

ОТ НАНОЧАСТИЦЫ К САМОРОДКУ – РОЛЬ ТВЕРДОФАЗНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ В РУДООБРАЗУЮЩИХ ПРОЦЕССАХ

В.И. Рождествина

*Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения РАН, 675000, г. Благовещенск,
ул. Богдана Хмельницкого, 2, Россия*

На основе анализа морфологии и микроструктуры самородного золота и сопутствующих минералов, содержащих его наночастицы, рассмотрены вопросы твердофазных преобразований минералов, выделения наноразмерных частиц самородного золота, их накопления, агрегации и формирования минеральных индивидов.

самородное золото, наночастицы, твердофазные процессы

FROM THE NANOPARTICLES TO THE NUGGET - THE ROLE OF THE SOLID- PHASE TRANSFORMATION IN THE ORE-FORMING PROCESSES

V.I. Rozhdestvina

Based on the analysis of the morphology and microstructure native gold and associated minerals, containing nanoparticles, the issues of solid-phase transformations of minerals, separation of nanoscale particles of native gold, their accumulation, aggregation and formation of mineral individuals.

native gold nanoparticles, solid-state processes

Последовательная модель образования индивидов, включающая формирование критического зародыша и дальнейшего роста путем атомной диффузии, мало вероятно для образования минералов благородных металлов. Анализ литературных данных и собственные исследования свидетельствуют о том, что самородные формы минералов благородных металлов, таких, как золото, серебро, платина, палладий, в основном являются поликристаллическими, и даже внешне ограненные зерна имеют мозаичную субструктуру, с различной степенью разориентации блоков мозаики, со значительным количеством внутренних нанопор. Высокопробное самородное золото образуется как в эндогенных условиях, так и в условиях экзогенного преобразования вмещающих пород: в зонах окolorудных изменений, зонах окисления, в природных россыпях и техногенных отвалах. С понижением размера в области масштабов менее 1 мкм (размер коллоидальной частицы) нередко самородное золото и серебро сосуществуют как минералы – спутники, в то время как зерна больших размеров характеризуются Au-Ag составом. Наиболее распространенной формой существования самородного золота являются его субмикроскопические (наноразмерные) частицы. Рассмотрим особенности строения наночастиц золота их взаимодействий между собой и вмещающими минералами с целью определения их роли в образовании более крупных зерен и самородков, которые наиболее часто встречаются в близповерхностных месторождениях, зонах окисления, россыпях.

Ниманский золотоносный узел (Хабаровский край) эксплуатируется с 1876 года по настоящее время. Здесь добыто порядка 200 т золота, однако поиски рудных месторождений

пока привели к открытию лишь многочисленных пунктов минерализации и проявлений золота, а также четырех малых месторождений: Бурового, Жильного, Лысогорского и Петровского-Еленинского. Минерализованные зоны представлены малосульфидными или умеренно сульфидными кварцевыми жилами, залегающими преимущественно в слабометаморфизованных (филлиты, зеленые сланцы) песчанно-глинистых породах а экзо- и эндоконтактах гранитоидных интрузий. Золотоносный пласт сложен песчанно-гравийно-глинистыми отложениями с галечниками, щебнем и редкими валунами [1]. В россыпях наиболее распространено золото мелкой и средней фракции. При первичной эксплуатации часто встречаются самородки 0,1–5 г, 40–600 г до 1 кг. Исследования самородного золота, минералов спутников показали, что не редко минералы спутники золота, такие как титаномагнетит, магнетит и продукты его гидратации, самородная медь, кварц и особенно алюмосиликатные минералы (слюды, глинистые, полевошпатовые и др.) содержат наночастицы золота, размер которых колеблется от 30 до 600 нм (рис. 1). Исследования поверхности свежих сколов титаномагнетита показало, что золото локализуется во вскрываемых углублениях, на границах плотных и относительно рыхлых участков. Большая часть частиц золота в магнетите обнаружена на поверхности кристаллов, в естественных углублениях, кавернах, трещинах. Кристаллы магнетита агрегируются между собой, цементируясь продуктами лимонитизации. Золото в магнетите в виде микроскопических агрегатов нередко встречается в измененном в результате гидратации поверхностном слое. В лимонитизированных зонах размеры частиц золота на порядок меньше, но, не смотря на свои малые размеры, они также являются агрегатами, имеют тонкие извивающиеся выросты (рис. 1а). В ассоциации с самородной медью золото представляет собой хлопьевидные сгустки, образующие тонкие срастания с медью (рис. 1б). Размеры частиц слагающих алюмосиликатные глинистые тонкодисперсные минералы сопоставимы с размерами частиц золота. В алюмосиликатных минералах наночастицы золота имеют выраженные границы, с округлыми очертаниями (рис. 1в). Они погружены в тонкодисперсную массу вмещающих минералов, которые покрывают их в виде вуали. Распределение частиц точечно, без выраженных зон скопления. Тонкодисперсная структура глинистых минералов способствует легкому диспергированию, переносу и переотложению как водными потоками, так и воздушными массами. Подвижность составляющих систему компонентов дает возможность наночастицам золота высвободиться, перемещаться и накапливаться в локальных зонах, где при сближении происходит их коалесценция. Появление в системе эффектов фазового расслоения или минералов субструктурные составляющие (кристаллиты) которых имеют большие размеры, чем у глинистых минералов, или процессы перекристаллизации глинистых минералов способствует вытеснению обособленных наночастиц к границам зерен, межфазным границам, в структурно не плотные области (рис. 1г). Присутствие в системе элемента, например, железа, участвующего в минералообразовании с доминирующими в системе элементами, вызывает процессы перекристаллизации, способствуя тем самым вытеснению наночастиц золота к межфазным границам. В результате частицы золота декорируют железосодержащие минералы (рис. 1д), или при избыточном содержании накапливаться и

агрегироваться во внутренних зонах минерала (рис 2). Алюмосиликатная матрица трансформируясь, высвобождает и оттесняет частицы золота, которые сближаясь, сливаются, образуя сложные разветвленные органоподобные структуры (рис. 3–6).

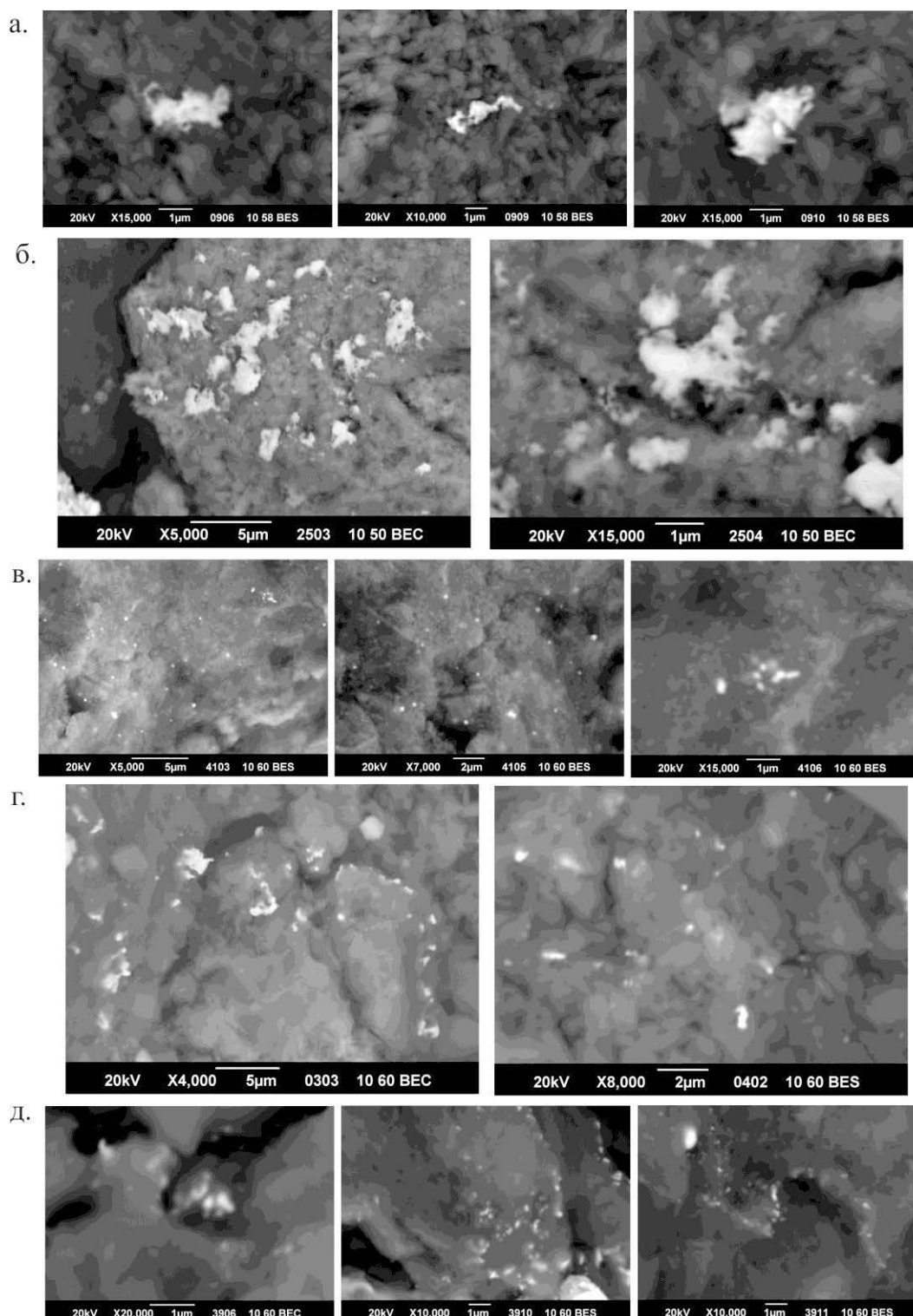


Рис. 1. Наночастицы самородного золота в кристаллах магнетита и продуктах их гидратации (а), в ассоциации с самородной медью (б), в глинистых минералах (~100–250 нм) (в), в ассоциации с алюмосиликатными минералами (г), в железистых алюмосиликатах (д).

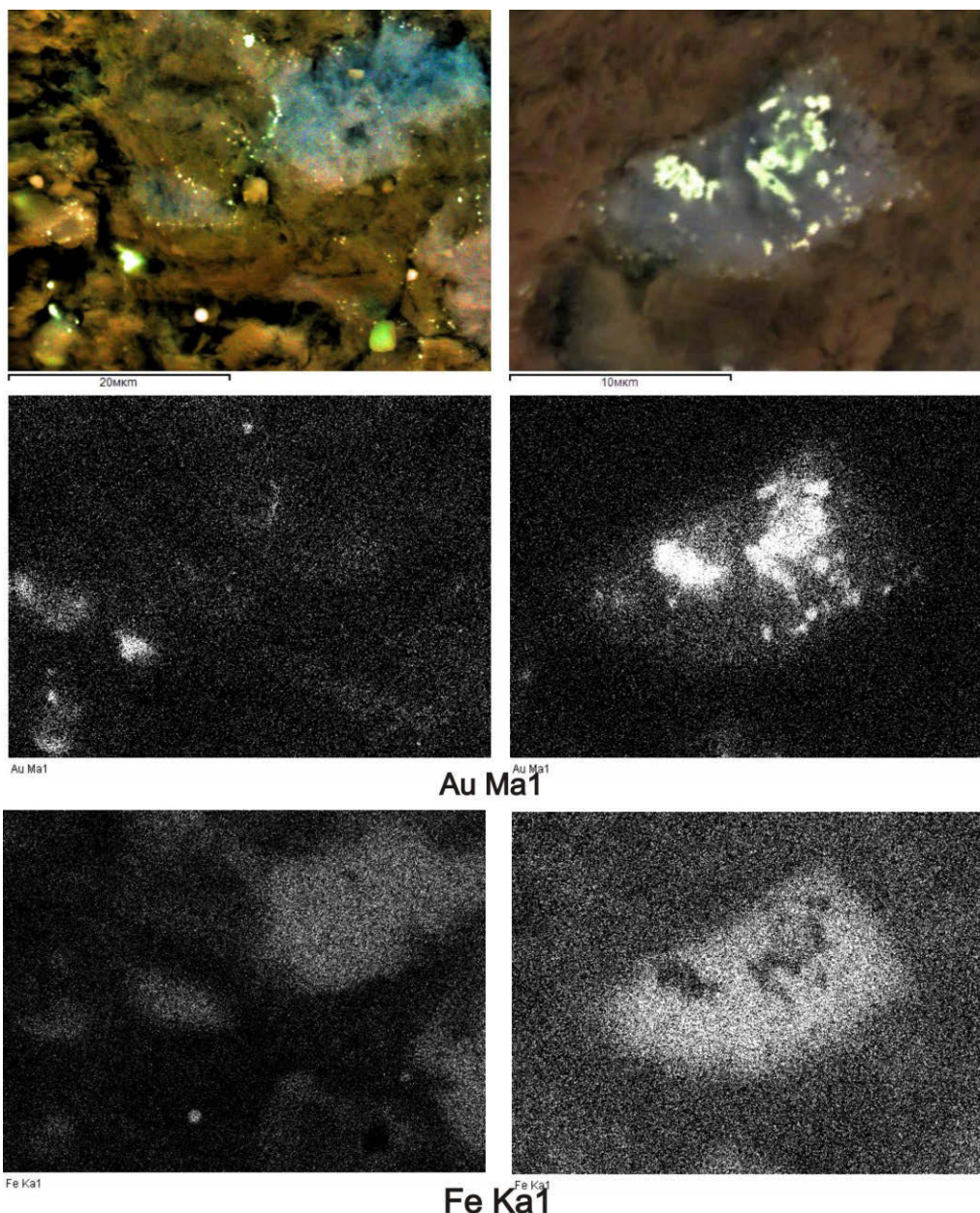


Рис. 2. Фазовая неоднородность (режим sameo+) и карты распределения элементов по площади сканирования в зонах накопления золота (белая фаза), высокожелезистые фазы – оттенки розовато синего, алюмосиликатные – оттенки коричневого.

Изучение особенностей строения зон обогащения и обеднения золотом, мест их локализации позволяет предположить, что основную роль в формировании агрегатов золота играют процессы рекристаллизации и перекристаллизации вмещающих минералов, которые в результате твердофазных преобразований вытесняют дисперсную фазу минералов включений в структурно рыхлые зоны, межкристаллитные пространства, к границам зерен, постепенно аккумулируя их. Структура зон скопления наночастиц золота рыхлая с множеством пустот. Нередко минеральный состав зон обогащения золотом отличается от состава окружающих минералов, образуя микровключения, насыщенные включениями золота. При достаточном сближении между наночастицы золота устанавливается связь, они сливаются поверхностями, находящимися на расстоянии наименьшего сближения, образуя замысловатые объемные фигуры (см. рис. 4–6).

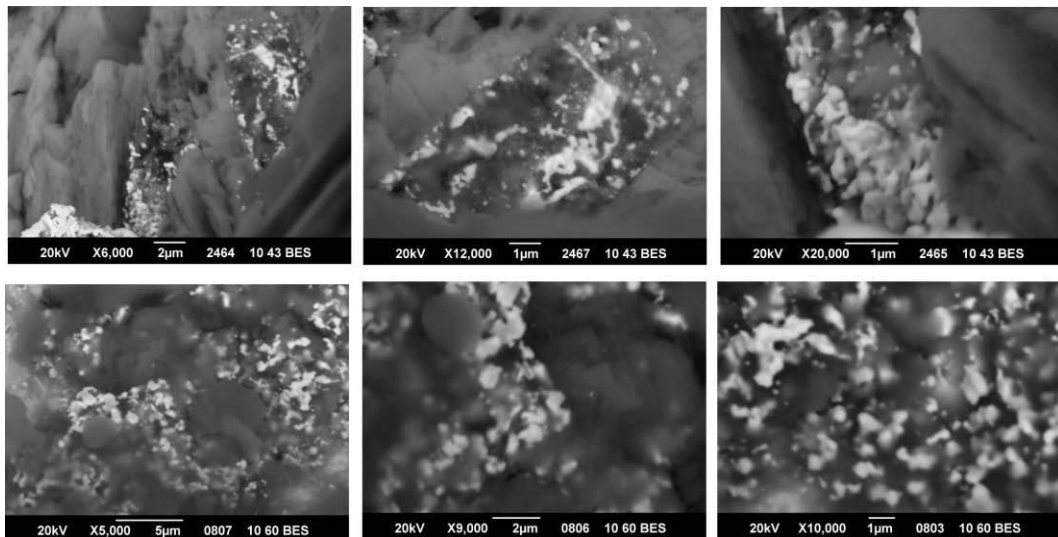


Рис. 3. Выделенные зоны, обогащенные наночастицами золота (80–600 нм).

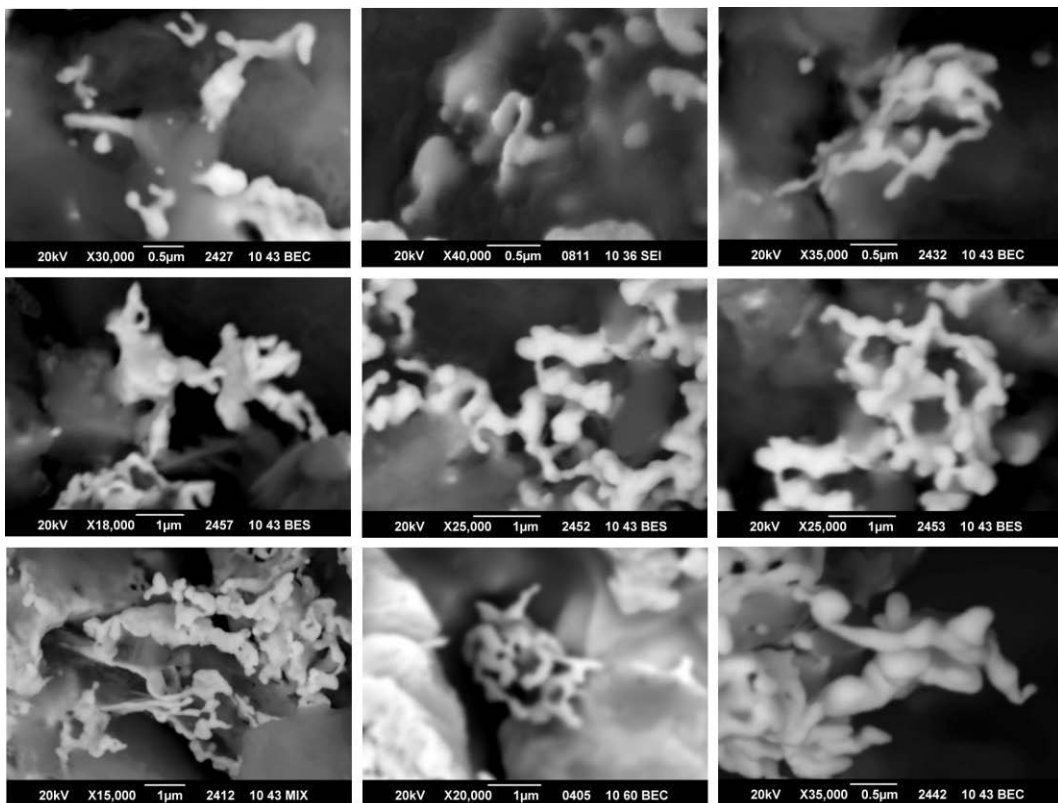


Рис. 4. Коалесценция и последовательная агрегация наночастиц золота, начальные этапы формирования пластинчатых структур.

Большинство наночастиц самородного золота, обнаруженного в минералах спутниках, представляют собой тонкие губчатые срастания – сгустки различной степени уплотнения, образующие с вмещающими минералами тонкодисперсные смеси. Наночастицы золота состоят из тончайших кристаллитов и окружающие их минеральной матрицы. При уплотнении такой сгусток целиком преобразуется в глобулы, внутреннее строение которых остается губчатым – оно пористо, проникнуто мелкими каналцами. Губчатый сrostок способен поглощать жидкость и растворенные в ней вещества, которые распределяются по

всем уголкам сложного архитектурного здания, каким являются наночастицы золота. Уже Боме (1760–1761 гг.) утверждал, что каждый кристалл представляет собой пористое тело, пронизанное пустотами.

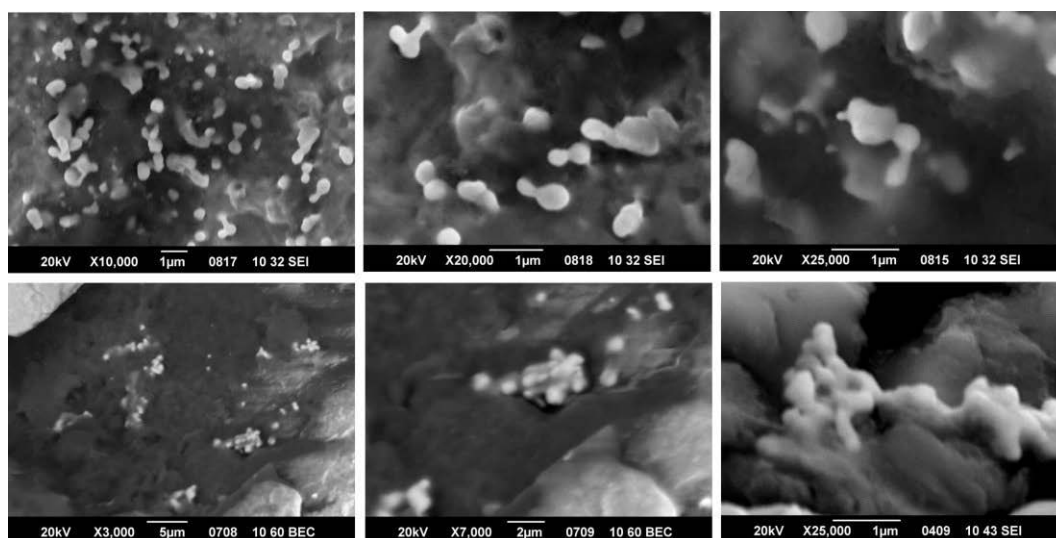


Рис. 5. Коалесценция глобулярных частиц самородного золота (80 – 600 нм), локальные скопления и агрегация глобул самородного золота.

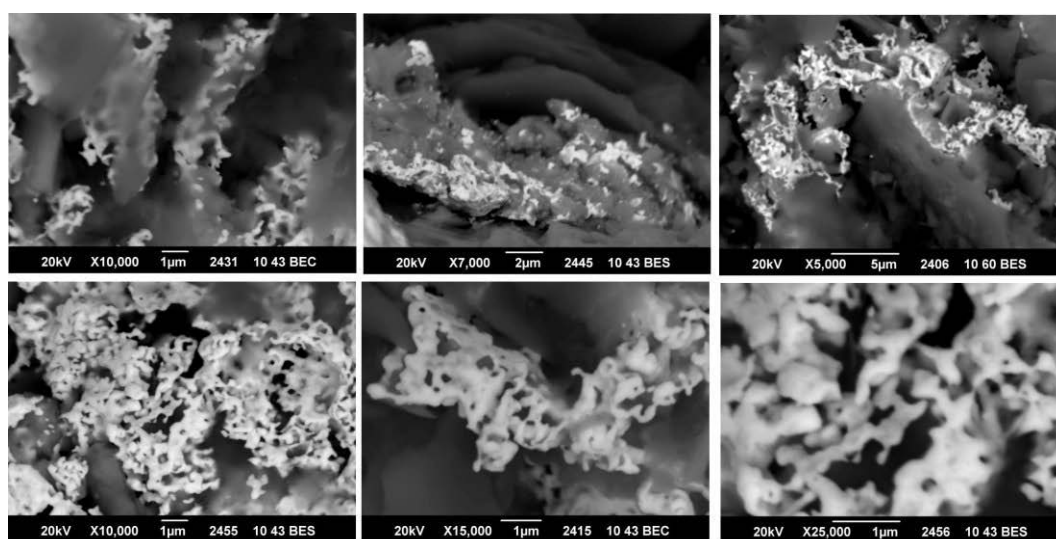


Рис. 6. Очищение от алюмосиликатной матрицы, последовательная агрегация наночастиц золота (62 – 155 нм), формирование пластинчатых, объемно полых структур.

Вероятно, такая сложно разветвленная поверхность с множеством тонких отростков играет существенную роль при агрегации. При соприкосновении тонких выростов происходит их сцепление вначале точечное, а далее взаимопроникающее, с последующим уплотнением и слиянием. Хлопьевидные сгустки, уплотняясь, образуют глобулы, вытесняя минералы, с которыми находились в тонком срастании. Глобулярные частицы также срастаются между собой, как в результате коалесценции при непосредственном соприкосновении, так и при достаточном сближении проходя стадию формирования тонкого

мостика (рис. 4–6). Срастание глобул образует разнообразные фигуры, морфология которых определяется множеством комбинаций возможной укладки структурных компонентов и дальнейшего слияния границ. Организуются сложные объемные постройки, но наиболее часто ажурные пластины (рис. 6).

Из общей ажурной массы начинают выделяться слои губчатой структуры с заполнением пустот дисперсной массой вмещающих минералов. Позднее золото, уплотняясь, постепенно очищается от заполнителя, образует микропластинки зернистого строения. Исследования тонкой структурной организации значительного количества зерен самородного золота показывает, что оно сложено из таких пластинок, образуя чешуйчатую поверхность (рис. 7). Размер субзерен, слагающих чешуйки, соответствует размеру свободных наночастиц, описанных выше. На уровне зерна продолжают процессы твердофазного преобразования более плотное слияние субзерен с образованием слоев, уменьшение их толщины, формирование элементов полизонизации. Зернистое строение имеют и тонкие пленки золота, локализуемые в межкристаллитном пространстве кварца. Даже на достаточно крупных зернах – самородках наблюдаются реликты чешуйчато - губчатого строения. Появление полосчатых структур, которые нередко на макроуровне интерпретируются как структуры деформации, сопровождается повышением содержания серебра в данной зоне.

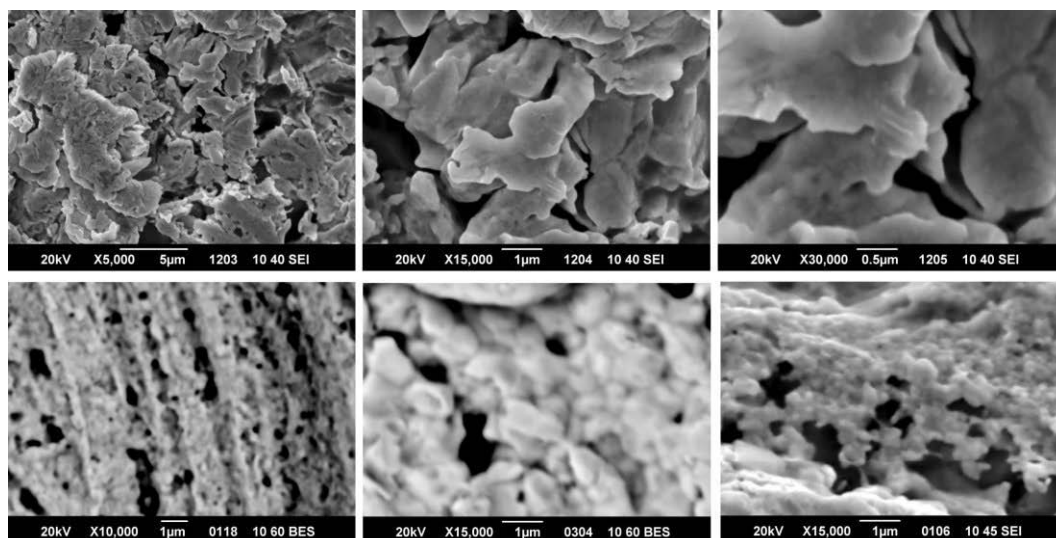


Рис. 7. Чешуйчатое (чешуйки сложены их субзерен (40–300 нм) и зернистая строение (40– 700 нм) слоев (пластин) самородного.

Тонкопластинчатые формы самородного золота высокой пробы присутствуют как в коренных месторождениях, так и россыпях. Они легко переносятся водными потоками. Среди тонкопластинчатых зерен отмечаются относительно хрупкие индивиды, которые раскалываясь, образуют более мелкие частицы золота, или постепенно уплотняясь, еще более истончаются. Таким образом, исходя из полученных результатов, можно предположить, что кинетические механизмы образования морфоструктурных разновидностей золота идентичны и определяются процессами самоорганизации в минеральной дисперсной среде. В глинистой и

лимонитизированной массе минералов имеющих тонкодисперсное строение, формирующееся в результате разложения (окисления, гидратации) первичных минералов, содержатся ультрадисперсные частицы золота. Такие частицы, высвобождаясь из тонкодисперсной минеральной массы под действием сил гравитации, воды, химических реакций, твердофазных преобразований, постепенно накапливаются в локальных зонах. На начальных этапах они образуют очень рыхлые сгустки, затем, уплотняясь и сливаясь друг с другом, образуют губчатые зерна, а далее и более плотные образования, вплоть до появления ограненных поверхностей. Каждое зерно не независимо от масштабного уровня и степени преобразования, на определенном этапе может стать субиндивидом при агрегации с другими зернами. Морфологические особенности определяются объемами и степенью преобразования частиц до их последующего сближения и слияния. Рост агрегатов, которые в результате твердофазных преобразований могут стать дендритами или сростками самородного золота, происходит в рыхлой тонкодисперсной среде, и их строение определяется этим условием. Тонкодисперсное состояние минералов способствует появлению сферических частиц не только для золота, но и для других минералов системы.

Следует отметить, что процессы появления и роста самородков золота связаны с эмиссией наночастиц золота из вмещающих минералов, их накоплением, срастанием и последующими процессами твердофазных преобразований. Эмиссия частиц связана с процессами механического и химического диспергирования содержащих их минералов. Локализация и накопление наночастиц определяется перекристаллизацией и минералообразованием доминирующих минеральных форм в системе. Эти процессы способствуют вытеснению не участвующих в образовании минералов элементов, дисперсных фаз на поверхность кристаллитов, в межфазные и межзерновые границы, межслоевые пространства (в случае слюды), структурные дефекты различного рода (каверны, поры и пр.). При сближении между частицы, а позднее и их кластеры, агрегируются случайным образом, формируя сложные архитектурные постройки, со значительным количеством внутренних пустот, заполняемых вмещающей средой. Последующее слияние и сглаживание границ формирует облик самородка. Зерна, укладка частиц в которых формирует правильную геометрию в расположении, образованы в процессе последовательных твердофазных преобразований связанных с коллективными действиями наночастиц. Такой механизм позволяет объяснить процессы обогащения россыпей и техногенных отвалов. Кроме того, поведение тонко рассеянного золота в различных минералах и в первую очередь глинистых позволяет интерпретировать появление богатых, периодически возобновляемых россыпей, не связанных с коренными источниками. Малый размер первичных строительных частиц, их способность к слиянию определяют морфологическое разнообразие будущих самородков.

Исследования выполнены при поддержке Отделения наук о Земле (проекты 12-1-0-ОНЗ-02).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сорокин А.П., Глотов В.Д. Золотоносные структурно-вещественные ассоциации Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 1997. 304 с.