

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Ожогина Е.Г., Рогожин А.А.  
ВИМС, Москва, ozhogindenis@yandex.ru

*В статье показано практическое значение нетрадиционных источников золота, среди которых – коренные и россыпные месторождения различных видов полезных ископаемых, отходы обогащения и продукты их передела, ранее не считавшиеся сырьём на золото вследствие его низкого содержания и тонкой размерности, но пригодные для попутного извлечения металла с применением новых технологий: комплексные золото-редкометальные, золото-платиноидно-редкометальные продуктивные минерализации, присутствующие в золоторудных, золото-серебряных, платиноидных, золото-медно-порфировых и собственно редкометальных месторождениях, железорудные месторождения (магматические, скарновые, метасоматические, осадочные, метаморфогенные и коры выветривания), титано-магнетитовые и марганцевые руды, титано-циркониевые россыпи, фосфориты, бокситы, угли, песчано-гравийные отложения, строительные пески, железомарганцевые руды океана и техногенные образования. На конкретных примерах рассмотрены технологическо-минералогические методы изучения руд.*

*The article shows practical application of non-traditional sources of gold, including primary and placer deposits of various minerals, enrichment and conversion by-products. Previously, the latter were not considered raw materials for gold due to its low content and small size, but appropriate for the parallel metal extracting using new technologies. These sources are complex Au-rare metal, Au-platinoid-rare metal productive mineralizations in Au, Au-Ag, platinoid, Au-Cu-porphyric and rare metal deposits, Fe deposits (magmatic, scarn, metasomatic, sedimentary, metamorphic ones and weathering crusts), Ti-magnetite and Mn ores, Ti-Zr placers, phosphorites, bauxites, coals, sandy-gravel sediments, building sands and Fe-Mn ores of the ocean and anthropogenic formations. Technological-mineralogical methods of ores studying are observed on certain examples.*

В последнее десятилетие наметилась явная тенденция добычи золота из коренных месторождений, освоение которых, прежде всего, связывают с золото-кварцевыми, золото-сульфидными, золото-сульфидно-кварцевыми рудами. Следует отметить, что достаточно интенсивно золото добывается и из комплексных руд, которыми традиционно считаются полиметаллические и медные руды. В то же время сегодня не вызывает сомнения практическая значимость нетрадиционных источников золота, к которым относятся «... коренные и россыпные месторождения различных видов полезных ископаемых, а также отходы обогащения и продукты их передела, ранее не считавшиеся сырьём на золото вследствие его низкого содержания и тонкой размерности, но пригодные с применением новых технологий для попутного извлечения металла» (Лушцаков др., 2004).

Нетрадиционными рудами являются комплексные золото-редкометальные, золото-платиноидно-редкометальные продуктивные минерализации, присутствующие в золоторудных, золото-серебряных, платиноидных, золото-медно-порфировых и собственно редкометальных месторождениях. Наиболее полная информация о них приведена в работе А.Ф. Коробейникова (2006), предложившего классификацию золото-платиноидно-редкометальных месторождений. Практический интерес, по мнению А.В. Лушцакова с соавторами (2004), могут представлять железорудные месторождения (магматические, скарновые, метасоматические, осадочные, метаморфогенные и коры их выветривания), титано-магнетитовые и марганцевые руды, титано-циркониевые россыпи, фосфориты, бокситы, угли, песчано-гравийные отложения, строительные пески, железомарганцевые руды океана, техногенные образования.

Разнообразие объектов, рассматриваемых в качестве источников золота, диктует необходимость глубокого минералогического изучения не только непосредственно золота (форм его нахождения, особенностей состава и строения), но и вмещающих пород, золотосодержащих ассоциаций и минералов, что позволяет решать генетические вопросы, следовательно, разрабатывать поисково-оценочные минералогические критерии золотого оруденения, а также в значительной степени определять технологии обогащения и переработки золоторудных объектов. При этом необходимо отметить, что сегодня практически нивелировались границы между поисковой и технологической минералогией руд благородных металлов. Разработка и внедрение минералогических методов поисков золоторудных месторождений, включающих не только прогнозирование запасов и протяжённости оруденения в недрах, обычно сопровождается оценкой технологических свойств руд. В большинстве случаев практически одновременно проводится определение качественных характеристик руд месторождений – их вещественного состава, выдержанности качества оруденения в геологических контурах, выявление свойств золотосодержащих минералов, влияющих на технологический процесс, прогнозирование экологических последствий освоения рудно-сырьевых объектов.

Особенности прикладных минералогических исследований руд благородных металлов обусловлены объективными факторами современного недропользования:

- постепенным истощением запасов богатых (преимущественно россыпных), все более широким вовлечением в переработку упорных, труднообогатимых руд, в т. ч. техногенного генезиса, отличающихся полиминеральным составом, сложными морфоструктурными характеристиками, высокой дисперсностью непосредственно золота, микро и наногетерогенностью содержащих его минералов;
- ужесточающимися требованиями к экологической безопасности горнодобывающих и горноперерабатывающих производств;

- возрастающей интеграцией России в мировую экономическую систему и как следствие необходимостью соблюдения международных стандартов и норм при выполнении измерений, сертификации продукции;
- существенным прогрессом в научном, методическом, техническом и инструментально-аппаратурном обеспечении минералого-аналитических исследований природных и техногенных золотосодержащих руд и технологий их переработки (развитием информационных компьютерных технологий, созданием новых поколений аналитической и технологической аппаратуры, развитием нанотехнологий и пр.).

В настоящее время в практике лабораторных минералого-аналитических исследований золотосодержащих минерализаций и руд в целом используются практически все методы минералогического анализа, но при этом чётко определились оптимальные методы, позволяющие получать необходимую и достаточную информацию об объекте и соответственно принимать оперативные решения на всех стадиях изучения и освоения месторождений.

К категории основных методов изучения золотосодержащих руд относятся оптическая микроскопия (оптико-минералогический, петрографический, минераграфический и оптико-геометрический анализы), позволяющая определять минеральный состав и морфоструктурные характеристики руд и пород, и рентгенография, являющаяся ведущим количественным минералогическим методом. При изучении тонкодисперсной золоторудной минерализации и особенностей состава и строения золотосодержащих минералов незаменима аналитическая электронная микроскопия, позволяющая выявлять и диагностировать фазы, в т. ч. нанометрической размерности, изучать их микронеоднородность и микростроение, определять размер и форму содержащихся в них включений. В последние годы широко применяется микрорентгеноспектральный анализ, предназначенный для определения элементного анализа минеральных и техногенных фаз и имеющий принципиальное значение, например, при определении стехиометричности состава пирита и изоморфного вхождения в структуру минерала никеля, кобальта и других металлов. В то же время необходимо отметить, что этот метод сегодня в большинстве случаев незаслуженно используется для идентификации фаз в результате расчёта кристаллохимических формул минералов на основе элементного состава минерала.

При решении конкретных задач, связанных преимущественно с решением генетических вопросов (определение последовательности выделения минералов, стадийности минералообразования, вертикальной и горизонтальной зональности и т. д.) перспективными могут быть спектроскопические методы. Например, методы электронного парамагнитного резонанса и мессбауэровской и люминесцентной спектроскопии иногда входят в комплекс методов, применяемых при поисково-оценочных работах на золотое оруденение. В практике работ Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н.М. Федоровского и Всероссийского научно-исследовательского института геологических, геофизических и геохимических систем, Международного университета «Дубна» сегодня широко применяется рентгеномографический анализ, позволяющий устанавливать и изучать морфоструктурные особенности непосредственно золота, а также ассоциирующих с ним минералов.

Особо следует остановиться на определении физических свойств минералов, содержащих золото, в первую очередь это сульфиды и, в частности, пирит. В многочисленных работах (Андреев, 1992, Викулова и др., 1980, Павлишин и др., 2004, Прохоров, 1980) приведены данные о микротвёрдости, отражении, термоЭДС, параметрах элементарной ячейки сульфидных минералов, используемые в поисковой минералогии в качестве типоморфных признаков.

Остановимся на примерах изучения особенностей состава и строения золоторудной минерализации комплексом современных минералого-аналитических методов с точки зрения поисковой и технологической минералогии.

В формировании золоторудной минерализации месторождения Сухой Лог, локализованного в черносланцевых толщах Байкало-Патомского нагорья (северное крыло Маракано-Тунгусской синклинали) и сложенного терригенно-карбонатными осадочно-метаморфическими породами верхнепротерозойского возраста, установлено три стадии: дорудная (кремнисто-карбонатный метасоматоз), рудная (образование прожилково-вкрапленных золото-сульфидных руд) и пострудная (карбонат-кварцевые жилы и прожилки). В рудной стадии выделено три подстадии: допродуктивная (ранняя), продуктивная и постпродуктивная (поздняя) и, соответственно, три парагенетические минеральные ассоциации (Викулова и др., 1980).

Комплексом современных физических методов проведено изучение главного рудного минерала прожилково-вкрапленных золото-сульфидных руд (рудная подстадия) с целью комплексной оценки его типоморфных свойств, содержащих ценнейшую информацию относительно процессов и условий рудообразования.

Парагенетические минеральные ассоциации рудной стадии (I – ранняя сидерит-кварц-сфалерит-халькопирит-пирротин-пиритовая с теллуридами золота, II – продуктивная – сидерит-анкерит-хлорит-кварц-пирротин-сфалерит-халькопирит-галенит-пиритовая с золотом, III – поздняя анкерит-кварц-пиритовая с дисперсным золотом) характеризуются своеобразным текстурно-структурным рисунком, постоянным набором минералов с четкими индивидуальными чертами, присущими только им, температурными условиями образования, а также их последовательностью, возрастными и пространственными взаимоотношениями (Ожогин, Викулова, 2007).

Пирит первой парагенетической минеральной ассоциации (пирит I генерации) – это сыпьевидный, пылевидный, сетчатый, послонный, глазковый. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что для него типичны чётко выраженные грани и ступени роста, тонкая параллельная зональность и микродеформации. В нём присутствуют следующие микро- и нанофазы: микрофазы: миллерит, никелин, виаларит, бравоит, кобальтин, герсдорфит, саффорит, раммельсбергит, скуттерудит, смальтин, глаукоdot.

Пирит I генерации характеризуется дефицитом серы ( $S:Fe = 1.95-1.98$ ), обусловленным, вероятно, низкой активностью серы в минерализующем растворе в обстановке высокой температуры (декрепитация  $375-450^\circ C$ ), и избытком катионов (ранжированный спектр элементов-примесей очень высок), что соответствует устойчивым значениям электронной проводимости термоЭДС, определённым значениям микротвёрдости и отражения. Наличие дефектной кристаллической структуры с нарушением стехиометричности состава пирита I генерации подтверждено данными рентгенографии и ЯГР-спектроскопии. Изотопный состав серы пирита I генерации имеет очень узкий диапазон вариаций  $\delta S^{34}$  (от  $+3.40$  до  $3.75$ ), смещённый в область положительных значений.

Пирит второй парагенетической минеральной ассоциации (пирит II генерации) является основным золотосодержащим минералом, присутствует в карбонат-кварцевых линзовидно-прожилковых выделениях, приуроченных к контакту контрастных пород различного литологического состава, часто образует гнездовидную вкрапленность. Для пирита II типичны сложные кристалломорфологические формы (комбинация октаэдра и пентагон-додекаэдра) и микростроение (изогнуто-ступенчатый прерывисто-волнистый рисунок пирамид). Электронно-микроскопическими исследованиями выявлен типоморфный микро- нанопарагенезис: петцит, гесит, буржежанит, берцелианит, умангит, науманнит, эвкайрит, маухерит, энаргит, коринит.

Высокая степень совершенства структуры пирита II генерации, стехиометричный состав ( $S:Fe = 2$  при  $Ni:Co < 1$ ), высокий разнообразный спектр элементов-примесей, переменный характер термоЭДС, температура образования  $150-265^\circ C$  и  $\delta S^{34}$ , изменяющаяся от  $+8.03$  до  $+8.95$ , свидетельствуют об его более позднем образовании.

Пирит поздней парагенетической минеральной ассоциации (пирит III генерации) представлен различными морфологическими формами, среди которых преобладают порфиробластические выделения. Он имеет ступенчатое микростроение, многочисленные микровключения всех пороодо- и рудообразующих минералов ранних парагенезисов. Микро-нанопарагенезис в пирите III генерации представлен алтаитом, галенобисмутом, жозеитом, араймайонитом, пиростильпнитом, овихиитом, гитерманитом, также идентифицированы аргентит, висмутин, молибденит, буланжерит, тетрадимит, дискразит и сложные соединения типа цилиндрита.

Пирит III генерации характеризуется высокими значениями параметра элементарной ячейки, дефектностью кристаллической структуры с нарушением стехиометричности состава ( $S:Fe > 2$  при  $Ni:Co < 1$ ). Геохимический спектр минерала представлен минимальными содержаниями кобальта, никеля, меди, цинка и максимальными – мышьяка, свинца, висмута, сурьмы. Температура образования равна  $100-180^\circ C$ . Изотопные исследования серы пирита III генерации показали, что её гомогенный состав варьирует в пределах  $\delta S^{34}$  от  $+14.5$  до  $+16.5\%$ . Всё это указывает на образование пирита III в завершающую стадию рудообразования.

Проведённые исследования позволили выявить тонкие особенности состава и строения пирита, образовавшегося в рудную стадию. Установлено, что пирит разных генераций различается по своим типоморфным особенностям, что в свою очередь свидетельствует о принадлежности пирита к единой генетической группе, причём отмечается постепенный взаимный переход пирита I генерации к пириту II и далее к пириту III, что указывает на генетическую общность их образования.

Полученные результаты позволяют говорить о вертикальной и латеральной минералого-геохимической зональности рудообразовательного процесса, являющейся следствием полиасцендентного характера отложения. Это даёт основание предполагать о последовательной дифференциации рудообразующих растворов при постепенном падении температур на фоне достаточно интенсивно проявленной внутри рудной тектоники.

Изотопные исследования и выявленная зональность химизма минерализующих растворов (Левицкий и др., 1980) могут свидетельствовать о коровомантийной природе рудного вещества, преимущественно коровом генезисе рудообразующих растворов.

В настоящее время перспективы переработки упорных золотосодержащих руд связывают с биогидрометаллургической технологией. В комплекс задач, возникающих при создании таких технологий, входит минералогическое изучение руд, концентратов и продуктов микробиологической переработки, позволяющее определять форму нахождения золота, учитывать взаимовлияние минералов в технологических процессах и, следовательно, выбирать оптимальные режимы селективного выделения металла.

Эффективность технологии определяется, в первую очередь, раскрытием минералов, содержащих упорное золото. Под воздействием микроорганизмов происходит разрушение зёрен золотосодержащих сульфидов, выражающееся в изменении их природного облика и состава, корродировании поверхности зёрен, увеличении изрезанности их границ, повышении общей дисперсности концентрата и высвобождении тонких включений золота, содержащихся в сульфидах. Обычно ход этого процесса контролируется элементным анализом продуктов биоокисления, реже – рентгенографическим. Применённые нами методы прямого наблюдения (световая и электронная микроскопия) за поведением минералов в процессе переработки руды в значительной степени способствовали разработке эффективных технологических режимов, что будет показано ниже на примере одного из золото-сульфидных месторождений Дальнего Востока.

Благороднометальное оруденение месторождения отнесено к золото-мышьяково-сульфидному типу к формации прожилково-вкрапленных золото-сульфидных руд в углеродисто-терригенных толщах (Гаврилов и др., 1986). В рудах преобладает (80 %) тонкодисперсное самородное золото, локализованное в сульфидных минералах. Результаты исследований изложены в статье коллектива авторов – сотрудников ВИМСа и ЦНИГРИ (Использование комплекса..., 2007).

Проба руды, изученная комплексом минералого-аналитических методов в процессе биотехнологических испытаний, представлена прожилково-окварцованными, серицитизированными, частично каолинитизированными породами, в основном углеродистыми алевролитами, сланцами и песчаниками с вкрапленностью и тонкими прожилками золотосодержащих сульфидов, на долю которых приходится 6–8 %. Среди сульфидов преобладают пирит и арсенопирит, в подчинённом количестве присутствуют антимонит, сфалерит, халькопирит, галенит, редко встречаются пирротин и сурьмяные сульфосоли меди и свинца. В рудах постоянно присутствует углистое вещество, локализованное вдоль сланцеватости пород. Содержание золота в руде – 8 г/т.

Минералого-аналитические исследования проводились на коллективном сульфидном концентрате, полученном при флотационном обогащении руды, а также на твёрдых продуктах его биоокисления и кислотной обработки методом автоматического морфоструктурного анализа с использованием систем анализа изображений Leica QWin Standart (Германия) и Tom-Analysis (Россия,) совмещенных с оптическим и электронным растровым микроскопами.

Применение оптико-геометрического метода с использованием светового микроскопа в значительной степени было осложнено малыми размерами зёрен минералов и близкими оптическими константами пирита и арсенопирита. Тем не менее, удалось выявить морфоструктурные характеристики минеральных зёрен, подтверждающих действенность биоокисления и кислотной обработки твёрдых продуктов этих процессов. Так, по мере увеличения времени обработки концентрата в реакторах средний размер зёрен уменьшается (от 5.8 мкм в исходном концентрате до 4.0 мкм после 80 часового биоокисления). Наиболее диспергированный материал отмечался в продукте кислотной обработки пробы, выщелоченной в течение 80 часов.

Более интересные и практически значимые результаты были получены при электронно-микроскопическом изучении. Методом растровой электронной микроскопии удалось изучить и оценить морфоструктурные характеристики золотосодержащих минералов, установить признаки их коррозии и гетерогенность, в т.ч. выявить микровключения других минеральных фаз, включая золото.

Методом просвечивающей электронной микроскопии во многих зёрнах арсенопирита из исходной руды и концентрата удалось выявить и идентифицировать значительное количество высокодисперсных выделений самородного золота в виде контрастных структурно слабо упорядоченных ступков размером первые десятки нанометров (рис. 1). Содержание золота с экстрагированного на реплику участка согласно рентгеновскому характеристическому спектру – 21%. Вероятно, именно такое золото и составляет основную часть неизвлекаемого металла упорной руды, поскольку для его высвобождения из минералов-концентраторов золотосодержащий концентрат необходимо измельчить до коллоидной крупности.

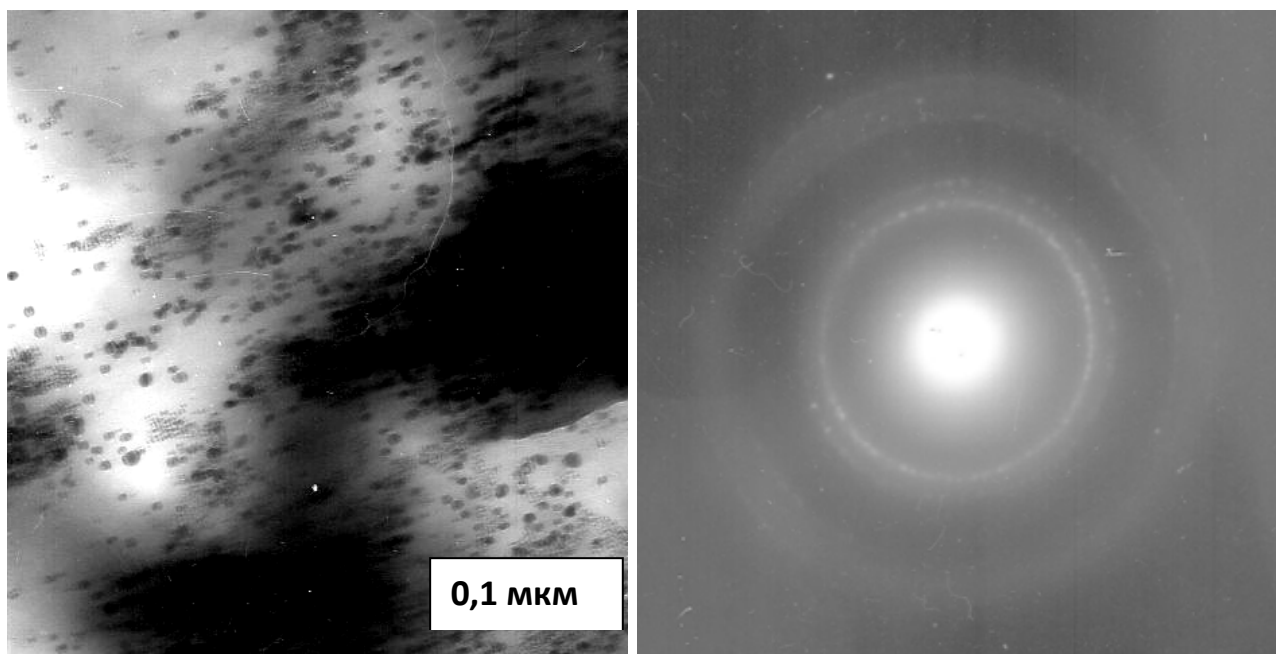


Рис. 1. Арсенопирит с включениями самородного золота и микродифракционная картина золота. ПЭМ-фото.

Также установлено, что крупные зёрна арсенопирита практически не содержат золота, в отличие от мелких (рис. 2). Тем самым подтверждена ранее отмеченная золотоносность арсенопирита второй генерации, представленного более мелкими кристаллами удлинённой призматической формы и почти полная стерильность (Минералогия и генетические..., 1992).

Необходимо отметить, что в процессе биоокисления в значительной степени изменяются и зёрна пирита. При этом более крупные трещиноватые и кавернозные зёрна пирита подвержены более интенсивному разрушению, выражающемуся в изменении их морфологии и состава. Мелкие фрагменты зёрен при выщелачивании ведут

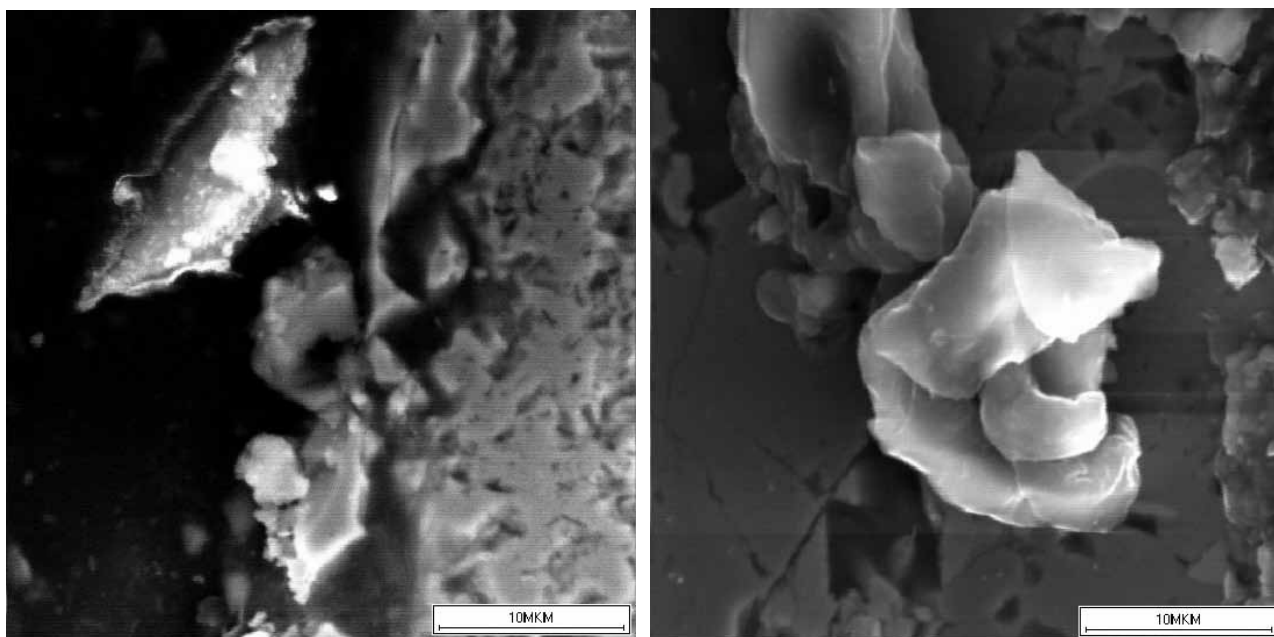


Рис. 2: а – повышенная золотоносность мелких зёрен арсенопирита (слева) по сравнению с крупными (справа) в брикете из флотационного концентрата; б – относительно крупный листоватый агрегат золота в арсенопирите. РЭМ-фото.

себя различно, но обычно разрушаются в меньшей степени. При этом остаются практически не затронутые разрушением мелкие зёрна пирита, содержащие золото.

Проведённые исследования комплексом физических методов упорной золотосодержащей руды и продуктов её биотехнологической переработки позволяют говорить о перспективности применения подобных исследований в общем комплексе работ. Ценность получаемой информации в данном случае окупает высокую стоимость используемых минералого-аналитических методов исследования и может способствовать созданию эффективных технологий переработки упорных золото-сульфидных руд.

#### Список литературы

1. Луцаков А.В., Быховский Л.З., Тигунов Л.П. Нетрадиционные источники попутного получения золота: проблемы и пути решения // Мигнеральное сырьё. Серия геолого-экономическая. М.: ФГУП ВИМС, 2004. 82 с.
2. Коробейников А.Ф. Комплексные месторождения благородных и редких металлов. Томск: изд-во ТПУ, 2006. 327 с.
3. Андреев Б.С. Пирит золоторудных месторождений. М.: Наука, 1992. 143 с.
4. Викулова Л.П., Новикова А.Н., Котельников В.П. Пирит – индикатор золото-сульфидного оруденения // Разведка и охрана недр. 1980. № 9. С. 58–61.
5. Павлишин В.И., Жабин А.Г., Китаенко А.Э. Типоморфизм и поисково-оценочное значение пирита. К.: УКР ГГРИ, 2004. 160 с.
6. Прохоров В.Г. Пирит (к геохимии, минералогии, экономике и промышленному использованию). Красноярск: Красноярское кн. изд-во, 1970. 198 с.
7. Ожогин Д.О., Викулова Л.П. Наноминералогические особенности пирита месторождения Сухой Лог (Иркутская обл.) // Докл. VIII Межд. конф. «Новые идеи в науках о Земле». Т. 3. М.: 2007. С. 224–225.
8. Левицкий В.В., Викулова Л.П., Дёмин Б.Г. и др. Сравнительный анализ золото-углеродисто-сульфидно-кварцевых руд и металлоорганических соединений // Докл. АН. 1980. Т. 255. № 6. С. 1471–1474.
9. Гаврилов А.М., Новожилов Ю.И., Сидоров А.А. О принадлежности золото-мышьяково-сурьмяной минерализации к формации «вкрапленных сульфидных руд с тонкодисперсным золотом» // Тихоокеанская геология. 1986. № 3. С. 108–111.
10. Использование комплекса минералого-аналитических методов при оценке эффективности биогидрометаллургической технологии переработки труднообогатимых золотосодержащих руд / В.Т. Дубинчук, Д.Х. Ким, Н.Н. Кривошёков и др. // Руды и металлы. 2007. № 1. С. 60–70.
11. Минералогия и генетические особенности золото-серебряного оруденения СЗ части Тихоокеанского обрамления / Н.А. Шило, М.С. Сахарова, Н.Н. Кривицкая и др. М.: Наука, 1992. 201 с.