

Часть 5. МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

И. В. Викентьев

*Институт геологии рудных месторождений,
минералогии, петрографии и геохимии РАН, г. Москва
viken@igem.ru*

Невидимое золото в сульфидах месторождений Урала

В связи с преобладающей рассеянной формой золота на Урале при переработке руд колчеданных месторождений лишь 15–40 % от валового золота руд извлекается; потери с пиритным концентратом и в хвостах обогащения составляют 13–15 т Au в год [Vikentyev, 2016]. Над вопросами форм золота колчеданных и золотых руд работали С. А. Юшко, В. М. Крейтер, Н. В. Петровская, М. И. Новгородова, Г. Н. Пшеничный, В. В. Беренгилова, Н. И. Еремин, М. И. Исмагилов, В. Н. Скуратов, а в современный период – А. Д. Генкин, Н. С. Бортников, В. В. Мурзин, В. В. Зайков, В. В. Масленников, В. П. Молошаг и другие, а также многие за рубежом (см. обзор в [Викентьев, 2015]).

Золото присутствует в рудных месторождениях в двух формах (табл.): собственной минеральной («видимое») и рассеянной в сульфидах (тонкодисперсное, «невидимое»). Термином «невидимое» золото именуются его (1) внеструктурное ультрамикроскопическое (менее 0.1 мкм) и (2) структурно-связанное изоморфное состояния. Внеструктурная форма золота, в основном, отвечает его металлическому состоянию Au⁰ (самородное золото, интерметаллиды), подчиненной является теллуридная, остальные соединения Au редки. Среди ультрамикроскопического нередко выделяют «субмикроскопическое» – субмикронного размера (~0.1 или 0.1–0.01 мкм) – и наноразмерное (~1–10 нм) золото. Наиболее мелкие наноразмерные частицы (0.5–2 нм) часто именуют кластерами, они состоят из 100–300 атомов золота. Невидимое золото предпочитает арсенопирит и мышьяковистый пирит [Wells, Mullens, 1973; Cabri et al., 1989; Genkin et al., 1998]. Его концентрации могут достигать 5360 г/т (арсенопирит, [Ковалев и др., 2011]) и даже 1.4 мас. % (мышьяковистый пирит, [Fleet et al., 1993]).

Возможность вхождения золота в окисленном состоянии в структуру сульфидов, за исключением арсенопирита и мышьяковистого пирита [Simon et al., 1999; Лаптев и др., 2010; Таусон и др., 2014], остается предметом дискуссий. Вероятнее всего, невидимое золото входит в структуру арсенопирита и мышьяковистого пирита в виде одновалентного золота Au⁺¹ либо находится в виде субмикроскопического элементарного золота Au⁰, как это показано в работе [Simon et al., 1999].

В золоторудных месторождениях «невидимое» золото представляет собой либо субмикронные и наноразмерные включения его минералов (самородное золото, соединения Au с Te, S, Se, Bi, Sb) в сульфидах, либо находится в структуре сульфидов в виде твердого раствора. Во многих работах обращается внимание на положительную корреляцию содержания As и Au в пирите, однако природа этой связи дискуссионна.

Т а б л и ц а

Формы золота в гидротермальных сульфидных рудах

Химическое состояние	Формы (распространенность)		Минералы	
Au^+ , Au^{3+} (ионное, химически связанное)	Изоморфная	основные	1	арсенопирит, мышьяковистый пирит, блеклая руда
			2	борнит, халькопирит, пирит, Fe-сфалерит
		второстепенные	1	сульфосоли Ag, Bi, Cu*, Pb; халькозин
			2	марказит
		редкие	1	теллуриды Ag, Bi; самородный мышьяк, самородное серебро, самородная медь, иридомин, платина, платиноиридиум; спериллит; сульфиды Ag, Sb; селениды Cu, Pb; сульфосоли Ni
			2	теллуриды Pb, Hg, Sb, Cu
	Минеральные**	сульфидная	ютенбогардит, петровскаит, пенжинит	
		сульфовисмутидная	джонасонит, джазгакит***	
		сульфоантимонидная	криддлеит	
		сульфотеллуридная	нагиагит, бакхорнит, музеумит	
		селенотеллуридная	курулит	
		теллуридная	петцит, калаверит, креннерит, сивьянит, монтбрейит, мутманит, костовит, хониит, богдановит, бессмертновит, билибинскит	
		селенидная	фишессерит	
		оксидная	ауроантимонат	
	висмутидная	мальдонит, бисмутаурит		
стибнидная	ауростибит			
Au^0 (свободное, металлическое)	Самородная		самородное золото, тетрааурикуприд, аурикуприд, купроаурит, анюит, хуньчуньит, юанцзянит, порпецит, родит, вейшанит, ауригидраргумит, новоднеприт	

П р и м е ч а н и е . * – кроме блеклой руды; ** – все минералы являются крайне редкими, за исключением теллуридов (как правило, редкие); *** – jaszczakite; 1 – содержание Au до 1 мас. %; 2 – содержание Au редко превышает 0.002 мас. %.

В рудах колчеданных месторождений золото также присутствует как в виде микровключений собственных минералов, но в отличие от большинства золоторудных месторождений (кроме объектов типа Карлин) чаще всего крайне мелких (1–50 мкм), так и в «невидимой» форме в сульфидах. Вторая форма обычно преобладает, но природа ее остается мало исследованной для колчеданных месторождений на Урале (см. [Викентьев, 2015]) и за рубежом, где данные по формам и распределению золота в рудах единичны. Давно отмечено, что формы золота в колчеданных рудах эволюционируют с метаморфизмом, приводя к росту доли самородного золота. Доля «невидимого» золота в колчеданных месторождениях Урала широко варьирует

(в пределах 30–90% от валового золота руд) при концентрации в сульфидах такого тонкодисперсного золота от 0.8 до 5 г/т (см. сводки [Викентьев и др., 2006; Vikentyev, 2016]). Более высокие значения (~65–85% от валового объема золота руд) характерны для доли «невидимого» золота в слабометаморфизованных рудах [Викентьев и др., 2006; Викентьев, 2015]. С нарастанием метаморфизма содержания Au и Ag в основных рудообразующих сульфидах (сфалерит, халькопирит, пирит), в целом, уменьшаются [Бортников и др., 2000; Викентьев и др., 2000; Викентьев, 2015]. В большинстве случаев падает и доля «невидимого» золота (~35–60 % от валового объема Au руд). Таким образом, есть обратная корреляция доли «невидимого» золота с ростом степени метаморфизма руд [Vikentyev et al., 2017]. В результате перекристаллизации руд «невидимое» золото укрупняется и переходит в видимое состояние.

С применением метода ЛА ИСП МС изучено распределение Au и Ag в сульфидах золоторудных месторождений Березовское, Светлинское, Воронцовское и Петропавловское, а также в разной степени метаморфизованных колчеданных залежей Урала. Для слабо- и умереннометаморфизованных колчеданных месторождений (Галкинское, Александринское, Осеннее, Валенторское, Узельгинское и Учалинское) установлено, что преобладающая часть золота находится в рассеянном виде в сульфидах и уменьшается в ряду (ср. геом.): пирит (0.1–5 г/т) > сфалерит (0.1–2 г/т) > халькопирит (0.03–1 г/т). Для сильнометаморфизованных месторождений (Джусинское, Гайское, Кабан, Летнее, Таш-Яр, Тарньер и 50 лет Октября) уровни содержаний золота существенно ниже, и ряд по степени золотоносности выглядит по иному: халькопирит (0.01–0.2 г/т) > сфалерит (0.01–0.2 г/т) > пирит (0.01–0.1 г/т). У серебра максимальные концентрации принадлежат халькопириту (1972 г/т), далее идет пирит (73 г/т), минимальные содержания – у сфалерита (29 г/т).

На золоторудных месторождениях доля «невидимого» золота обычно невысока – например, на мезотермальном Березовском месторождении она составляет только 1–16 % [Мурзин и др., 2000] и ~20–30 % от валового объема золота руд на Воронцовском золоторудном месторождении типа Карлин [Викентьев и др., 2016б], но может быть и очень высокой. Так, в совокупности данные локальных анализов позволяют оценить долю связанного Au в пирите в ~60 % от валового объема золота руд золото-скарнового месторождения Новогоднее Монто [Ivanova et al., 2015; Викентьев и др., 2017] и ~80 % от валового объема золота руд – для Петропавловского золото-порфинового месторождения [Викентьев и др., 2016а, 2017].

В рамках проекта РНФ № 14-17-00693 методом спектроскопии рентгеновского поглощения изучены кристаллы синтезированных разными методами [Чареев, 2018] пирита и арсенопирита (синтез в равновесии с Au; 350–600 °С) в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция) и сфалерита (в равновесии с Au и In; ~800 °С) в КИСИ-Курчатов [Филимонова и др., 2017; Trigub et al., 2017]. Золото изоморфно замещает железо в структурах арсенопирита и пирита. Возникающие в общей подрешетке искажения локализованы вокруг примесных атомов и исчезают на расстоянии ~4 Å от примесного атома. В пирите такое химически связанное золото наблюдается только в условиях гидротермального синтеза, в прочих случаях оно существует в металлической форме Au⁰. Нагрев (= метаморфизм) гидротермального пирита приводит к распаду твердого раствора и формированию кластеров Au⁰, размер которых растет с повышением температуры. Максимальная концентрация «невидимого» Au, рассеянного в матрице пирита, составляет 100–300 г/т в зависимости от температуры синтеза и не зависит от содержания As. Во всех образцах, независимо

от содержания As, золото находится в химически связанной форме, отличной от Au^0 и Au_2S . Предварительный анализ спектров показал, что золото в пирите находится в позиции Fe в октаэдрическом окружении атомами S при минимальном вкладе As. В сфалерите присутствуют две формы золота: структурно-связанное по механизму с компенсацией заряда $2Zn^{2+} = Au^{1+} + In^{3+}$ (расстояние Au-S ~2.6 Å) и кластерное наноразмерное (расстояние Au-S ~2.3 Å).

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 14-17-00693-П.

Литература

- Бортников Н. С., Кабри Л., Викентьев И. В. и др.* Невидимое золото в сульфидах из современных подводных гидротермальных построек // Доклады Академии наук. 2000. Т. 372. № 6. С. 804–807.
- Викентьев И. В., Беленькая Ю. А., Агеев Б. И.* Александринское колчеданно-полиметаллическое месторождение на Урале // Геология рудных месторождений. 2000. № 3. С. 248–274.
- Викентьев И. В.* Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала // Геология рудных месторождений. 2015. Т. 57. № 4. С. 267–298.
- Викентьев И. В., Молошаг В. П., Юдовская М. А.* Формы нахождения и условия концентрирования благородных металлов в колчеданных рудах Урала // Геология рудных месторождений. 2006. № 2. С. 91–125.
- Викентьев И. В., Абрамова В. Д., Иванова Ю. Н. и др.* Микропримеси в пирите золото-порфирового месторождения Петропавловское (Полярный Урал) по данным LA-ICP-MS // Доклады Академии наук. 2016а. Т. 470. № 3. С. 326–330.
- Викентьев И. В., Тюкова Е. Э., Мурзин В. В. и др.* Воронцовское золоторудное месторождение. Геология, формы золота, генезис. Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2016б. 206 с.
- Викентьев И. В., Мансуров Р. Х., Иванова Ю. Н. и др.* Золото-порфировое Петропавловское месторождение (Полярный Урал): геологическая позиция, минералогия и условия образования // Геология рудных месторождений. 2017. Т. 59. № 6. С. 501–541.
- Ковалев К. Р., Калинин Ю. А., Наумов Е. А. и др.* Золотоносность арсенопирита золото-сульфидных месторождений Восточного Казахстана // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 2. С. 225–242.
- Лантев Ю. В., Широнова Г. П., Новикова С. П.* Прогнозирование форм золота в сульфидах по экспериментальным и расчетным данным // Доклады Академии наук. 2010. Т. 432. № 3. С. 381–385.
- Мурзин В. В., Семенкин В. Н., Сазонов В. Н. и др.* Соотношение форм золота в рудах некоторых месторождений Урала по данным фазового анализа // Ежегодник-1999. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2000. С. 255–260.
- Таусон В. Л., Кравцова Р. Г., Смагунов Н. В. и др.* Структурное и поверхностно-связанное золото в пиритах месторождений разных генетических типов // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 2. С. 350–369.
- Филлимонова О. Н., Тонкачев Д. Е., Тригуб А. Л. и др.* Индий и золото в сфалерите по результатам изучения синтетических кристаллов методом рентгеновской спектроскопии поглощения // Мат. 7-ой рос. молод. науч.-практ. школы «Новое в познании процессов рудообразования». М.: ИГЕМ РАН, 2017. С. 302–304.
- Чареев Д. А.* Синтез кристаллов халькогенидов, пниктидов и интерметаллидов в галогидных расплавах в стационарном температурном градиенте. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИК РАН, 2018. 350 с.
- Cabri L. J., Chryssoulis S. L., De Villiers J. P. R. et al.* The nature of «invisible» gold in arsenopyrite // Canadian Mineralogist. 1989. Vol. 27. P. 353–362.

Fleet M. E., Chryssoulis S. L., Davidson R. et al. Arsenian pyrite from gold deposits: Au and As distribution investigated by SIMS and EMP, and color staining and surface oxidation by XPS and LIMS // *Canadian Mineralogist*. 1993. Vol. 31. P. 1–17.

Genkin A. D., Bortnikov N. S., Cabri L. J. et al. A multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal gold deposits in Siberia, Russian Federation // *Economic Geology*. 1998. Vol. 93. P. 463–487.

Ivanova Ju. N., Tykova E. E., Abramova V. D. et al. Ores mineralogy and first data about «invisible» form of Au in pyrite of the Novogodnee-Monto deposit (the Polar Urals, Russia) // *Mineral Resources in a Sustainable World*. Nansy, 2015. P. 121–125.

Simon G., Kesler S. E., Chryssoulis S. Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada: implications for deposition of gold in Carlin-type deposits // *Economic Geology*. 1999. Vol. 94. P. 405–422.

Trigub A. L., Tagirov B. R., Kvashnina K. O. et al. X-ray spectroscopy study of the chemical state of "invisible" Au in synthetic minerals in the Fe-As-S system // *American Mineralogist*. 2017. Vol. 102 (5). P. 1057–1065.

Vikentyev I. Selenium, tellurium and precious metal mineralogy in Uchalinsk copper-zinc-pyritic district, the Urals // 3rd Inter. Conf. Competitive Mater. Technol. Proc. (IC-CMTP3). IOP Publishing. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 123. P. 1–6. doi:10.1088/1757-899X/123/1/012027.

Vikentyev I. V., Belogub E. V., Novoselov K. A., Moloshag V. P. Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the Urals. *Ore geology* // *Ore Geology Reviews*. 2017. Vol. 85. P. 30–63.

Wells J. D., Mullens T. E. Gold-bearing arsenian pyrite determined by microprobe analysis, Cortez and Carlin gold mines, Nevada // *Economic Geology*. 1973. Vol. 68. P. 187–201.

Е. В. Белогуб, К. А. Новоселов, Д. А. Артемьев, Е. Е. Паленова
Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс
bel@mineralogy.ru

Микропримеси пирита месторождений золота эльконского и рябиновского типов Центрально-Алданского рудного района (Саха-Якутия)

Пирит является одним из основных минералов-спутников золота на месторождениях различного генетического типа. Состав микропримесей в пирите отражает условия формирования этого минерала. Более того, часто пирит концентрирует в себе благородные металлы, в частности, золото. Это приводит к значительным трудностям при обогащении руд. Именно с упорным золотом в пирите чаще всего связаны потери этого металла [Лодейщиков и др., 1973]. Появление в последние десятилетия высокочувствительного метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) и, особенно, локального варианта этого метода с лазерной абляцией вещества непосредственно из образца послужило толчком для развития целого направления рудной геологии, связанного с типохимизмом пирита [Large et al., 2007; 2011; Паленова и др., 2015; Викентьев и др., 2016 и др.]. За рубежом соответствующие приборы и работы этой направленности появились в начале 2000-х гг. [Large et al., 2007; 2009; Danyushevsky et al., 2011 и др.], в то время как в России первые результаты получены совсем недавно [Масленников и др., 2014; Викентьев и др., 2016 и др.] и пока не охватывают всего генетического диапазона золоторудных месторождений.