продуктивных ассоциаций часто определялась априорно с подразделением рудных объектов на гипотермальные, мезотермальные и эпитеермальные. Использование газовой-жидких включений в минералах рудной ассоциации смогло дать некоторую возможность восстановить температуру формирования объектов.

Существует множество классификаций золоторудных месторождений. Н. В. Петровская (1967, 1976) и Г. Шнейдерхен (1958) одними из первых среди основных признаков систематики выделили минеральную продуктивную ассоциацию. А. А. Кременецкий и Э. Ф. Минцер (1995) предлагали выделять минеральные типы, которые характеризуются проявлением в рудах продуктивной минеральной ассоциации полезного компонента. Этот аспект, по мнению названных исследователей, «дает основание называть минеральные образования рудой, и он же определяет основные технологические качества руд». Ими установлены следующие наборы минеральных типов: золото-пирит-арсенопиритовый, золото-полисульфидный, золото-теллуридный, золото-антимонитовый и золото-киноварный. Три первых из них выделены Н. В. Петровской ещё в 1967 г. Вышеназванные минеральные типы характерны не только для собственно золоторудных месторождений, они же определяют золотоносность месторождений с попутным золотом.

Существует группа золоторудных ст р а т и ф о р м н ы х месторождений или, как их называют, месторождений «черносланцевого» типа, для которых характерны в основном первые три минеральных типа. Автором выделены золоторудные формации, в которых развиты различные минеральные типы, отмечено участие в этих парагенезисах углеродистого вещества. Было предложено название «углеродисто-мышьяково-золоторудная формация» (Марченко, 1980), в которую включены кварц-пирит-арсенопирит-углеродисто-золотой минеральный тип (месторождение Бакырчик и др.), кварц-альбит-пирит-калаверит-арсенопирит-углеродисто-золотой минеральный тип (Кулуджун и др.), кварц-пирит-антимонит-углеродисто-золотой минеральный тип (Кварцитовые Горки), кварц-аду-

ляр-пирит-углеродисто-золото-серебряный минеральный тип (Архарлы), кварц-адуляр-пирит-молибденит-углеродисто-серебряно-золотой минеральный тип (Таскора), кварц-карбонат-углеродисто-магнетит-альбит-кобальт-золотой минеральный тип (Карамурун).

3.2. Формы золота в гидротермальных месторождениях (литературные данные)

В большинстве гидротермальных месторождений основная часть благородных металлов сконцентрирована в пирите, арсенопирите, халькопирите, галените, сфалерите, пирротине, антимоните, тетрадимите (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; Chryssoulis et al., 1980; Миронов и др., 1987; Зеленов, 1989). Размер золотин в сульфидах может колебаться от 0,1 до 150 микрон и выше. По крупности частиц золото делят: а) крупное золото $>0,1$ мм (100 мкм), очень крупное 1–5 мм, самородки > 5 мм); б) мелкое золото от 0,1 до 0,001 мм (от 100 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 начинается область наноминералогии и частиц типа фуллеренов.

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-проводников» (Войцеховский и др., 1975; Таусон и др., 1996).

3.3. Золоторудные месторождения «черносланцевого» типа

К этой группе можно отнести месторождения, приуроченные к «черносланцевым» толщам верхнепротерозойских или палеозойских терригенных комплексов, выделяемых в отдельный генетический тип (Константинов, 1982; Нарсеев и др., 1989; Сорокин, 1993; Сафонов, 1997; Новожилов, Гаврилов, 1999; Некрасов, 2000; Буряк и др., 2002). Содержание сульфидов, среди которых важную роль играют золотоносный пирит и арсенопирит, составляет обычно 3–7% (Schwartz, 1944; Петровская, 1967; Boyle, 1979; Иванюк, 1984; Новожилов, Гаврилов, 1999). Среди месторождений этого типа наиболее известные – Олимпиада, Нежданниковское, Наталкинское, Майское, Советское в России; Мурунтау, Кокпатас, Зармитан, Даугызтау, Амантайтау в Узбекистане; Бакырчик в Казахстане; Чоре в Таджикистане; Кумтор в Киргизстане; Мазер Лод в США; Бендиго, Олимпик Дэм в Австралии.

Рудные тела обычно представлены пластообразными или жильными зонами среди терригенных пород. Одной из особенностей месторождений «черносланцевого» типа является проявление углеродистого метасоматоза (Иванкин и др., 1985; Марченко и др., 1985).

Для этих месторождений ранняя золото-сульфидная ассоциация является наиболее продуктивной. Характерны наиболее высокие содержания «упорного» золота, связанного с сульфидами (более 50%) и значительное преобладание золота над серебром (в 2–4 раза) (Иванюк, 1984; Новожилов, Гаврилов, 1999). Золото в сульфидах является достаточно высокопробным. Для ранней продуктивной стадии пробность установлена на уровне 1000–860, а для поздней полисульфидной 920–780. Доля раннего субмикроскопического «упорного» золота изменяется от 35 до 100%. Средние содержания золота в рудах от 3 до 15 г/т. Оруденение обычно прослеживается до глубин 1–5 км. Как правило, руды имеют комплексный характер; наряду с золотом, промышленный интерес представляют сурьма, вольфрам, реже – серебро и мышьяк.

3.4. О формах нахождения золота в рудах месторождений «черносланцевого» типа

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

является универсально распространенной. Понятие «невидимое золото» включает тонкодисперсное золото, не выявляемое оптическими методами (коллоидное, кластерное), и химически связанное золото в сульфидах. Невидимая форма нахождения золота во вкрапленных сульфидных рудах связана с мелкокристаллическим арсенопиритом и тонкозернистым пиритом. Наиболее высокие содержания «невидимого золота» установлены в игольчатом арсенопирите. Присутствие «невидимого золота» в сульфидах придает рудам упорные свойства, затрудняя извлечение из них золота. Поэтому данные по распределению «невидимого золота» в рудах и отдельных минералах имеют большую ценность для разработки рациональных схем обогащения руд. Проблема «невидимого золота» приобрела большое значение в связи с тем, что во многих странах месторождения вкрапленных золотых руд с упорными свойствами («черносланцевый» тип), обладающие большими запасами, являются основным источником золота.

Основной вывод (литературные данные) сводится к тому, что на многих объектах максимально золотоносными считаются (из сульфидов) арсенопириты, особенно золотоносны арсенопириты с наиболее высоким серно-мышьяковым отношением. Наиболее высокие содержания обнаружены на месторождениях Ле Шантеле и Виллеранж (Франция) – 12 000–13 000 г/т, Конгресс (Канада) – 13 000 г/т. Однако эти месторождения, наоборот, имеют арсенопирит с высоким отношением мышьяка к сере.

3.5. Платиноиды золоторудных месторождений «черносланцевого» типа

Вопросы платиноносности руд Кызыловской зоны смятия освещены в публикациях (Коробейников, 1999; Рафаилович, 2003, 2008; Ананьев, Коробейников, 2009). Содержания платиноидов получены различными видами анализов: инверсионным вольт-амперометрическим (Томский политехнический университет), пробирным (Красноярский завод цветных металлов), сцинтилляционным эмиссионным спектральным (СО РАН, г. Иркутск).

По материалам сотрудников Томского политехнического университета (Коробейников, 1999; Ананьев, Коробейников, 2009), в сульфидизированных углеродистых алевролитах и алевропесчаниках содержания Pt и Os достигают первых г/т. Содержания МПГ в прожилково-вкрапленных пирит-арсенопиритовых рудах Бакырчика и Большевика до 1,0 г/т (данные вольт-амперометрического, пробирного и сцинтилляционного спектрального анализов). Платина накапливается в гравитационных и флотоконцентратах.

Первые определения содержаний платиноидов в золоторудных месторождениях Бакырчикского рудного района проведены А. Ф. Коробейниковым в 1994 г. Платина в повышенном количестве отмечается в сульфидных рудах Бакырчикского района – от 11 до 26 г/т, а на Боко-Васильевском районе развит иридий – от 12 до 42 г/т.

На месторождении Кварцитовые Горки среди платиноидов преобладают наиболее ценные – платина и иридий, приуроченные к метасоматитам углеродисто-серичитового состава. Анализы трех проб показали суммарное содержание платиноидов от 91,4 до 240 г/т.

4. МИКРО-НАНОМИНЕРАЛОГИЯ ЗОЛОТА И ПЛАТИНОИДОВ В ЧЕРНЫХ СЛАНЦАХ

4.1. Проблема состояния золота в сульфидах

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.

Важной особенностью кристаллохимии золота является то, что это элемент с сильной тенденцией к эндокриптии, т. е. способностью к вхождению в структуры других минералов с помощью присущих им дефектов. Нами золото обнаруживается в центральной части зонарного пирита в пузыристой микротекстуре (электронно-минералогические исследования).

Другим перспективным направлением в геохимии и кристаллохимии золота является изучение состава и структуры поверхностных неавтономных нанофаз на минеральных кристаллах, их поглотительной способности в отношении золота. Неавтономные фазы (НФ) быстрее всего сформировались как «предфазы» не в процессе зарождения и роста, а в процессе взаимодействия компонентов системы с поверхностью уже существующей фазы. Подобные НФ могут играть активную роль в поглощении микроэлементов реальными кристаллами (в пределах 100–300-нанометрового окисленного слоя). Пределы вхождения золота примерно на два порядка величины превышают «истинную» изоморфную емкость кристаллов (CdS , PbS , FeS_2). Концентрация золота в этих кристаллах сильно зависит от их кристаллохимических особенностей, геохимических параметров среды минералообразования и, прежде всего, от температуры, летучести серы в системе (Таусон и др., 1993–2008).

Геохимическая роль поверхностной неавтономной нанофазы (НФ) состоит в поглощении микроэлементов, несовместимых со структурой пирита (или другого минерала-хозяина), нелегко приспособляющихся к менее жесткой структуре НФ.

4.2. Новые формы существования вещества на наноуровне (наноминералогия)

В связи с происходящей в последние годы интервенцией минералогии и петрографии в область объектов нанометровых размеров возрастает интерес к формам структурной организации вещества на наноуровне. При этом принципиально важным оказывается то обстоятельство, что структурообразующую роль могут играть не только отдельные атомы и молекулы или их небольшие группировки (тетраэдрические или октаэдрические комплексы), но и достаточно крупные атомные образования. Согласно кластерной (или кватаронной, по А. М. Асхабову) концепции, любое вещество может концентрироваться из пересыщенных сред в виде аморфной или кристаллической фазы с характерными размерами структурных единиц кластеров.

Кватароны и фуллерены являются основными формами структурной организации вещества, поскольку все остальные формы типа барреленов, тубуленов (нанотрубок) и т. д., о существовании которых также стало известно в последнее время, имеют производный характер. Доказано, что эти две формы структурной организации вещества связаны между собой. При этом исходной формой является кватарон, а фуллерен – неизбежное следствие насыщения *химических связей между образующими кватарон атомами*, т. е. фуллерен представляет собой конечный этап эволюции кватарона до критических размеров. Морфогенетически важным свойством кватаронов является их *способность агрегироваться без слияния*. В результате они формируют структуры в виде цепочек, колец, торов, цилиндров, сфер и т. д. В свою очередь, последние могут быть сконструированы в разномасштабные агрегаты, кристаллизация которых приводит к образованию широкого морфологического разнообразия наноразмерных кристаллов. Особое значение имеет то обстоятельство, что кватароны и фуллерены — *это полые сферические образования*.

Изменение свойств вещества в нанокристаллических структурах определяется размерными эффектами, возникновение которых связывается с возрастанием роли удельной поверхностной энергии. Нет единого мнения о границах между макро-, микро- и наносостоянием вещества. В основном считается, что они различны для каждого свойства. Если обратиться

к зависимости удельной поверхности от размера кристаллов для любого габитуса, то значительное увеличение удельной поверхности начинается с размера 50–150 мкм, что характерно и для чистого минерала углерода – графита. По мере приближения размера его зерен к нулю, удельная поверхностная энергия стремится к бесконечности, т. е. нанокристаллы превращаются в двумерную зародышевую пленку, которая по мере роста переходит в фуллерен, спираль, сфероид, икосаидр и т. д. По нашим экспериментальным данным, углеродистые (графеноподобные) пленки широко развиты как в среде природных наноминералов, так и в шлихах извлечения. Это разнообразие наноструктур (углеродистые пленки, конусы, сфероиды, фуллерены, спирали, трубки) демонстрируется широким развитием на примере наноструктурированных частиц исследованных нами нанообразцов, выделенных из золотосодержащих сульфидов и шунгита рудных и окологрудных зон месторождений Бақырчик, Большевик, Кварцитовые Горки, Васильевское.

Поглощение золота и других благородных металлов на поверхности сульфидов демонстрируется экспериментально на пирротинах (Таусон, Овчинникова и др.). Изучение пирротина и продуктов сорбции благородных металлов определило различия в составе поверхности стехиометрического и нестехиометрического пирротина. Обнаружено значительное снижение отношения Fe/S при поглощении благородных металлов и особенно золота, характерные для пирротина с дефицитом Fe, что позволяет предполагать образование на поверхности пирротина фазы, *состоящей не только из сульфидных и серосодержащих соединений, но из оксидных и гидрооксидных соединений железа* (что наблюдается и по нашим данным в нанозонах пиритов и арсенопиритов). Высокие сорбционные свойства таких соединений вносят значительный вклад в процессы поглощения благородных металлов при концентрировании в природе и при технологическом извлечении (Овчинникова, 2005).

4.3. Минералогия микро- и нановещества на месторождениях благородных металлов «черносланцевого» типа

4.3.1. Формы микроминералов золота и платиноидов на месторождениях «черносланцевого» типа зарубежных стран

На месторождении Сухой Лог как Au, так и минералы платины представлены в основном ультрачастицами размером до 10 мкм и часто связаны с твердым углеродистым веществом. Тонкое золото с размером

частиц 10–20 мкм входит в состав многофазных агрегатов. Ультратонкое Au (единицы мкм) встречается в виде включений в рудных сульфидах – галените, сфалерите. Золото высокопробное (850–900) до 100 %. Среди платиноидов на Сухом Логе преобладает Pt. Значимые содержания Pt (более 0,1 г/т) фиксируются в разрезе углеродистых терригенных вмещающих пород и практически по всему разрезу надрудной и подрудной зон. Высокие содержания Pt (до 1 г/т) определены в той части надрудной зоны, которая примыкает к золоторудному телу, а также в пределах собственно золоторудной зоны с максимальным содержанием Pt (свыше 3–5 г/т) в верхней части золоторудного тела. Повышенные содержания Pt в подрудной зоне распределены неравномерно.

На Кумторе золото-вольфрамовые руды приурочены к метасоматитам и содержат в среднем (г/т) Au – 4,26; Pt – 1,06; Pd – 2,46. При общей сумме платиноидов $2,40 \times 10^{-5}$ мас. % Pd и иттрий составляет от 66 до 79 отн. %. Платиновые минералы развиваются на контакте серицита и графита, образуют локальные аномалии размером 1,5–2,0 мкм. Минералами-концентраторами платиноидов являются самородное Au, Ag и теллуриды.

На Мурунтау установлены содержания (г/т) Au – 54; Pt – 30; Ir – 52; Pd – 50; Ru – 59; Rh – 12. Собственные минералы платиноидных металлов на Мурунтау встречаются редко. Отмечены тесные сростания мышьяковистого Ag с Ni и арсенидами платины и иридия.

4.3.2. Парагенетические ассоциации наноформных минералов благородных металлов на месторождениях Бакырчикского и Бoko-Васильевского районов и месторождения Кварцитовые Горки

Наноформные минералы и сопутствующие фазы, которые были выделены из золотоносных арсенопиритов и мышьяковистых пиритов и из шунгита, представлены большим разнообразием наноформ благородных металлов. Первая группа наноминералов выделена из короткопризматического арсенопирита с содержанием золота до 900 г/т. Вторая группа наноминералов выявлена в пирите пентагондодекаэдрического строения на месторождении Бакырчик. Содержание золота в пирите до 350 г/т.

«Геохимическая роль поверхностной неавтономной фазы (Таусон и др., 2007) состоит в поглощении микроэлементов, несовместимых со структурой пирита, но легко приспособляющихся к менее жесткой структуре неавтономной нанофазы, и многие из микроэлементов могут аккумулироваться в этом поверхностном слое, будучи чуждыми структуре кристаллической матрицы (минерала-хозяина), часто являются

одновалентными, последнее способствует компенсации валентности в НФ трехвалентного железа путем образования кластеров серебра с железом и серой и т. д.» (например, в нашем случае образуется стёрнлергут – $AgFe_2S_3$).

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

Естественно, этот набор «необычной» ассоциации отражает условия рудообразования, но на данный момент нас интересует наличие форм наноминералов-кластеров благородных металлов, ассоциирующих в поверхностном слое. Они представлены: PtS_2 , PdS_2 , $PtAs_2$, Pt_5Ti_3 , Pt_2Y , $AgAuS$, $AgFeS_3$, Ag_7AsS_6 , Ag_2AsS_2 , которые находятся в тесной парагенетической связи с пирротинном, теннантитом. Третья группа нано- и микроминералов встречена в углеродистом веществе, выделенном из различных зон месторождений Бакырчикского района, Боко-Васильевского района и месторождения Кварцитовые Горки.

В углеродистом веществе Бакырчикского района, наряду с сульфидами и арсенидами платины, палладия, серебра и осмия, широко развиты наноминералы карбидов благородных металлов. В пробах шунгита из околорудной зоны месторождения Большевик преобладают наноминералы палладия – палладоарсениды, палладистые купериты и шпинели. Серебро в этих пробах углеродистого вещества представлено наноминералами в хлоридной и сульфидной формах или в форме сульфосолей. На месторождениях Васильевское и Кварцитовые Горки в рудной зоне в чистом моношунгите выявлено большое количество наноформ благородных и редкоземельных минералов. Среди платиноидов на Васильевском месторождении в равной степени развиты наноминералы платины, палладия и иридия. Среди редкоземельных на этом месторождении преобладают европий и прозиодиум (Eu, Pr), которые имеют тесные связи с золотом, серебром и палладием в виде интерметаллидов: $AuPr$, $EuPd$, $PrAg_2$, Au_3Eu , $ErAu$. Широко представлены наноминералы благородных металлов в сульфидной, арсенидной формах и в связи с сурьмой: Pd_4S , $Pd_{10}S_7$, Pd_2Sb , $Pd_4(Sb, As)_4$, Pd_8As_3 , Ag_3Sb , $AgSbF_6$, $AgHgAsS_3$, $PtAs_2$, $PtSb_2$. Золото встречается и в оксидной форме.

На месторождении Кварцитовые Горки в богатых рудах, где содержание золота в пирите достигает 4 кг/т, в наноформном состоянии в шунгите золото находится в оксидной форме или в смеси с серебром в перовските и в сростании с редкими землями (Au_3Eu , Au_2Er , Au_2Pr) в виде интерметаллидов. Палладий представлен в составе минералов: Pd_3S ,

$PdAs_2$, $AlPd$, Pd_4S , $Pd_{10}S_7$. Здесь также широко представлены минералы иридия и платины. Серебро, как и золото, очень часто встречается в тесном сростании с редкими землями в виде интерметаллидов.

4.3.3. Парагенетические ассоциации микроминералов благородных металлов на месторождениях Бакырчикского района

Руды месторождений Бакырчикского поля (Сарбас, Глубокий Лог, Промежуточное, Бакырчик, Большевик и Загадка) имеют вкрапленный характер распределения золотоносных сульфидов, которые считались основными носителями и концентраторами золота и других элементов.

Для арсенопирита наиболее характерен тонкоигльчатый и удлиненнопризматический облик кристаллов с максимальными размерами параметра «С» кристаллической решетки. Короткопризматические кристаллы арсенопирита верхних уровней развития сменяются удлиненными и игльчатыми на нижних уровнях; золотоносные пириты имеют пентагондодекаэдрический габитус, который сменяется в слабозолотоносных разностях пентагондодекаэдрами с развитием граней куба. Последними развивались пириты с кубическим габитусом. Содержание в сульфидах золота меняется от игльчатого арсенопирита к пириту пентагондодекаэдра, меньше всего золота в кубической форме.

Золото в сульфидах в основном эндокриптное, занимает дефекты структуры сульфидов. В шунгите рудной зоны Бакырчикского рудного поля выявлено большое разнообразие компонентов-агрегатов благородных металлов, сопровождающихся пирротинном и сурьмянистой блеклой рудой (тетраэдритом). Также определена тесная связь минералов благородных металлов с комплексом «чуждых» компонентов – редких и рассеянных элементов.

Редкоземельные комплексы представлены церий-лантановой группой (на Бакырчике) и иттриевой (на Большевики). Микроминералы редких и редкометалльных соединений представлены тантало-ниобатами, вольфрамитом и касситеритом, встреченными в основном на месторождении Большевик.

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

Изучение нано- и микроформных ассоциаций благородных металлов на объектах Бакырчикского района подтверждает данные экспериментальных

исследований, в первую очередь исследований школы В. Л. Таусона. Большинство благородных металлов в нанослое арсенопиритов и пиритов представлено кластерами сульфидов и сульфосолей. В нанослое, тяготеющем к участкам развития углеродистого вещества, обнаружено ещё большее разнообразие микроформ благородных металлов, появляются более окисленные кислородсодержащие микрофазы с редкими землями и редкими элементами (W, Sn, V, Nb, Ta и др.), которые являются «чуждыми» структуре кристаллической матрицы минерала-хозяина (арсенопирит, пирит, шунгит).

Для большого количества благородных металлов в нанослое, особенно для платины и золота, химически связанное состояние элементов, характерное для нанослоя (сульфидное, арсенидное, хлоридное, оксидное), сменяется в основном самородным, металлическим. Благородные металлы имеют вид свободного тонкого агрегата, распределенного в углеродистом веществе и тесно ассоциирующего с пирротинном и тетраэдритом. Золото высокопробное и с примесью серебра (электрум) или меди (купроаурит); встречается золотистая медь, в которой золото и серебро присутствуют в самостоятельных соединениях. Отмечено палладистое золото (порпечит). Серебро представлено сульфидом, имеет примеси брома и хлора (возможно связано с последними химически), но чаще серебро в нанослое самородное и в тесной ассоциации с золотом (кюстелит). Серебро встречается в виде примеси в сурьмянистом тетраэдрите, обычно характерном для нанослоя.

4.3.4. Редкие и редкоземельные микро- и наноминералы в ассоциации с благородными минералами на «черносланцевых» месторождениях

Редкоземельные металлы включены в основном в фосфаты лантаноидов и иттрия, представленные микроминералами: монацитом (Ce) в околорудной зоне месторождения Бакырчик и ксенотимом (Y) – в рудной и околорудной зоне месторождений Большевик и Промежуточное, реже встречается фтористо-гидроксильный бастнезит. Ассоциируют эти минералы с платиноидами и чаще встречаются в пробах руд с повышенным содержанием углеродистого вещества. В бастнезитах и монацитах преобладают редкие земли: неодим, празеодим, редко гольмий, составляющие в ΣTR от 10 до 16%. В ксенотимах преобладают – гадолиний, диспрозий, гольмий и эрбий с содержанием суммы редких земель от 8,5 до 19,5%. Впервые в рудах месторождения Большевик, а именно в арсенопирите

определена самостоятельная минеральная форма оксида празеодима, составляющая 22 % в объеме минерала-хозяина – арсенопирита.

Редкие металлы представлены микроминералами вольфрама, олова, тантала и ниобия. Вольфрамиты встречаются в ассоциации с углеродистым веществом рудной зоны месторождения Большевик. Здесь же отмечаются мангано-танталит и танталит с серебром (2,67%). В рудной зоне месторождения Бакырчик в ассоциации с платиной отмечается колумбит, а в рудной зоне месторождения Промежуточное – танталит сильно обогащен серебром. Олово встречено в рудах месторождения Большевик в сложном соединении с кремнеземом.

Среди редкоземельных элементов в наноформных минералах на Васильевском месторождении преобладают европий и празеодим (Eu, Pr), которые имеют тесные связи с золотом, серебром и палладием в виде интерметаллидов: AuPr, EuPd, PrAg₂, Au₃Eu, EгAu. Здесь же широко развиты наноминералы благородных металлов в сульфидной, арсенидной формах и в связи с сурьмой: Pd₄S, Pd₁₀S₇, Pd₂Sb, Pd₄(Sb, As)₄, Pd₈As₃, Ag₃Sb, AgSbF₆, AgHgAsS₃, PtAs₂, PtSb₂. Золото встречается и в оксидной форме.

4.4. Золото-платиноидная микро-наноминералогия в решении комплексного освоения месторождений благородных металлов «черносланцевого» типа

Нами выявлено большое разнообразие нано- и микроформ, приуроченных к различным наноструктурам, развитым в рудах: в тонкодисперсных рудах месторождений благородных металлов Бакырчинского рудного района были встречены нанотрубки полые и заполненные, сферические и ограненные, однослойные и многослойные, уплотненные, плотные (непрозрачные). Округлые или сферические, заполненные чистым металлом – «самородные» обычно непрозрачные, а заполненные наночастицами сульфидов, арсенидов, сульфосолей, карбидов, оксидов – полупрозрачные и прозрачные. Нанотрубки встречаются в нанослоях золотоносных сульфидов (арсенопиритов и пиритов) и в среде твердого углеродистого вещества (шунгита), находящегося в тесной парагенной ассоциации с сульфидами (рис. 1, а).

Нанослой – поверхностная неавтономная фаза характеризуется существенной поглотительной способностью в отношении микроэлементов, чем объясняется активная роль реальных кристаллов (арсенопирита и пирита) в пределах 100–300-нанометрового окисленного слоя. Концентрация полезных компонентов, в том числе благородных

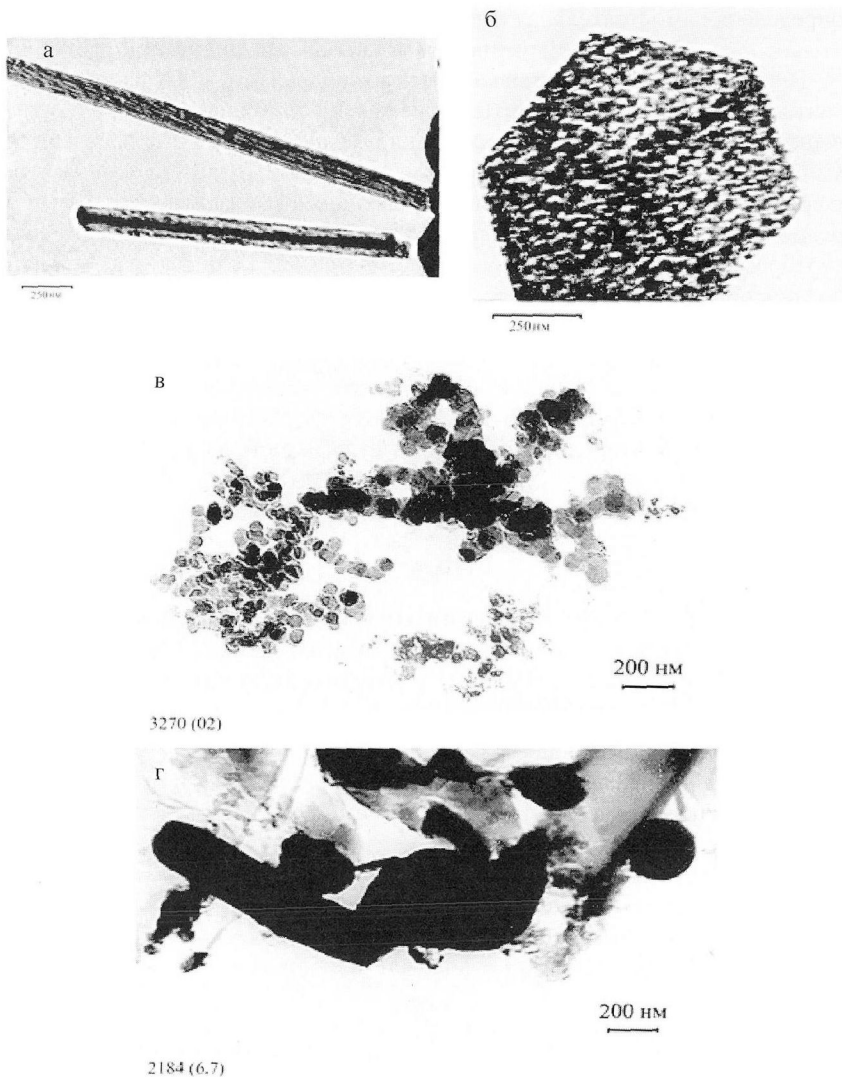


Рис. 1. Наноструктурированные образования (а, б) – Бақырчик, в – Кварцитовые Горки, г – Васильевское (микрофото на просвет).

а – кристаллы удлиненной формы (нанотрубки) игольчатого типа размером до 100 нм с уплотнениями вдоль оси удлинения ~5 нм. Микродифракционная картина МДК представлена рядами рефлексов и может быть отнесена к

металлов, зависит от их кристаллических особенностей, геохимических параметров среды минералообразования и, прежде всего, от температуры и летучести *серы* в системе. Пределы вхождения золота в НФ на 2–3 порядка превышают величину «истинной» изоморфной емкости кристалла-хозяина (пирита, арсенопирита и др.). Обычно такие наночастицы имеют вид наноструктурированных кристаллов с шести-пятигранным очертанием. Ограниченные разности имеют размерности с большим диапазоном – от первых нанометров до 100 нм и более. Встречаются они в НФ как пиритов, так и арсенопиритов. Неограниченные – сферические полупрозрачные разности с фуллереноподобной структурой чаще встречаются в нанослое НФ арсенопирита и среди шунгита из рудной зоны месторождения Бақырчик. Сферические наночастицы *непрозрачные* широко развиты в ассоциации с шунгитом рудной зоны месторождений Большевик и Бақырчик. Они обычно заполнены «самородными» металлами: золотом, серебром, платиной, танталом с серебром, медью. Непрозрачные разности представлены «слипшимися» округлыми нанозернами, перерастающими в микрозерна. Встречаются сложные структуры, малоразмерные (первые нм), состоящие из сочетания наночастицы с фуллереноподобной структурой и ограниченной нанотрубки. Полупрозрачные и прозрачные, ограниченные и сферические наноформы с фуллереноподобной структурой заполнены большим разнообразием

марказиту – FeS_2 –(ASTM, 3-799) в смеси с сульфосолю серебра и мышьяка – биллингслейт – Ag_7AsS_6 –(ASTM, 11-1334) и арсенида платины – спериллита – PtAs_2 –(ASTM, 9-482);

б – наноструктурированный кристалл с гексагональным мотивом огранки, состоящий из полупрозрачных частиц размером ~20 нм. Микродифракционная картина (МДК) представлена широким набором рефлексов и может быть отнесена прежде всего к петровскиту – AgAuS –(ASTM, 19-1146) и $\text{FeAs}_4\text{O}_{12}$ –(ASTM, 33-643) и O_2AsF_6 –(ASTM, 16-771)];

в – скопления агрегатов, составляющие дендриды («осьминоги») из полупрозрачных фуллереноподобных округлых частиц размером 20–40 нм, более крупные – 60–80 нм. МДК представлена небольшим набором колец, которые можно отнести к Pd_4S –(ASTM 10-335);

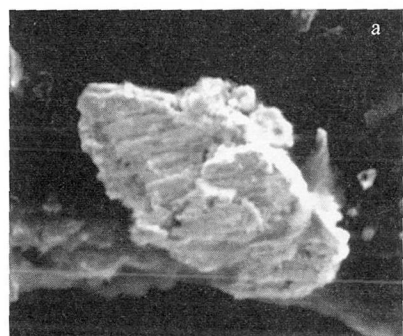
г – крупные плотные частицы – укороченные нанотрубки различной формы, в поперечнике до 200 нм. В их окружении наблюдаются мелкие **плотные** частицы размером 10–20 нм и полупрозрачные графеноподобные пластинчатые-чешуйчатые. МДК снята с различных участков и представлена небольшим набором рефлексов и может быть отнесена к смеси фаз: CuPrS – Hauslaite (ASTM, 29-574), $\text{PrS}_{1.7}$ (ASTM, 16-466), AuO (ASTM, 23-278), K_2PdCl_4 (ASTM, 12-412), PtCl_2 (ASTM, 16-64), AuPr (ASTM, 19-529), Pd_2Sb (ASTM, 23-36), Pd_5As (ASTM, 26-118), Pt_5Ti (ASTM, 18-979), $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$ (ASTM, 19-388), Au_6Pr (ASTM, 26-1128).

наноминералов – сульфиды, арсениды, сульфосоли, оксиды, карбиды благородных, редких элементов.

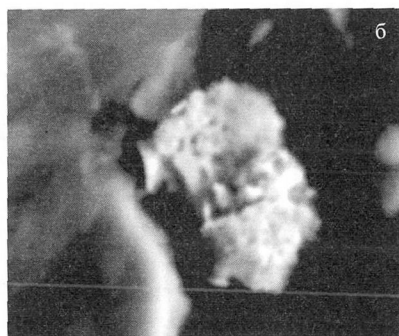
Из минералов благородных металлов, заполняющих нанотрубки и наночастицы с фуллереноподобной структурой, особое место занимают сульфиды и арсениды: PtS_2 , PdS_2 , $PtAs_2$, $PdAs_2$, $Pt(As,S)_2$, Ag_3AsS_3 , $AgAuS$ и др. Нередко нанотрубки и частицы с фуллереноподобной структурой (ограниченные и сферические) заполнены карбидами благородных металлов: Fe_3PtC , Cr_2Pt_2C . В сферических наночастицах встречаются соединения вольфрама – тунгстенит (WS_2), Li_2WO_4 и шеелит $CaWO_4$. Большое количество подобных «микросфер», которые непрозрачны и сложены металлами (самородные) встречается в ассоциации с шунгитом в рудной зоне месторождений Бакырчик и Большевик. Такие частицы часто встречаются среди шунгита рудной зоны и заполнены платиной. Микронные зерна платины состоят из наночастиц размером в несколько нм. Микронные частицы золота имеют вид «слипшихся» округлых наночастиц. Эти структуры демонстрируют тесноту связей нано- и микрон, характерных для парагенных минерально-рудных ассоциаций (рис. 2).

Наноструктурированные образования, включающие наноформные минералы благородных металлов на месторождениях Васильевское и Кварцитовые Горки, значительно отличаются от наноструктур Бакырчикского района. На месторождении Кварцитовые Горки больше развиты фуллереноподобные структуры, отличающиеся меньшей размерностью и ограниченностью и большей плотностью. Встречаются скопления очень мелких фуллереноподобных структур, стянутых в дендриды. Нанотрубки месторождения Васильевское часто образуют плотные дендритоидные сростания. Все эти структуры сопровождаются углеродными графеноподобными пленками. На многих рисунках видны фрагменты этой взаимосвязи, а также элементы перерастания графеноподобных плёнок в нанотрубчатые или фуллереноподобные структуры.

Основные выводы: 1. Применение микро-наноминералогических исследований подтверждает парагенетичность золота, платиноидов и других ценных компонентов не только с сульфидами, но и углеродистым веществом, это является основанием для выявления индикаторной золото-платиноидно-сульфидно-углеродистой парагенетической ассоциации. 2. Подчеркивается значительное содержание золота и платиноидов в углеродистом веществе. 3. Золото и платиноиды в наноформе имеют минеральное состояние, а в микроформе преобладает самородное. 4. Все наноформные минералы приурочены к поверхности различных наноструктурированных частиц (нанотрубка, фуллереноподобная структура; микро- и макро-размерные входят в состав «слипшихся» микросфер).



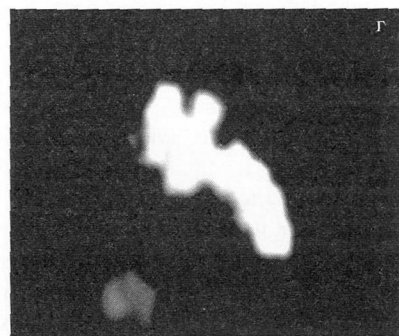
1165 - 1 Pt



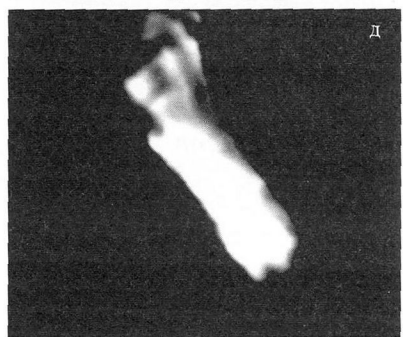
1165 - 2 Pt + Fe



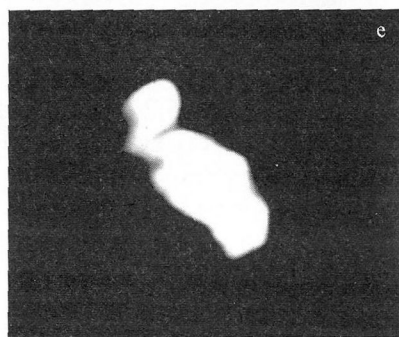
1152 - 4 Ag + Fe, S, As



867 п - 13 Au



2039 д - 6 Ag + Pd, Sn



867 п - 14 Au

Рис. 2. Формы микроминералов благородных металлов в рудной зоне. Микрофото в отраженных электронах. Месторождение Большевик.

5. РОЛЬ УГЛЕРОДИСТЫХ МИНЕРАЛОВ И СОЕДИНЕНИЙ В РУДООБРАЗОВАНИИ

5.1. Свойства шунгита

Шунгит – углеродистое вещество, по элементному составу на 90–95% состоит из углерода. Долгие годы считалось, что шунгиты – дар природы одной Карелии, где он представляет собой основу шунгитового сырья.

В Казахстане шунгит открыт автором в 1970-е годы как минерал, входящий в парагенетическую ассоциацию с сульфидами золоторудных объектов Восточного Казахстана. В последние десятилетия шунгит отмечается на различных по глубине рудонакопления объектах. Шунгит – наиболее карбонизированный антракосилит в группе нафтоидов. Шунгит Казахstanский по многим параметрам сходен с миграционным шунгитом Карелии. Шунгитовое вещество представлено в основном аморфной формой. Электронно-микроскопические данные и электронография определяют наличие, кроме аморфной формы, криптокристаллов графита (до 15%) и карбина (1–2%). Морфоструктура шунгита Восточного Казахстана глобулярная в отличие от сфероидальной шунгита Шуныги, но глобулы имеют сферическое строение. Шунгит – минерал черного цвета, блестящий с раковистым изломом и стекляннным блеском, характерной побежалостью, изотропный или анизотропный, его твердость по шкале Мооса от 3 до 5 баллов, микротвердость 80–82 кг/мм², плотность 1,83 г/см³, Т. э. д. с. 26–28 мкВ/°С. Рентгенографические исследования свидетельствуют о характерной развитости межслоевого отражения d_{002} , равного 3,5 ангстрем.

5.2. Фуллерены и графены в геохимии эндогенных процессов

По своим сорбционным свойствам твердый C₆₀ напоминает активированный уголь и сорбирует различные органические соединения или кислород в хемосорбционной или ковалентной формах (Н. Werner et. al., 1992). В растворах фуллерены C₆₀ и C₇₀ разлагаются под действием света и кислорода воздуха даже в таких инертных растворителях, как углеводороды (Н. Werner, 1991).

По химическим свойствам фуллерены подобны во многом полициклическим ароматическим углеводородам, они еще в большей степени способны как *принимать*, так и *отдавать* электроны, проявляя при

этом высокую степень неопределенности. Эти свойства и определяют химическое поведение фуллеренов как молекулярных систем, для которых наиболее характерны окислительно-восстановительные процессы с полным или частичным переносом электронов и многообразные реакции присоединения различных групп, частиц и комплексов, в том числе образование экзодеральных комплексов с переходными металлами.

Металлофуллерены – фуллерены, в которых один или несколько атомов металлов находятся *внутри* углеродистого каркаса и связаны с ним не только химической, но и топологической связью. Если атом металла находится в виде катиона, то он не может быть извлечен из фуллеренового полиэдра без полного его разрушения, в силу чего они более устойчивы к окислению кислородом воздуха и обладают высокой склонностью к образованию сложных комплексов с переносом заряда. Характерна исключительная подвижность металлофуллеренов вследствие нахождения их, как и фуллеренов, в *газообразном* состоянии при температуре более 600–900 °С. Стабильность металлофуллеренов сильно зависит от окислительно-восстановительного потенциала среды в связи с быстрым разрушением их, как и фуллеренов, в присутствии кислорода, и температура разрушения может быть гораздо ниже 600 °С.

Фуллерены и металлофуллерены представляют собой уникальные соединения чистого углерода с исключительными миграционными и концентрационными свойствами в высокотемпературной обстановке, которые не имеют конкурентов среди известных химических соединений. Эти свойства определяют потенциальные возможности их участия в различных геохимических процессах, в том числе эндогенного рудообразования.

Экспериментальные работы показывают значительные возрастания относительного выхода фуллеренов с увеличением на четыре порядка энергетического воздействия, благоприятные для более жестких условий, характерных для ударно-взрывных событий. В природе такие ударные и взрывные события, в первую очередь, характерны для алмазоносных кимберлитов и лампроитов, трубок взрыва, редкометалльных и редкоземельных карбонатитов. На золоторудных месторождениях Бакырчикского района, где в рудообразовании принимали участие магматогенные углеродистые флюидизаты (взрывные структуры), в шунгитах нами определены фуллерены C₆₀.

Основной вывод – изучение литературных источников и собственных материалов по фуллеренам и металлофуллеренам позволяет сделать вывод об их значительном развитии и активном участии в рудообразовании Бакырчикского рудного поля.

5.3. Роль окисленных углеводородов, фуллереновых и графеновых наночастиц в накоплении золота и платиноидов на месторождениях «черносланцевого» типа

Многие годы нами фиксируется пространственная и парагенетическая ассоциативность благородных металлов не только с сульфидами, но и с углеродистыми соединениями на месторождениях Бакырчикского рудного района, что позволило автору выделить индикаторную золото-платиноидно-сульфидно-углеродистую парагенетическую минеральную ассоциацию.

Существует две фракции углеродистых соединений – жидкая и твердая. Жидкая представлена энибитумоидами, которые закономерно распределены в рудной, околорудной и надрудной зонах Бакырчикского рудного поля. Намечена тесная взаимосвязь золота и серебра с окисленными углеводородами, количество которых максимально в богатых рудах. Жидкие углеводороды (в сумме) связаны положительной корреляцией не только с золотом и серебром, но и с рудогенными элементами – As, Sb, Cu, W и петрогенным калием, что отражает участие в процессе оруденения углеродистого флюида. Степень окисленности битумоидов изменяется по вертикали. Углеводороды сульфидных ассоциаций имеют преобладающее содержание карбонильных и карбоксильных соединений, которые в бессульфидных и малосульфидных (надрудных) ассоциациях развиты в значительно меньшем количестве. Твердое углеродистое вещество – шунгит – широко развито в рудном поле Бакырчикского района и содержит общее количество золота и серебра, соразмерное с их содержаниями в сульфидах (до 170–200 г/т.). Электронная микроскопия (при воздействии луча) фиксирует наличие жидкой фракции в виде «Кобра» и «Гриб» – специфических «всплесков» (рис. 3, а, б) полимерной фазы в форме агрегативно-сферических образований различной размерности, объемности, прозрачности и наполненности, чем подтверждается вывод о разложении фуллеренов под действием света в инертных растворителях – углеводородах, которые в рудной зоне Бакырчикского района присутствуют в большом количестве. «Гриб» напоминает взрыв микроратомной бомбы. Для прозрачных участков характерна явно выраженная сферичность. Микродифракционная картина представлена диффузными кольцами со значением межплоскостных расстояний для $d_1 = 3,27\text{--}3,37$ ангстрем. Различные стадии заполнения сферических пустот наночастицами кристаллитами отражают их многофазность и закономерное изменение состава нанофаз: сульфидные – арсенидные–хлоридные–оксидные.

На наш взгляд, этот всплеск – фуллереноподобное вещество в квазижидком фазовом состоянии.

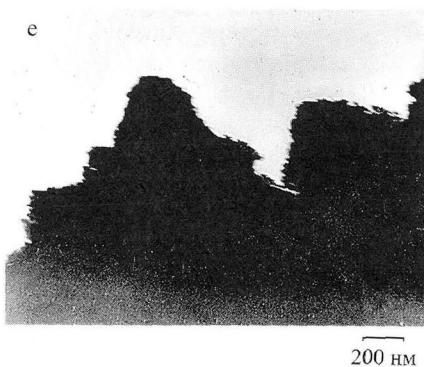
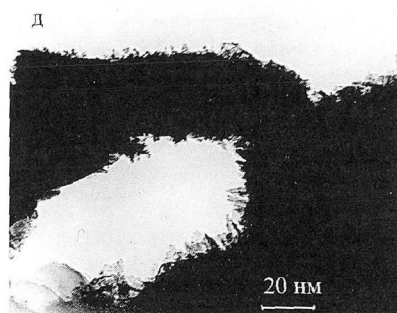
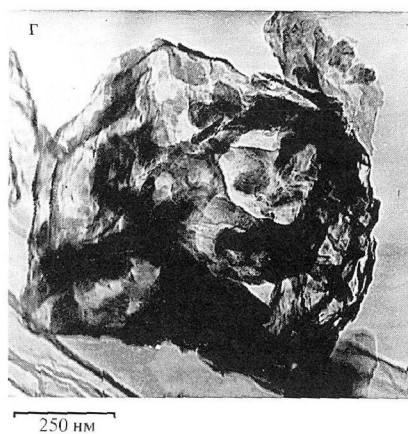
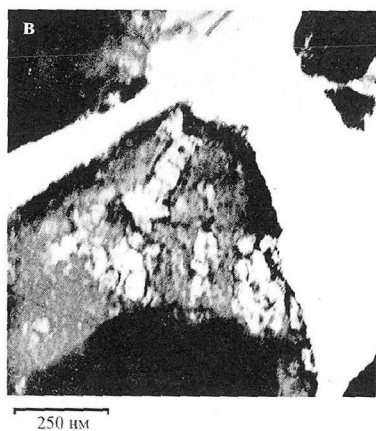
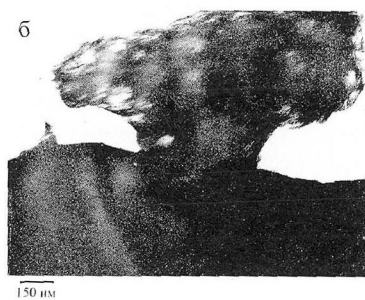
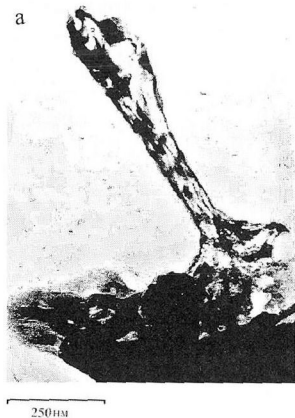
Как было сказано выше, металлофуллерены обладают исключительной миграционной способностью в сочетании с высокой термической и химической устойчивостью, не имеют конкурентов среди любых соединений-переносчиков металлов, с чем можно связать перенос рудных элементов в трансмагматических флюидах и углеродистых флюидно-магматогенных рудоносных потоках. Последние могли создать крупномасштабные ареалы аномальных концентраций элементов в рудовмещающих черных сланцах либо принять участие в формировании руд со значительной ролью металлофуллеренов.

Углерод соединяется с различными металлами, образуя большое разнообразие видового состава в нанослое сульфидов и в шунгите рудных, околорудных и надрудных зон Бақырчикского, Боко-Васильевского районов и месторождения Кварцитовые Горки.

Первое наноразмерное твердое соединение углерода с элементами (калием) представлено графитопташиумом (KC_8 – KC_9), которое ассоциирует с шунгитом и сульфидами рудной зоны месторождений Большевик и Бақырчик.

Встречаются полые, не заполненные, одностенные нанотрубки в сопровождении полупрозрачных и плотных частиц с минимальными размерами 5 нм и более, заполненные смесью палладиевого куперита – PdS_2 (ASTM-3-1194) с графитопташиумом – KC_8 (ASTM-27-378). Встречаются объемные углеродистые наноструктурированные образования (см. рис. 3, в, г).

В тесной ассоциации с шунгитом из рудных и околорудных зон в различных наноструктурах представлены наноминералы, в которых углерод имеет химическую связь с металлами в виде карбидов. Карбид железистой платины встречен в рудной зоне месторождения Большевик в наноструктурированном кристалле с фуллереноподобной формой. В околорудной зоне этого же месторождения в крупном нанокристалле (120×160 нм) в ассоциации с платарситом $Pt(AsS)_2$ (ASTM-33-979) и эрлихманитом – (OsS_2) (ASTM-19-882) присутствует фаза карбида железа FeC (ASTM-3-411). Здесь же встречена плотная (75×25 нм) нанотрубка с прилегающими полупрозрачными наночастицами сферической формы (<5 нм), содержащими смесь карбидов платины $Al Pt_3C_{0,5}$ (ASTM-29-71); Fe_3PtC (ASTM-26-793); $Cr_2Pt_{1,7}C_{1-x}$ (ASTM-8-39) с аураститом $AuSb_2$ (ASTM-8-460) и оксидом серебра $AgFe_2O_3$ (ASTM-11-61), и агрегат «слипшихся» плотных, сферических нанозерен (10×20 нм), состоящий из карбидов платины $Al Pt_3C_{0,5}$ (ASTM-29-71), Fe_3PtC (ASTM-26-793) и осарсита $(Os, Ru) AsS$ (ASTM-25-895). Карбиды платины очень часто



сопровождают коренные и россыпные месторождения платины, развиваясь в виде «реакционных» кайм вокруг самородной платины.

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

Углеродистая «зародышевая плёнка» обладает наивысшей поверхностной энергией. Благодаря высокой поверхностной энергии, углеродистые пленки и их наноструктурированные образования удерживают на своей поверхности или захватывают внутрь нанокластеры в различном минеральном состоянии (сульфиды, арсениды, оксиды или самородные и интерметаллидные соединения).

Рис. 3. Углеродистые наноструктуры (а–г), золото и платиноиды из шлиха обогащения руд месторождения Большевик (микрофото на просвет).

а, б – фуллереноподобное вещество в квазижидком фазовом состоянии;

в – «фуллерен» – форма объемная, углеродистая, фуллереноподобная, полая, полупрозрачная структура микронного размера с признаками гексагондодэкаэдра, на поверхности которой развиты графитоподобные пластинчатые плотные кристаллы с гексагональным мотивом огранки (фуллереноподобные структуры) размером 100 нм. Микродифракционная картина с набором межплоскостных расстояний для $d_1 = 3,47 \text{ \AA}$; $d_2 = 2,09\text{--}2,12 \text{ \AA}$ (графитоид);

г – «вулкан» – форма полупрозрачная, конусообразная, углеродистая, толстая пленка, в участках разрушения которой наблюдается ячеестое строение с размером ячеек первые нанометры с гексагональным мотивом огранки. По краям ячеек развиты плотные мелкие частицы, представленные набором рефлексов, которые относятся к смеси большого разнообразия минеральных нанофаз, в том числе, к сперрилиту PtAs_2 , платарситу $\text{Pt}(\text{AsS})_2$ (ASTM-33-979) и хлориду золота AuCl ;

д – интерметаллиды платины и палладия, агрегат, составленный мелкими эластичными чешуйками, завернутыми в конусы, размером 4–10 нм. Микродифракционная картина представлена большим набором рефлексов, расположенных по кольцам, которые могут быть отнесены к смеси фаз: Pt Zn_5 (ASTM 23-1131); Pt Cl_2 (ASTM 16-64); Pt Ti (ASTM 19-895); AlNi (ASTM 2-416); $\text{Pd}(\text{Bi}, \text{Sb})_2$ (ASTM 29-232);

е – край агрегата с частицами 10–20 нм. Микродифракционная картина представлена рефлексами и может быть отнесена к смеси фаз: EuNd_2S_4 (ASTM 29-603), AuEr (ASTM 26-705), Au_3RuAg (ASTM 23-642), PrCoO_3 (ASTM 25-1067).

Графен – минерал углерода, двумерный кристалл, монослой атомов углерода, образованный из гексагональных ячеек. Лист графена в сотни раз тоньше тонкой пленки мыльного пузыря и сам по себе так неустойчив, что не может долго существовать в свободном состоянии. Электроны графена, обладая нулевой эффективной массой, способны туннелировать (проникать) через любые потенциальные барьеры, что обеспечивает им очень высокую подвижность. Такая подвижность электронов в графене обеспечивает высокую теплопроводность (до 5000 Вт/мк). Он прозрачен для света, но достаточно плотен и не пропускает даже самые легкие молекулы гелия. Проявление этих свойств графена мы видим при исследовании наноструктурированных форм, к которым приурочены нанокластеры благородных и других металлов на месторождениях благородных металлов «черносланцевого» типа (Васильевское, Кварцитовые Горки).

Процессы рудообразования проходили со взрывом, что опять же связано с необычным составом флюида, обогащенного углеводородами, способными детонировать. Эти же процессы определили образование магматогенных углеродистых флюидизатов (брекчий), сопровождающих процессы рудообразования, и они же способствовали образованию фуллереноподобных углеродисто-пленочных, пластичных и твердых частиц с фуллереноподобными структурами.

Таким образом, микро-наноминералогические исследования месторождений благородных металлов «черносланцевого» типа позволили установить большое разнообразие минеральных форм благородных металлов, их состояния на нано- и микроуровне и формы связей с углеродистыми соединениями: 1) наиболее крупное золото и серебро встречаются в сульфидах как эндокриптные образования, занимающие дефекты кристалла-хозяина, это обычно самородные металлы или твердые растворы золота с серебром; 2) эти металлы вместе с платиной, палладием и осмием как наноформные встречаются в нанослое сульфидов и в микро-нанослое сопутствующего шунгита в химически связанном состоянии с S, Fe, As, O, C.

Платина, серебро и золото, как самородные металлы микронных размеров, имеют масштабное развитие в углеродистом веществе (шунгите) рудных и околорудных зон месторождений Бақырчикского района. Эта масштабность развития благородных металлов в углеродистом веществе требует пересмотра имеющихся технологий извлечения металлов из месторождений «черносланцевого» типа. Необходимо создание новой технологии – нанотехнологии, способной извлечь вышеназванное нано- и микронное золото и платиноиды.

Основной вывод – изучение литературных источников по характеристикам фуллеренов и металлофуллеренов позволяет сделать вывод

о возможном их участии и значительном развитии в рудообразовании Бакырчикского рудного поля. Перенос и накопление рудных компонентов на золото-платиноидных месторождениях «черносланцевого» типа осуществлялся по следующему сценарию:

1. Золото и другие элементы благородных металлов удерживались кислородсодержащими (карбонильными и карбоксильными) углеводородами, количество которых увеличивается в сторону богатых (сульфидных) руд (данные ИКС). Эти углеводороды являются составной частью спиртобензольных эпитумоидов, имеющих содержания золота в пределах 3–4 г/т. Эксперименты Варшала подтвердили способность кислородсодержащих углеводородов удерживать через кислород золото и другие компоненты. Мысль, высказываемая многими исследователями (Кузьмина, Плюснина, 2006) о том, что металлоорганические соединения переносят золото и платиноиды, сомнительна по причине их высокой деструктивности, что было отмечено данными ИКС по исследованию эпитумоидов месторождения Бакырчик (Марченко, Ищенко, 1989). Эксперименты Т. В. Кузьминой и Л. П. Плюсниной (2004, 2006), основанные на хемосорбции золота и платиноидов на разных фракциях углеродистого вещества, привели к выводу: при росте температуры фракционирования содержание платины в углеродистом веществе жидкой фракции уменьшается, а в твердой – растёт, что свидетельствует о разном характере комплексообразования в них платины. По нашему мнению, уменьшение содержаний платины и золота в жидкой фракции с одновременным ростом в твердой фракции (шунгите) свидетельствует лишь о деструкции металлоорганических соединений, т. е. расплавившееся металлоорганические соединения отдают своё золото и платину твердому углеродистому веществу, которое удерживается им хемосорбционными связями.

2. Металлофуллерены и фуллерены имеют исключительные миграционные свойства, их стабильность зависит от окислительно-восстановительной среды, и они могут быстро разрушаться в присутствии кислорода и света, что мы наблюдаем на формах наноструктур «Кобра» и «Гриб», насыщенных наноминералами. Это всплески фуллереноподобного вещества в квазижидком состоянии (под воздействием луча электронного микроскопа; рис. 3, а, б).

3. Явление участия фуллеренов в переносе полезных компонентов фиксируется в процессе экспериментов по извлечению их из руд с золото-платиноидно-сульфидно-углеродистой ассоциацией. Происходит подъем фуллеренового вещества в парообразном состоянии, перемещающего на своей поверхности компоненты в самородном и интерметаллическом состоянии.

4. Участие графена в рудопереносе фиксируется в концентратах обогащения (рис. 3, *д*, *е*), где на агрегатах золота и платины, покрытых графеновой пленкой, удерживаются мельчайшие конусовидные нанотрубочки, насыщенные интерметаллидами золота с редкими землями. Очень крупные графеновые пленки выстраивают микронного размера структуры типа «Фуллерен» и «Вулкан» (рис. 3, *в*, *г*), развитые на месторождениях Бакырчикского района, и более мелкие – на месторождениях Кварцитовые Горки и Васильевское, сопровождаются графеновыми нанотрубками, несущими наноминералы благородных металлов и редких земель в виде интерметаллидов.

6. НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НАНО-МИКРОВЕЩЕСТВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЙ «ЧЕРНОСЛАНЦЕВОГО» ТИПА (НА ПРИМЕРЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БАКЫРЧИК И БОЛЬШЕВИК)

Золото, которое видно в рудном микроскопе, пылевидное и амебовидное, размером не более 20 микрон, незакономерно распределено в арсенипиритах и мышьяковистых пиритах или между двойниками сульфидов, или по контакту пирита и арсенипирита с другими минералами. Нередко встречаются тонкие прожилки золота в сульфидах и кварце.

Электронно-микроскопические исследования определили мкм-размерные – самородные, овальные и изометричные, вытянутые по одной оси золотины, развитые в тесной ассоциации с платиноидами в углеродистом веществе. Часто такие зерна золота и платины состоят из тончайших наноразмерных микроглобул. Платиноиды представлены в основном платиной, реже палладием. Последние часто тесно ассоциирует с золотом (палладистое золото или золотистый палладий). Количество микрозерен самородной платины повышается в рудной и околорудной зонах, обогащенных углеродистым веществом.

Основные закономерности распределения золота и платиноидов на комплексных месторождениях «черносланцевого» типа Казахстана: 1) развитие благородных металлов не только в сульфидах, но и в углеродистом веществе; 2) в сульфидах золото занимает дефекты структуры минерала (хозяина) и их поверхностные нанозоны; 3) золото и платиноиды развиты в поверхностной нанозоне сульфидов и в шунгитах в нано- и микроразмерном виде, самородном или связанном состоянии; 4) кластерные наноминералы золота и платиноидов входят (включены на поверхности) в определенные наноструктурированные образования:

нанотрубки (углеродистые и неуглеродистые), фуллереноподобные наноструктуры (углеродистые и неуглеродистые) и графеноподобные наноструктуры; 5) «слипшиеся» агрегаты характерны для микрослоя, развитого в пределах шунгитового вещества; 6) на микроуровне благородные металлы чаще самородные, однако повышенные содержания в некоторых микропробах серы, железа, мышьяка, меди свидетельствуют о возможном их существовании в формах интерметаллидов или в других состояниях.

Нанотрубки, наночастицы платиноидов, золота и серебра в химически связанном состоянии характерны как для нанослоя сульфидов, непосредственно связанных с наноструктурами нанотрубок, фуллереноподобных и других наноструктур, так и для ассоциаций с шунгитом в рудных и околорудных зонах Бакырчикского района.

Основой для создания нанотехнологии по извлечению благородных металлов из тонкодисперсных руд послужило следующее: 1) экспериментальные данные пиротехнологии свидетельствуют о том, что полной деструкции углеродистых веществ, тесно связанных с рудными компонентами, не происходит даже под воздействием высоких температур (до 600 °С) и кислотного выщелачивания (сильные кислоты и фторокислители); 2) значительная часть недоокисленных «новообразований» углерода с металлами переходит в металлофуллерены, в которых золото и платиноиды находятся внутри фуллерена в катионном состоянии и «выбить» их из него очень трудно; поэтому нами отвергается применение высоких термических и различных окислительных обработок при извлечении; 3) металлоносные жидкие окисленные углеводороды, удерживающие золото, серебро и платиноиды и металлоорганические соединения, в первую очередь, теряются уже на стадии низкотермической и кислотной обработки проб, потому что соединения золота весьма деструктивны и улетучиваются или распадаются через несколько часов после извлечения золотоносной битумоидной фракции; 4) окисленные (карбонильные и карбоксильные) углеводороды связаны с золотом через кислород или непосредственно с активизированным твердым углеродистым веществом (шунгитом, графитом); 5) при термической обработке содержания золота и других металлов в углеродистых соединениях могут сохраниться до 500 °С (не выше), то есть на этом температурном пределе сохраняется сорбционная активность углеродистых соединений; 6) сорбционная емкость углеродистого вещества в присутствии хлоридов активно проявляется и при более низких температурах – до 400 °С. Калий ещё более усиливает эти свойства.

В создании нанотехнологии ведущей является механо-химическая активация руды (без предварительно образования концентрата сульфидов), конечный результат которой – свободные металлы и искусственные

интерметаллиды с высокой (до ураганной) степенью извлечения. Активация технологической пробы определяется следующими процессами: 1) механическим – планетарная мельница; 2) химическим – хлоридами калия, натрия, магния; 3) физическим – температурное воздействие не выше 350 °С, световое или лазерное облучение, экраны и катализаторы.

Под действием этих процессов активации происходит создание значительной удельной поверхности, что очень характерно для наночастиц. Воздействие механических сил способствует значительным изменениям в структуре материала. Химические добавки – хлориды увеличивают растворимость, и их введение в момент механо-химической активации в планетарной мельнице усиливает эффекты растворения компонентов, составляющих руды. В созданной пульпе при соотношении Т : Ж от 1 : 10 до 1 : 20, присутствующие катализаторы, вспениватели и облучение при определенном температурном воздействии формировали условия для преобразования составляющих компонентов руды, в том числе и углеродистого вещества (Марченко – авторский патент, 2003 г.).

Процент извлечения ценных компонентов может быть оценен с учетом выявленных форм свободных металлов и искусственных интерметаллидов, насыщенных не только золотом и серебром, но и другими металлами, которые необходимо оценить микрохимическим и зондовым анализами. Есть первые данные распределения редкоземельных наноминералов в среде основного агрегата благородных металлов, где на краю агрегатов золота или платины обнаружены наноформные частицы интерметаллидов или оксидов редкоземельных металлов, причём эти новообразования наноминералов удерживаются на углеродистой (графеновой) пленке.

В рудном шлихе преобладает три вида золота: 1) тончайшее пылевидное золото; 2) золото на периферии разложившихся сульфидов, микронное; 3) золото в пленке битума (черное золото). Серебро в шлихе присутствует в виде чистого самородного и в пленке битума. В искусственных аншлифах из обогащенного тяжелого шлиха пылевидное золото составляет до 80 % всего видимого в шлихе золота.

Выводы: 1) На основании литературных данных по изучению свойств фуллеренов, графенов, экспериментальных данных по осаждению золота и платиноидов на жидкой фазе углеродистого вещества выявляется достоверность используемых нами активационных приемов в лабораторных экспериментах по извлечению полезных компонентов (влияние облучения, предельная температура, активизирующие хлориды К, Na, Mg). 2) Применение предлагаемой новой технологии приводит к увеличению количества извлекаемого ценного металла в несколько раз. 3) Новая технология основана на познании свойств и состава углеродистых минералов и соединений, и особенностей их связей с золотом, платиной-

дами и другими элементами, раскрывая тем самым модель переноса и накопления рудных компонентов на поверхности фуллеренов и графенов.

4) Существует большое количество месторождений «черносланцевого» типа, далеко не изученных на истинное содержание в них золота, тем более платины. Поэтому предлагаемая нами нанотехнология с применением механо-химического диспергирования будет способствовать повышению извлекаемости содержащихся в черных сланцах благородных металлов и даст не только научно-технический эффект от ее реализации, но и экономический, так как будет способствовать повышению ресурсов по благородным металлам Республики Казахстан.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Актуальность наших исследований вытекает из двух проблем. Первая – в мире открыто большое количество месторождений «черносланцевого» типа, которые имеют различное толкование генезиса, в ближайшей перспективе будут представлять основной промышленный тип на золото и платиноиды. Вторая проблема – изучение форм, размеров и состояния нахождения золота и платиноидов в сульфидах и углеродистых соединениях является основой для оценки продуктивности этих месторождений и построения достоверной геолого-генетической модели.

2. Черные сланцы объединяют большое разнообразие углеродистых формаций, разделенных на несколько типов: терригенно-углеродистые, карбонатно-вулканогенно-терригенно-углеродистые, вулканогенно-кремнисто-углеродистые, кремнисто-углеродистые, карбонатно-углеродистые, имеющие различную металлогеническую специализацию. На золото специализируются первые две формации.

3. Разработана флюидогенная геолого-генетическая модель формирования высокопродуктивного флюидогенного оруденения золота и платиноидов в терригенно-углеродистых формациях с контрастным содержанием золото-мышьяковой геохимической ассоциации.

4. Генезис золоторудных месторождений «черносланцевого» типа рассмотрен на примере суперкрупных золоторудных объектов. Одним из основных критериев оценки золотоносности считается проявление метасоматоза восстановленного типа. Руды золото-платиноидно-сульфидно-углеродистой ассоциации коррелируются с различными фациями углеродистых метасоматитов вулканогенного и плутогенного рядов, развитых по вертикальной зональности.

5. Особое место в формировании золотого оруденения занимают магматогенные брекчиевые тела – флюидизаты, формирующиеся в процессе

эволюции взрывных систем и сопровождающиеся структурами взрыва и углеродистого метасоматоза. Углеродистый флюид – энергетический двигатель, в результате действия которого формировались флюидизаты и углеродистый метасоматоз. По данным изотопии углеродистое вещество имеет мантийное происхождение.

6. Для типизации месторождений наиболее информативен состав продуктивных парагенных минеральных ассоциаций, проявленных на различных уровнях (макро-, микро- и нано-). Выделена золото-платиноидно-сульфидно-углеродистая ассоциация с большим разнообразием форм, размеров и состояний золота, платиноидов, редких земель как в сульфидах, так и в углеродистом веществе. В формировании промышленно значимой ассоциации установлена роль не только серы, но и углеродистого вещества антракосилит-шунгитового ряда.

7. Впервые автором определены формы платиноидов в месторождениях Бакырчикского и Боко-Васильевского районов и месторождения Кварцитовые Горки, что имеет большое практическое значение и меняет статус этих месторождений на золото-платиноидный.

8. Впервые определено наличие редкоземельных элементов в тесной ассоциации с золотом и платиноидами, включенных в состав микроминералов лантаноидной и иттриевой групп, имеющих оксидный состав в арсенипирите и интерметаллидный с золотом и платиноидами в шунгите.

9. Наноминералы, развитые в приповерхностных фазах сульфидов, переходящие в области развития шунгита, «занимают» различные наноструктурированные частицы, представленные нанотрубками и фуллерено- и графеноподобными структурами, что фиксирует взрывную природу не только магматогенных углеродистых флюидизатов (со взрывом), но и рудоотложения (фуллерены обычно формируются в условиях ударно-взрывных событий).

10. 1) Формы связей золота и других благородных металлов с сульфидами: а) эндокриптное, самородное (золото развито в дефектах структуры сульфидов); б) химически связанное (в нанозоне) в приповерхностной части сульфидов. 2) Формы связей золота и платиноидов с углеродистым веществом: а) в приповерхностной зоне шунгита химически связанное, приуроченное к наноструктурированным частицам, наноразмерное; б) в микрозоне шунгита – самородное, а в нанозоне – химически связанное, минеральное.

11. Имеющиеся лабораторные исследования по созданию новой нанотехнологии обогащения и извлечения из тонкодисперсных руд «черносланцевого» типа (с учетом авторского патента 2003 г.) показали возможность извлечения нано- и микроформных компонентов благородных металлов с высоким, зачастую ураганным содержанием: по золоту на

порядок выше, а по серебру на два порядка выше, относительно содержаний в исходных рудах и зафиксировать микромодель рудонакопления и формы их переноса на поверхности фуллеренов и графенов.

Основные достижения автора

1. Впервые в составе золото-сульфидной минеральной ассоциации определен шунгит в месторождениях золота Западной Калбы.

2. Определены углеродистые флюидизаты в золоторудных месторождениях «черносланцевого» типа.

3. Впервые доказано развитие метасоматоза восстановленного типа в месторождениях золота, локализованных в терригенно-углеродистых формациях.

4. Открыты формы платиноидов, золота и редких земель микро-наноразмерные в сульфидах и шунгите в золоторудных месторождениях «черносланцевого» типа.

5. Разработан способ извлечения благородных металлов из тонкодисперсных руд месторождений «черносланцевого» типа.

Все эти достижения подтверждаются публикациями статей, приведенных ниже.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. *Марченко Л. Г., Нарсеев В. А., Шибко В. С.* Рудоносные вулканиты, обогащенные углеродистым веществом // Доклады АН СССР, 1978, т. 240, № 5. С. 25–27.

2. *Марченко Л. Г., Нарсеев В. А., Шибко В. С.* Вулканиты, содержащие углеродистое вещество // Вопросы металлогении, вещественного состава и геологического строения месторождений Казахстана. – Алма-Ата: КазПТИ, 1978. С. 15–19.

3. *Марченко Л. Г., Шибко В. С.* О вулканитах, содержащих твердое углеродистое вещество // Известия АН КазССР. Сер. геол., 1978, № 5. С. 11–17.

4. *Марченко Л. Г., Шибко В. С.* Метасоматоз в рудных пачках черносланцевых толщ Казахстана // Рудоносные метасоматические формации Урала. Ч. II. – Свердловск, 1978. С. 8–11.

5. *Марченко Л. Г.* Природа углеродистого вещества в черносланцевых толщах Казахстана // Углеродистые отложения докембрия и нижнего палеозоя и их рудоносность. – Фрунзе: Илим, 1978. С. 21–27.

6. *Марченко Л. Г., Нарсеев В. А., Шибко В. С., Еришов А. И.* Вулканогенно-гидротермальные проявления в черносланцевых толщах Казахстана // Углеродистые отложения докембрия и нижнего палеозоя и их рудоносность. – Фрунзе: Илим, 1978. С. 19–23.

7. *Марченко Л. Г.* и др. Находка шунгита в палеозойских породах Восточного Казахстана // ДАН СССР, 1979, т. 246. № 2. С. 455–459.

8. *Марченко Л. Г., Шибко В. С., Еришов А. И.* Битуминозные лавы как один из ведущих критериев поисков золоторудных месторождений «черносланцевого» формационного типа // Материалы Всесоюзного семинара по вулканогенно-осадочному лито- и рудогенезу. – Караганда, 1979. С. 45–56.

9. *Марченко Л. Г., Абдулкабировва М. А.* Углеродисто-мышьяково-золоторудная формация // Металлогения Казахстана. Рудные формации. Месторождения руд золота. – Алма-Ата: Наука, 1980. С. 49–52.

10. *Марченко Л. Г.* Рудоносные углеродистые формации // Условия формирования и закономерности размещения месторождений золота Казахстана. – Алма-Ата: КазИМС, 1980. С. 82–94.

11. *Марченко Л. Г.* Рудоносные углеродистые формации // Основные критерии поисков месторождений золота в углеродистых формациях. – Алма-Ата: КазИМС, 1980. С. 4–36.

12. *Марченко Л. Г.* Литологический состав золотоносных углеродистых формаций // Основные критерии поисков месторождений золота в углеродистых формациях. – Алма-Ата: КазИМС, 1980. С. 29–36.

13. *Марченко Л. Г., Нарсеев В. А., Еришов А. И., Уваров В. В.* Особенности взаимосвязи магматизма с золотым оруденением в углеродистых толщах. – Алма-Ата: КазИМС, 1980. С. 50–69.

14. *Марченко Л. Г.* Углеродистое вещество в рудах и породах. – Алма-Ата: КазИМС, 1980. С. 75–79.

15. *Марченко Л. Г.* Особенности металлоносности углеродистых докембрийских отложений Казахстана // Литология и осадочная геология докембрия. – Алма-Ата: Наука, 1981. С. 105–107.

16. *Марченко Л. Г., Нарсеев В. А., Еришов А. И.* Особенности локализации вулканогенно-гидротермальных проявлений золота в углеродистых толщах Казахстана // Проблемы осадочной геологии докембрия. Т. 2. Вып. 7. – Алма-Ата: Наука, 1981. С. 223–234.

17. *Марченко Л. Г.* О связи золото-кварцево-жильного и золото-сульфидно-углеродисто-вкрапленного оруденения в углеродистых толщах // Геология месторождений золота Казахстана. – Алма-Ата: КазИМС, 1984. С. 58–62.

18. *Марченко Л. Г., Ковалевский В. К.* Углеродистое вещество в золотом стратиформном оруденении // ДАН СССР, 1984, т. 279, № 4. С. 982–985.

19. *Марченко Л. Г.* Генезис золотого стратиформного оруденения // Разведка и охрана недр, 1985, № 7. С. 7–12.

20. *Марченко Л. Г., Крюков А. С.* Уровни развития рудоносных углеродистых формаций Казахстана // Условия образования и закономерности размещения

стратиформных месторождений цветных, редких и благородных металлов. – Фрунзе: Илем, 1985. С. 227–232.

21. *Марченко Л. Г.* Проблема генезиса и прогноза золотого стратиформного оруденения в углеродистых формациях. Доклад там же. – Фрунзе: Илем, 1985. С. 245–252.

22. *Марченко Л. Г.* и др. Метасоматические критерии оценки перспектив золотого оруденения терригенно-углеродистых формаций // Опыт прогнозирования и оценки золоторудных месторождений Казахстана. – Алма-Ата: КазИМС, 1985. С. 35–44.

23. *Марченко Л. Г., Ищенко В. В.* Метасоматиты, обогащенные углеводородами и минералами углерода при поисках и оценке перспектив золото-сульфидного вкрапленного оруденения // Оценка перспектив рудоносности геологических формаций при крупномасштабном геологическом картировании и поисках минерально-геохимическими методами. – Л., 1988. С. 92–93.

24. *Марченко Л. Г., Ищенко В. В.* Кислородсодержащие углеводороды в золото-сульфидно-вкрапленном оруденении // ДАН СССР, 1989, т. 305, № 5. С. 1224–1227.

25. *Марченко Л. Г.* Характер и природа метасоматической зональности золоторудных месторождений «черносланцевого» типа // Проблемы рудных месторождений и повышения эффективности геологоразведочных работ. – Ташкент, 2003. С. 145–148.

26. *Марченко Л. Г.* Патент Республики Казахстан № 3304 от 2003 г. «Способ извлечения благородных металлов из сульфидных руд и отходов их переработки».

27. *Марченко Л. Г.* Углеродистые флюидизаты на месторождениях золота, ассоциирующих с черными сланцами // Материалы XXXVII Тектонического совещания: «Эволюция тектонических процессов в истории Земли». – Новосибирск, 2004. С. 355–360.

28. *Марченко Л. Г.* Углеродистые флюидизаты на месторождениях золота в черных сланцах // Геология Казахстана. – Алматы, 2004. С. 45–50.

29. *Марченко Л. Г., Ярцева Л. А., Хиеqiи Wang.* Черносланцевые толщи как источник золота и платины // Геология и охрана недр, 2005, № 2. С. 40–44.

30. *Марченко Л. Г.* Генетические связи золотого оруденения с углеродистыми флюидизатами // Магматические, метасоматические формации и связанное с ними оруденение. Материалы научной конференции. – Ташкент, 2005. С. 242–243.

31. *Марченко Л. Г.* Наноминералогия благородных металлов: проблемы образования и обогащения тонкодисперсных руд // Благородные и редкие металлы Сибири и Дальнего Востока. Материалы научной конференции. – Иркутск, 2005. С. 142–148.

32. *Марченко Л. Г.* Нанотехнологии к проблеме образования и обогащения месторождений тонкодисперсных руд // Известия НАН РК. Сер. геологическая. 2005. № 2. С. 99–104.

33. *Марченко Л. Г., Ярцева Л. А.* Черносланцевые толщи как основной поставщик золота и платины в Казахстане // Проблемы геологии и разведки месторождений полезных ископаемых. Материалы Международной конференции. – Томск, 2005. С. 17–19.

34. *Марченко Л. Г., Ярцева Л. А.* Проблема генезиса медистых песчаников и их платиноносности: рудно-углеродистые флюидизаты на Дзезказгане и наноформные платиноиды // Материалы Международной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения Кузнецова А. А. – Новосибирск, 2006. С. 89–95.

35. *Марченко Л. Г.* Флюидизаты – проводники рудоносных восстановленных флюидов // Материалы конференции. – Ташкент, 2006. С. 65–69.

36. *Марченко Л. Г.* Модель формирования месторождений благородных металлов с тонкодисперсными рудами в черных сланцах // Геология и охрана недр, 2007. № 1. С. 33–41.

37. *Марченко Л. Г., Комашко Л. В., Левин В. Л., Котельников П. Е., Глаголев В. А.* Формы нахождения платиноидов в золоторудных месторождениях «черносланцевого» типа в Казахстане // Известия НАН РК. Сер. геологическая. 2007, № 6. С. 20–26.

38. *Марченко Л. Г.* Шунгит в эндогенном оруднении // Геология Казахстана. – Алматы, 2008. С. 241–249.

39. *Марченко Л. Г.* Основы нанотехнологии для тонкодисперсных руд золоторудных месторождений // Промышленная геология, 2008, № 1. С. 12–17.

40. *Марченко Л. Г.* Патент на изобретение РК. № 3304. 2003.

41. *Марченко Л. Г.* Рудоносные углеродистые формации Казахстана // Известия НАН РК. Сер. геологическая. 2008. № 2, С. 13–37.

42. *Марченко Л. Г.* О формах и характере ассоциативности благородных металлов с редкими и рассеянными элементами на месторождениях «черносланцевого» типа в Казахстане // Известия НАН РК. Сер. геологическая. 2008. № 6. С. 49–69.

43. *Марченко Л. Г.* О нано- и микроформах и состоянии золота и платиноидов в сульфидах и углеродистых соединениях месторождений «черносланцевого» типа Казахстана // Известия НАН РК. Сер. геологическая. 2009. № 1–2. С. 88–92.

44. *Марченко Л. Г., Комашко Л. В.* Золото-платиноидная нано-микроминералогия в решении проблемы комплексного освоения месторождений благородных металлов «черносланцевого» типа // Известия НАН РК. Сер. геологическая. 2009. – № 3. С. 71–82.

45. *Марченко Л. Г.* Роль шунгита и других углеродистых соединений в эндогенном оруднении // Известия НАН РК. Сер. геологическая. 2010. № 1. С. 50–57.

46. *Марченко Л. Г.* Микро-наноминералогия золота и платиноидов в черных сланцах. – Алматы: Интерпресс-Казахстан, 2010. 146 с.

47. *Марченко Л. Г.* Нетрадиционные месторождения платиноидов или комплексные золото-платиноидные месторождения «черносланцевого» типа (микронаноминералогия) // Геология и охрана недр, 2011. № 4. С. 76–85.

48. *Марченко Л. Г.* Проблема генезиса медистых песчаников и их платиносности: рудоуглеродистые флюидизаты на Джезказгане // Известия НАН РК. Сер. геологическая. 2011. № 4. С. 42–46.

49. *Марченко Л. Г., Комашко Л. В.* Платиноиды на золоторудных месторождениях «черносланцевого» типа Казахстана (микро-наноминералогия) // Платиноиды России. – Томск. 2011. (в печати).

50. *Марченко Л. Г., Комашко Л. В.* Роль наноструктурированных частиц и углеродистых пленок в накоплениях благородных металлов на месторождениях «черносланцевого» типа. // Международная конференция. – Австралия. 2011 (в печати).

51. *Marchenko L. G., Komashko L. V.* The role of nanostructured particles and carbon films in accumulation of precious metals on deposits «black shale» type// Известия НАН РК. Сер. геологическая. 2011. № 5. С. 76–85.

Подписано в печать 23.01.2012. Формат 60×84/16.
Печать офсетная. Уч.-изд. л. 4,5. Тираж 120 экз.
Заказ № 80000308.

Отпечатано на Картографической фабрике ВСЕГЕИ
199178, Санкт-Петербург, Средний пр., 72
Тел. 321-8121, факс 321-8153