

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗОЛОТА С РТУТЬЮ В ТЕХНОГЕННЫХ ОТВАЛАХ УРАЛА

Наумов В.А.¹, Наумова О.Б.¹

¹*Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, (614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4); e-mail: naumov@psu.ru*

Породы отработанных россыпей золота (техногенные отвалы), поднятые из недр, преобразуются под воздействием атмосферных осадков, поверхностных и подземных вод. Протекающие физико-химические, биохимические процессы изменения геологической среды приводят к изменению поверхностных свойств и внутреннего строения частиц золота. Наиболее контрастные изменения золота отмечены при его взаимодействии с ртутью. Ртуть образует изоморфные примеси в кристаллической решетке золота и амальгамы. Химический состав и преобразования золотоносных фаз изучены на примере техногенных россыпей бассейна р. Тура (Урал) с использованием электронного микроскопа «Jeols-35» и микрозондового анализа. На поверхности частиц золота установлены микропримеси в виде агрегатов и пленок. При анализе внутренней структуры определены неоднородности состава золотосодержащих фаз.

Ключевые слова: техногенные отвалы, россыпи, техногенез, техногеогенез, золотоносные фазы, амальгамы, ртуть.

INTERACTION OF GOLD WITH MERCURY IN TECHNOGENIC DUMPS URAL

Naumov V.A., Naumova O.B.

Institute of Natural Sciences, Perm State National Research University, e-mail: naumov@psu.ru

Material of placer gold from tailings transformed under the influence of atmospheric precipitation, surface water and groundwater (geological process - tehnogeogenesis). The composition sediments and gold technogenic conditions alter the physico-chemical and biochemical processes. Gold alters the surface properties and internal structure. Most contrast they occur by reacting with mercury. Mercury forms isomorphous impurities in the crystal lattice of gold and amalgam. Chemical composition and phase transformation of gold studied by the example of industrial placers basin. Tura (Urals). Used an electron microscope «Jeols-35" and microprobe analysis. On the surface of gold particles as set trace aggregates and mineral films. The analysis of the internal structure of gold showed heterogeneity of the gold phase.

Keywords: technological tails, placers, technogenesis, tehnogeogenesis, gold-bearing phases, amalgam, mercury

Техногенные отвалы природных россыпей и рудных месторождений золота (геологические тела значительной протяженности и мощности) формируются при разработке месторождений (техногенез). После чего в них протекают геологические процессы преобразования вещества отвалов и полезных компонентов (техногеогенез) под влиянием атмосферных осадков, поверхностных и подземных вод [5]. В отвалах изменяются физико-химические условия среды (окислительно-восстановительные и другие характеристики), на них воздействуют электрические, электромагнитные, гравитационные поля. Основными факторами формирования вещественного состава осадков и преобразования золота в техногенных условиях являются первичный состав месторождения, технология его разработки, способ (механизм) размещения отвала, территориально-климатическая зона расположения и временной интервал после образования техногенных осадков.

Первичный состав вещества и золота в месторождениях часто изучен недостаточно. Изучению россыпей всегда уделялось мало внимания из-за видимой простоты их строения и состава. Основная информация по россыпям была получена в 70-80-е годы прошлого столе-

тия. Она существенно устарела и не обеспечивает достаточной полноты и понимания форм нахождения золотоносных фаз как в свободном виде (мелкое, тонкое золото), так и тем более его связанных форм в сростках, а также других минералов. Существующая система лицензирования права пользования недрами и последующей отработки месторождений направлена на ограничение информации по комплексному освоению вещественного состава пород месторождений. Слабо изученными остались аспекты формирования и преобразования состава осадков и полезного компонента в техногенных условиях.

В самородном золоте коренных месторождений установлены высоко и низкотемпературные формы нахождения ртути. Первые являются изоморфными примесями в кристаллической решетке, и по данным экспериментов ее содержание составляет не более 19,8 ат. % при температуре 419°C [7, 10]. Низкотемпературные формы представляют собой амальгамы золота широкого диапазона вариантов: Au_2Hg_3 [Минералы, 1960], Au_2Hg , $AuHg$, $AuHg_2$, Au_2Hg_5 , $AuHg_4$, Au_3Hg [7], Au_6Hg_5 и Au_5Hg_8 [10]. Максимальное содержание ртути в фазах системы Au–Hg составляет 80,27 мас. %. Большое многообразие вариантов взаимодействия ртути и золота характерно для тройной системы Au–Hg–Ag. Здесь установлены фазы Au_4AgHg_6 , Au_4AgHg_7 , $(Au_{2.3}Ag_{1.7})_4Hg$ и $Au_{2.2}AgHg_3$ [3]. Многие золото-ртутные фазы существуют как устойчивые соединения только при определенном давлении. Минеральные формы системы «ртуть–золото», обнаруженные в природе, пока недостаточно систематизированы. Наиболее представительный фактический материал в настоящее время собран для рудных месторождений Сибири (ртутистое золото с содержанием Hg до 15,8%; амальгамид золота и серебра $(Au,Ag)_3Hg$ с содержанием Hg до 34,1% и амальгамид золота Au_2Hg - до 35,3% Hg) [4]. Ртутистое золото известно в пределах складчатых областей Урала, Колымы, Дальнего Востока, Средней Азии, США, Канады, Польши, ЮАР, Новой Зеландии и даже в месторождении Витватерсранд [8].

Корам выветривания также характерно присутствие амальгам золота. Амальгамы с содержанием ртути 26,7–28,79 мас. % образуют оторочки толщиной 5–7 мкм на зернах серебристого золота, они обычны в зонах окисления месторождений золото-полиметаллического и колчеданного типов на Южном Урале [2]. В коре выветривания Егорьевского рудного поля (Салаирский кряж) присутствует золото с содержанием ртути до 24 мас. % [6]. Здесь обогащение ртутью преимущественно краевых зон частиц благородного металла интерпретируется как проявление молодых, вплоть до кайнозойских, процессов природного амальгамирования.

В отложениях осадочного чехла Восточно-Европейской платформы установлено широкое распространение высокортутистого золота в пределах Верхнекамской впадины, Воронежской антеклизы, Сысольской мульды (Наумов, 2010). На этих территориях полностью

исключен техногенный фактор ртутного воздействия на осадки. Для россыпей Урала характерны ртутные аномалии и наличие свободной ртути в отложениях, особенно на месторождениях, связанных с зонами разломов. В шлихах констатированы концентрации киновари.

В техногенных объектах соседствуют оба источника появления ртути: как природный, так и собственно техногенный. Амальгамы золота в районах золотодобычи прежних лет связывают с использованием ртути старателями при отработке россыпей. Приведены данные, что на территории США в период с 1820 по 1900 гг. в процессе добычи золота попало 70 тыс. т ртути. Техногенной ртутью заражено свыше 1600 участков в 21 стране мира [9]. В этих районах происходят разнообразные процессы природно-техногенной амальгамации. Наиболее характерным из них является образование наростов амальгам с особой петельчатой текстурой на частицах золота. В отвалах, оставшихся после отработки месторождений, установлено укрупнение техногенного ртутистого золота под влиянием техногенных процессов [5]. Ранее было показаны особенности роста пленок золота на медной проволоке при участии ртути в качестве катализатора формирования техногенных наростов золота [1, 5].

Результаты исследования. Полевые исследования проведены на техногенных россыпях золота и платиноидов Урала (бассейн р. Тура, Свердловская область). Установлено, что в условиях техногенной отвальной фации (Наумов, 1994) в пределах специализированных отвалов частицы металла высвобождаются из глинистых агрегатов и сростков. Золото переходит в коллоидное состояние. Процессы растворения, отложения, сорбции, замещения и др. приводят к высвобождению, перемещению и переотложению коллоидного и тонкодисперсного золота на геохимических барьерах. Выявлено, что в результате техногенеза свободное золото в техногенных россыпях (отвалах) подвергается механической дифференциации. В частицах золота под влиянием физико-химических и биологических процессов происходят изменения, на уже существующих частицах образуются новые агрегаты золота. Закономерности этих процессов детально не изучены. Вероятно существенное влияние органики и бактерий. В техногенном образовании (россыпи) происходит формирование «нового» по структуре и составу месторождения из вещества первичного месторождения.

Морфология и внутреннее строение выделенных зерен золота изучены при помощи оптической и электронной микроскопии, рентгеноспектрального анализа. Внешний облик изученных зерен крайне разнообразен. Выявлены типичные для многих россыпей сильно- и среднеокатанные уплощенные, комковидные, пластинчатые, микродендритовые зерна. Отмечены также частицы золота с зернистой поверхностью (рис. 1) и «горчичное» золото (агрегаты мельчайших изометричных зерен).

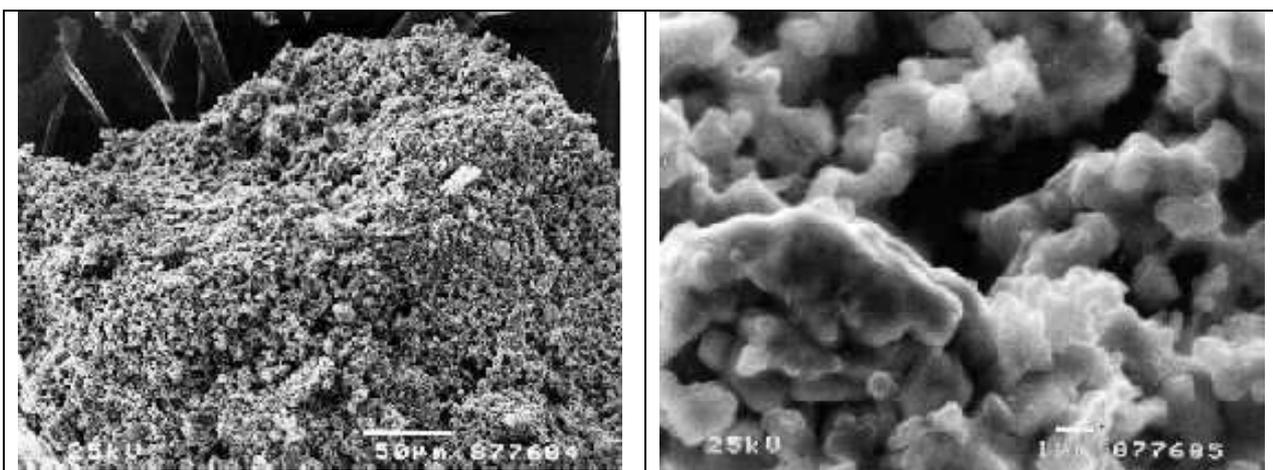


Рис. 1. Золото с зернистой поверхностью из отвалов шлихообогатительной установки Исовского прииска (сканирующий электронный микроскоп). Масштабная линейка: слева – 50 мкм, справа – 1 мкм

Внутреннее строение изученных зерен также очень разнообразно. Во многих зернах можно обнаружить несколько различающихся по составу фаз, представляющих как исходное вещество, так и продукты его преобразования под действием различных факторов в процессе формирования и переработки россыпей.

Первичные исходные фазы золота системы **Au–Ag** установлены в центральных частях изученных зерен, иногда в виде небольших, по сравнению с объемом зерна, первичных фаз золота (рис. 2, А, Б). Их пробность варьирует от 600 до более 990, чаще 850–900 (табл.1).

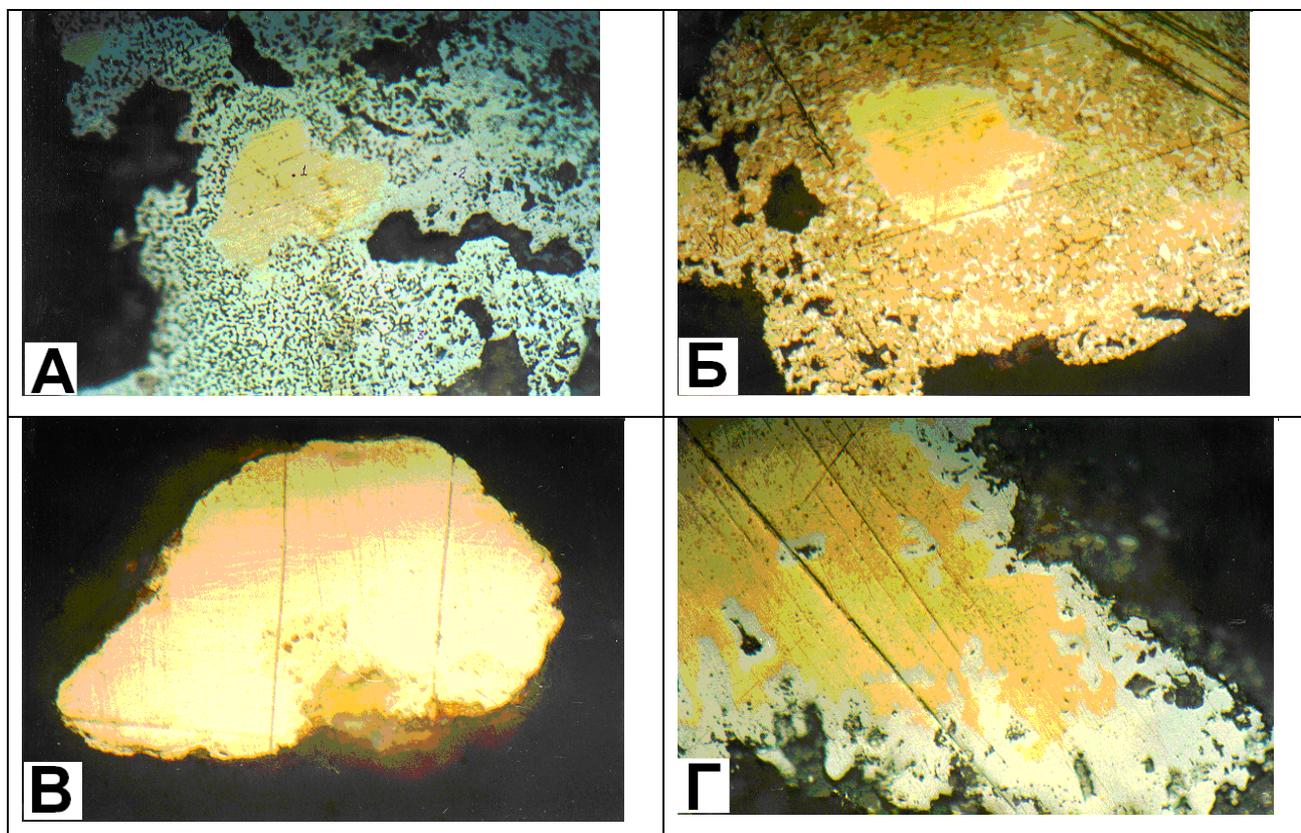


Рис. 2. Золотоносные фазы металла техногенных отвалов Исовского прииска: А – образец 1, первичная (рудная) золото-серебряная фаза в оболочке «свежей» амальгамы, увеличение - 500 раз; Б – образец 2, золото-серебряная фаза в оболочке нового «ржавого» золота с релик-

тами амальгам, увеличение - 500 раз; В – образец 3, медистое золото с паркетовидным распадом твердого раствора, увеличение - 500 раз; Д – образец 4, кайма “свежей” амальгамы вокруг первичной фазы золота. Зерно 4, увеличение - 200 раз. Номера образцов соответствуют анализам в табл.1.

Таблица 1

**Химический состав золотосодержащих фаз из отвалов Исовского прииска
по данным микронного анализа (мас. %)**

| № ан. | № обр. участок зерна | Au | Ag | Hg | Cu | Pb | Σ |
|-------|---------------------------|-------|------|-------|-------|------|--------|
| 1-1 | * первичная фаза в центре | 95,16 | 2,86 | 0,21 | 0,10 | 0,00 | 98,33 |
| 1-2 | * фаза в кайме | 88,18 | 0,10 | 8,60 | 0,12 | 0,02 | 97,02 |
| 1-3 | * фаза в кайме | 87,60 | 0,18 | 8,95 | 0,08 | 0,06 | 96,87 |
| 2-1 | * первичная фаза в центре | 99,46 | 0,55 | 0,41 | 0,00 | 0,05 | 100,47 |
| 2-2 | * светлая фаза | 79,86 | 0,47 | 15,68 | 0,04 | 0,00 | 96,05 |
| 2-3 | * бурая фаза в кайме | 92,65 | 0,17 | 2,90 | 0,00 | 0,33 | 96,05 |
| 3-1 | 1 зерно SiAu | 86,58 | 0,61 | 0,14 | 10,44 | 0,00 | 97,77 |
| 3-2 | 1 AuAg ламелли | 85,96 | 5,14 | 3,47 | 2,24 | 0,03 | 96,84 |
| 4-1 | # зерно AuAg | 92,18 | 4,43 | 0,75 | 1,07 | 0,01 | 98,44 |
| 4-2 | # кайма амальгамы | 65,15 | 0,80 | 28,72 | 0,06 | 0,00 | 94,73 |

Примечание. Номера в первой графе соответствуют номерам зерен, указанных в подписях к рис. 2; * - разные образцы; # - опытные образцы

В отвалах обнаружены также фазы системы **Au–Cu** (близкие по составу к Au_3Cu), образующие ламеллярные сростания с фазами Au–Ag, вероятно, в результате распада твердого раствора системы Au–Ag–Cu (рис. 2, В). Установлены различные интерметаллиды, в том числе системы Au–Pb, по составу аналогичные минералу хунчуниту (Au_2Pb). В зернах цинкистой меди также обнаружены включения амальгамы золота. В изученных зернах часто присутствуют агрегаты и сростки первичных фаз золота с минералами платины (в основном, Pt–Fe интерметаллиды). При этом не исключено влияние ртутных фаз, которые выступают в качестве цемента разных минеральных зерен, приводя к общему повышению крупности новообразованных гетероминеральных агрегатов.

Глубина ртутного воздействия на зерна золота зависит от количества металлической ртути, взаимодействующей с зернами первичных фаз (и, вероятно, зависит от времени такого взаимодействия). Область образования амальгам варьирует от поверхностной пленки толщиной в первые микроны до всего объема зерна.

Продукты полного преобразования Au–Ag фаз отмечены в виде жидких, полужидких капель, исследование фазового состава которых весьма затруднено. Тем не менее, из нескольких таких капель, имеющих полужидкую консистенцию, были изготовлены полиро-

ванные шлифы, которые позволили обнаружить их гетерофазность. В вязкой амальгаме белого цвета обнаружены многочисленные мелкие зерна неправильной формы, размером менее 2 мкм, отличающиеся несколько большей твердостью (они выделяются по рельефу) и слабым желтоватым оттенком. Вероятно, они являются продуктами формирования относительно стабильных фаз в системе Au–Hg. Учитывая, что в анализированных участках присутствуют как эти фазы, так и более богатая ртутью матрица, по данным микрозондового анализа можно предполагать, что их состав близок к составу известной гексагональной фазы Au₃Hg. Состав матрицы близок к составу фазы Au₂Hg, однако есть вероятность, что она также многофазна.

Амальгама с составом, близким к Au₂Hg, образует каймы вокруг зерен первичных Au–Ag фаз, заметно корродируя их поверхность, проникая по трещинам вглубь зерна (рис. 2, Г). Однако, судя по распространенности в каймах вокруг зерен Au–Ag фаз, такие амальгамы с высоким содержанием ртути менее устойчивы в россыпи по сравнению с низкортутистыми амальгамами.

Каймы, сложенные низкортутистыми амальгамами, обычно придают поверхности зерен Au–Ag фаз зернистый характер, серебристую или свинцово-серую окраску. Ажурный, зернистый, губчатый характер этих кайм (рис. 2, А) дают основание предположить, что они образовались при выносе части вещества первичной амальгамной каймы, скорее всего ртути, высвобождавшейся при разложении менее устойчивых в условиях россыпи высокортутистых фаз: Au_xHg → Au_yHg + Hg (где x > y). Составы амальгам в таких каймах варьируют от Au₅Hg до Au₉Hg. Можно предположить, что ртуть здесь играет роль своеобразного катализатора преобразования первичных Au–Ag фаз: высвобождаясь при изменении внешнего слоя амальгамы, она может диффундировать все дальше вглубь зерна, полностью при этом не связываясь в Au–Ag–Hg интерметаллидах, в силу их недостаточной устойчивости в условиях россыпи.

В центральных зонах зерен, окруженных амальгамными каймами, которые можно охарактеризовать как первичные золотиносные фазы или реликты исходных фаз, содержание ртути может достигать 6 мас.%. Нельзя исключить присутствие ртути уже в первичных фазах, однако в данном случае вероятнее ее диффузионное проникновение вглубь Au–Ag фаз. При таком содержании ртути зерна Au–Ag фаз остаются однородными, то есть ее перераспределения не отмечается. Максимально обогащенная ртутью амальгама золота с составом, близким к составу известной гексагональной фазы Au₆Hg₅O, обнаружена в виде включений в зерне цинкистой меди.

Выводы. Проведенные исследования показали, что эволюция и изменение условий среды техногенных отвалов приводят к изменению состава как новообразованных соедине-

ний, так и высвобождению частиц золота. Порядок и механизмы изменения минеральных фаз золота, по существу, не отличаются от таковых в природных условиях. Формы взаимодействия ртути с золотоносными фазами в техногенных отвалах Урала достаточно многообразны как по форме проявления, так и по изменению внутреннего строения. Они установлены по нескольким позициям, где ртуть выступает в качестве: 1) рыхлого цемента, соединяющего золотоносные фазы различных частиц первичного (кластогенного) золота россыпей и (или) вторичных фаз золота, образованных при техногенезе отвалов; 2) составной части агломератов с цементом из гидроксидов железа; 3) первичного цемента, скрепляющего золотоносные фазы, в результате чего происходит укрупнение (агломерации) первичного золота; 4) пленки (мембраны) ртути, способствующие формированию псевдоморфоз («корочек») золота на медной проволоке или другом металле; 5) минералообразующей среды, благодаря которой первичные фазы золота обрастают «корочками» новообразованного золота.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ 13-05-96009.

Список литературы

1. Генералов М.Е., Наумов В.А. Преобразование золота в техногенных россыпях и отвалах Урала // Уральский геологический журнал. – 1998. – № 4. – С. 19-56.
2. Белогуб Е.В., Новоселов К.А., Котляров В.А., Фаина И.Б. Минералы системы Au–Ag–Hg из зон окисления сульфидных месторождений Южного Урала // Минералогия Урала – 2007. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2007. – С. 134-136.
3. Бородин В.А., Берман Ю.С., Бровчук И.Ф. и др. Ртуть в природных содержаниях ряда золото_серебро и ее возможные формы по температурам возгонки // Геохимия. – 1989. – № 4. – С. 571-580.
4. Магарилл С.А., Первухина Н.В., Борисов С.В., Пальчик Н.А. Кристаллохимия соединений низковалентной ртути. М.: Янус К, 2001. – 167 с.
5. Наумов В.А. Минерагения, техногенез и перспективы комплексного освоения золотоносного аллювия: дис... докт. геол.-мин. наук – Пермь, 2010. – С 100-120.
6. Нестеренко Г.В., Колпаков В.В. Мелкое и тонкое золото в аллювиальных автохтонных россыпях юга Западной Сибири // Геология и геофизика. – 2007. – Т. 49. – № 10. – С. 1009-1027.
7. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 1. М.: Госнаучтехиздат, 1962. – 608 с.
8. Minter W.E.L. The sedimentary setting of Witwatersrand placer mineral deposits in an Archean atmosphere. Evolution of Early Earth's Atmosphere, Hydrosphere, and Biosphere – Constraints

from Ore Deposits // Geol. Soc. of Amer. – 2006. – Memoir 198. – P. 105-114.

9. Miller J.R., Lechler P.J., Desilets M. The role of geomorphic processes in the transport and fate of mercury in the Carson River basin, west_central Nevada // Environ. Geol. 1998. – V. 33. – № 4. – P. 249-262.

10. Okamoto H., Massalski T.B. The Au_Hg (Gold_Mercury) System // Journal of Phase Equilibria. – 1989. – V. 10. – P. 50-58.

Рецензенты:

Лунев Б.С., д.г.-м.н., профессор кафедры поисков и разведки полезных ископаемых Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Осовецкий Б.М., д.г.-м.н., профессор кафедры минералогии и петрографии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь.