

АУТИГЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ КАК ОБЪЕКТИВНЫЙ ФАКТОР ТРАНСФОРМАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ РОССЫПЕЙ

П. П. Сафронов¹, И. В. Кузнецова²¹Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия; ²Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

Приведены данные аналитической растровой электронной микроскопии и минералогических методов исследования морфологии и химического состава спиралевидного техногенного изделия, металлических сфероидов и самородного золота из отходов россыпной золотодобычи. Во всех образцах, в том числе и на вольфрамовой «спиральке», установлено ртутное золото. Сфероиды диагностированы как свинцовые с мелкой вкрапленностью алюмосиликатного вещества, сурьмяные и медные с аутигенными изометричными и ксеноморфными минеральными отложениями на поверхности. Вхождение углерода в состав многих новообразованных минералов подтверждает ведущую роль этого элемента в процессе техногенного минералообразования в качестве восстановителя. Установленное химическое разнообразие многочисленных рудных и породных фаз объясняется сложными физико-химическими процессами в техногенной системе, в которой не только происходит преобразование остаточного золота, но и возникают новые рудно-минеральные комплексы, в том числе золотосодержащие.

Ключевые слова: россыпи техногенные, микро- и наноминералы, микрофазы, самородные свинец, сурьма, медь и золото.

AUTIGENIC MINERAL FORMATION AS AN OBJECTIVE FACTOR OF TRANSFORMATION OF TECHNOGENIC PLACERS

P. P. Safronov¹, I. V. Kuznetsova²¹Far East Geological Institute, Far East Branch of the RAS, Vladivostok, Russia; ² Institute of Geology and Nature Management of Far East Branch of the RAS, Blagoveshchensk, Russia

The paper presents the data of analytical scanning electron microscopy and mineralogical methods for studying the morphology and chemical composition of spiral man-induced products, metal spheroids and native gold from the alluvial mining waste. In all samples, including the tungsten "spiral", mercurous gold was found. The spheroids were diagnosed as lead ones with a fine impregnation of alumina-silicate substance, antimony and copper ones with autigenic isometric and xenomorphic mineral deposits on the surface, etc. The inclusion of carbon in many newly formed minerals confirms the leading role of this element in the process of technogenic mineral formation as a reducing agent. The identified chemical diversity of numerous ore and rock phases is explained by complex physico-chemical processes occurring in the technogenic system, in which not only the residual gold is transformed, but also new ore-mineral complexes, including gold-containing ones, arise.

Keywords: technogenic placers, micro- and nano-minerals, microphases, lead metal, antimony, copper and gold.

DOI 10.20403/2078-0575-2021-3-83-93

В задачу нашего исследования входил поиск новых подтверждений того, что отвалы, несмотря на их короткий по геологическим меркам период существования, – это не статическая техногенная система, а динамическая, которой присущи те же процессы, что и в самих месторождениях, но только более ярко выраженные.

В последнее время возрос интерес к таким нетрадиционным источникам сырья, как отвалы золотодобычи, в том числе и к техногенным россыпям [2, 6]. В то же время разработать новые технологии для отработки этих геологических объектов без понимания происходящих в них процессов практически невозможно. Поэтому расширение знаний о преобразованиях минерального вещества в отвалах, включая золото, главный рудный компонент, – актуальная задача.

Установлено, что техногенные россыпи являются открытыми неравновесными гетерогенными

системами, в которых проходят не только окислительные, но и восстановительные процессы, выражающиеся в изменении строения и состава пород, а также преобразовании полезных компонентов [13, 15]. Наиболее наглядно, на наш взгляд, это наблюдается на микро- и наноуровне.

Объектом исследований стали образцы из техногенных россыпей, содержащие самородные металлы, включая благородные, и, кроме того, найденный в одном из отвалов рукотворный предмет, который подвергся воздействию процессов техногенеза.

Методы исследования

Для исследований были отобраны объемные пробы (10–30 кг) из отвалов техногенных россыпей Нижнеселенджинского, Октябрьского и Дамбукинского золотоносных узлов Приамурья. Стандартным фракционированием из проб выделен тяжелый

шлих. Атомно-абсорбционный и минералогический анализ проб проводился в ИГиП ДВО РАН. Образцы в виде отдельных зерен и сростков выделялись по заранее отработанной методике [7].

Изучение элементного состава, морфологических и микроструктурных особенностей минералов проводилось методом аналитической растровой электронной микроскопии (АРЭМ) на электронном микроскопе EVO 40XVP (Carl Zeiss, Германия), оснащенный системой энергодисперсионного рентгеновского (EDX) анализа INCA Energy (Oxford instruments, Великобритания), в центре электронной микроскопии Института биологии моря ДВО РАН. Зерна и сростки закреплялись на специальных столиках и изучались в режимах вторичных и упруго-рассеянных электронов и в режиме EDX микрозондирования при различных увеличениях (при ускоряющем напряжении электронного пучка 20 кВ). При этом образцы не напылялись углеродом, поскольку они в большинстве своем являются токопроводящим материалом. Это позволило в процессе анализа однозначно выявлять углерод в породах и минеральных смесях.

Результаты и их обсуждение

Известно, что в последние несколько десятилетий геологами в разных регионах страны в зоне отработанных россыпных и рудных месторождений, в частности непосредственно в отвалах и хвостохранилищах, найдены предметы явно не природного происхождения [1]. Нам представилась возможность изучить подобный объект спиралевидной формы, обнаруженный в отходах золотодобычи Приамурья. С использованием метода аналитической растровой электронной микроскопии исследованы макро- и микроморфология, а также химический состав данного образца (длина 10 мм, диаметр 3 мм) (рис. 1). Внешне он напоминает элемент электроники (катушку индуктивности) и состоит из стержня (сердечника) диаметром около 1 мм и двух проволоочных обмоток, намотанных на этот стержень одна на другую, каждая в один слой. Стержень и проволока обмоток обладают своеобразной шагреновой скульптурой поверхности, причем на самих витках проволоочных обмоток хорошо просматривается продольная бороздчатая, а при больших увеличениях – бороздчато-ячеистая микроструктура (рис. 2, в–д). На конце стержня видны следы оплавленности в виде отдельных и слипшихся полусфер. Все три элемента этого изделия, стержень и обе обмотки, имеют чисто вольфрамовый состав (табл. 1). Их поверхность незначительно окислена, но толщина этой оксидной пленки, судя по количеству установленного кислорода, ничтожно мала.

На поверхности обнаженной части выступающего стержня и на наружных частях проволоки обнаружены несколько рудно-минеральных фаз, в том числе и золотосодержащих (см. рис. 2, а–д). Последнее в виде ксеноморфных, иногда изометричных

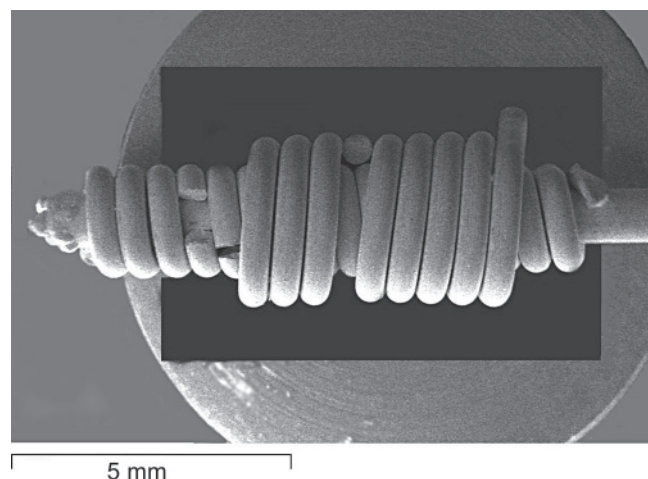


Рис. 1. Общий вид спиралевидного устройства (обмотки частично разрушены). Снято во вторичных электронах

Таблица 1

Состав стержня и проволоки обмоток, мас. %

№ анализа	O	W
1	1,90	98,10
2	1,63	98,37
3	1,74	98,26

Примечание. Здесь и далее все количественные расчеты в таблицах, нормализованы, т. е. суммы приведены к 100 %.

Таблица 2

Состав микрофаз ртутистого золота, мас. %

№ анализа	Au	Ag	Cu	Hg	Pb
1	84,96	–	–	15,04	–
2	77,25	7,35	–	15,40	–
3	85,81	–	–	14,19	–
4	67,56	–	13,75	11,02	7,66
5	74,11	7,79	–	14,66	3,44
6	62,05	7,67	–	15,49	14,79
7	68,05	7,45	–	14,76	9,74
8	81,30	5,76	–	12,94	–

или удлинённых выделений размером примерно от 2 до 30 мкм представляют собой ртутистое золото, в составе которого нередко встречается серебро, а иногда свинец и медь (табл. 2, см. рис. 2, б, г, д). Иначе говоря, на поверхности изученного объекта установлены микрофазы ртутистого золота двух-, трех- и четырехкомпонентных составов: Au-Hg, Au-Ag-Hg, Au-Ag-Hg-Pb и Au-Cu-Hg-Pb.

Содержание Au в ртутистом золоте колеблется в пределах 62,05–85,81 мас. %, доля Ag невелика ($\approx 7\%$), концентрация Pb варьирует в диапазоне около 3–15 %, ртути – примерно 11–15 %.

Обнаружение инородных фаз на спиралевидном изделии, пролежавшем в отвалах несколько десятков лет, свидетельствует о том, что в отработанной россыпи протекали физико-химические процессы: растворение вещества дренирующими растворами, в частности недоизвлеченного золота

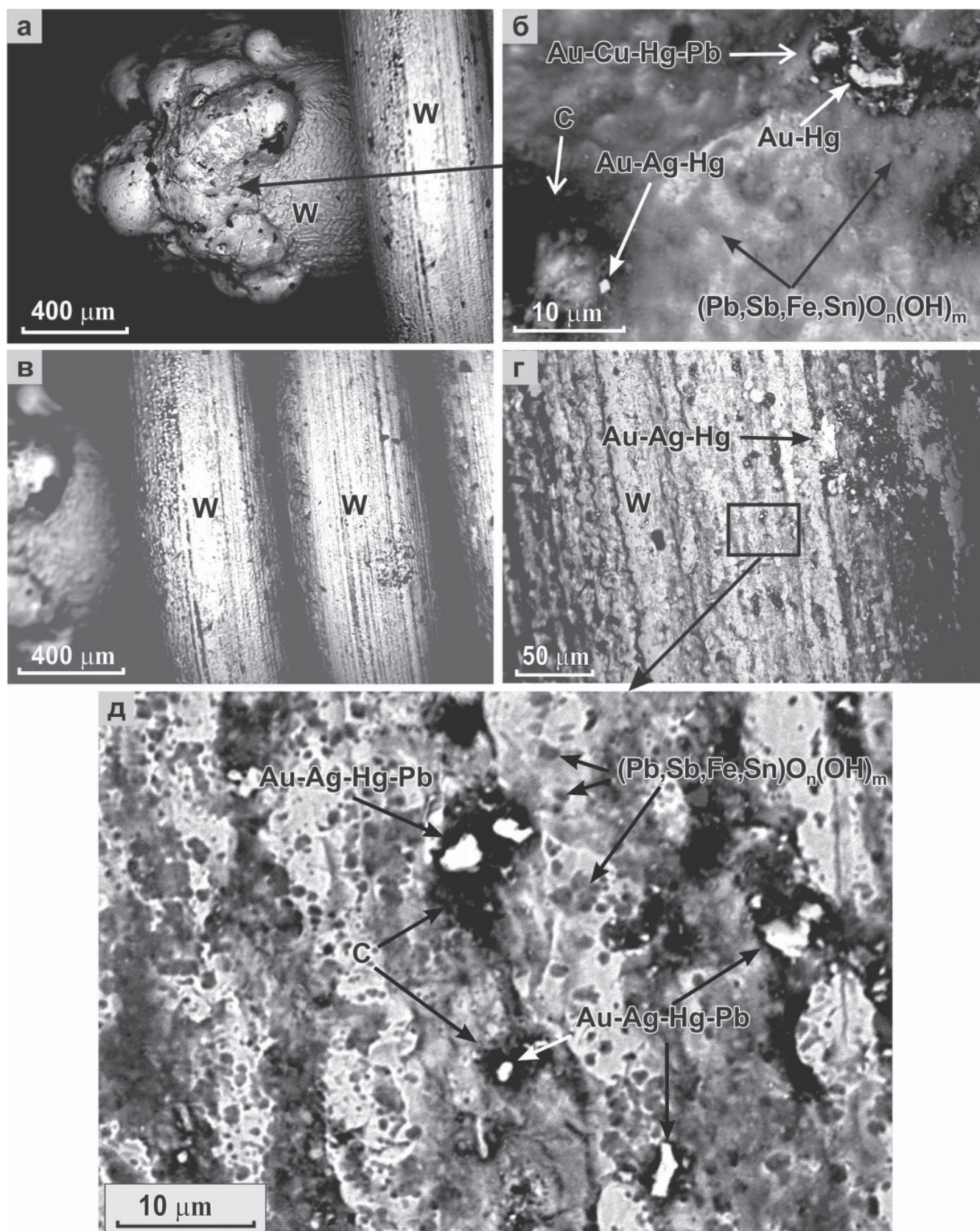


Рис. 2. Показательные участки спиралевидного образца (см. рис. 1) с обнаруженными в них рудно-минеральными фазами: а – общий вид оплавленного конца вольфрамового стержня с первым витком нижней обмотки; б – увеличенный участок этого стержня с микрофазами ртутистого золота и пленочными Pb-содержащими гидрооксидными выделениями; в – первые два витка верхней обмотки, на поверхности которых видна продольная бороздчатая микроструктура; г – увеличенный участок поверхности витка второй обмотки с выделением ртутистого золота; д – один из участков площадью 40×50 мкм² с микрофазами ртутистого золота, многочисленными Pb-гидрооксидными выделениями в микрокавернах и углеродистым нагаром в интерстициях. Микроснимки получены в упруго-рассеянных электронах

и других компонентов: перенос их в форме комплексов на расстояния и последующее отложение элементов на геохимических барьерах с одновременной амальгамацией золота [8, 14]. Это подтверждается и прежними нашими исследованиями самородного золота в техногенных россыпях Нижнеселенгинского золотоносного узла, в результате которых были обнаружены многочисленные золотосодержащие фазы, и среди них также преобладало ртутное золото двух-, трех- и четырехкомпонентного составов (Au-Hg, Au-Ag-Hg, Au-Hg-Pb, Au-Ag-Hg-Pb) [4, 9, 10, 11]. Там же было установлено наличие в отвалах свободной (остаточной после добычи Au) ртути, которая участвует в образовании соединений с золотом. Все это также подтверждается проведенными нами исследованиями техногенных образцов.

Следует подчеркнуть, что в отвалах (как в самой вещественной массе, так и на рукотворных изделиях, попавших туда случайно) однозначно установлены золотосодержащие соединения ртути.

До 1988 г. в России и во всем мире для извлечения благородного металла при золотодобыче ртуть широко использовалась как на стадии доводки шлиха, так и для получения гравитационного концентрата за счет полива шлюзов. После выделения благородного металла Hg попадала в «хвосты» и сбрасывалась в отвалы. Содержания ртути в подобных техногенных объектах приисков и старательских артелей достигает нескольких килограммов на тонну, кроме того в зону аэрации выводятся связанные в минералах тяжелые металлы (Pb, Sn, Zn и т. д.) и радиоактивные элементы (U, Th) [5, 9].

Обращает на себя внимание то, что микрочастицы ртутного золота приурочены главным образом к углеродистым образованиям (так называемому нагару). Зачастую они находятся непосредственно на поверхности этого нагара. По-видимому, наряду с другими причинами углерод способствовал кристаллизации минералов ртутного золота.

Другие фазы являются гидрооксидами свинца сложного состава (табл. 3), и они встречаются в виде либо пленочного налета на отдельных участках поверхности вольфрамовой проволоки (см. рис. 2, б), либо многочисленных изометричных выделений в интерстициях этой проволоки (см. рис. 2, д). В целом их состав неоднороден. В значительной степени в них изменяется концентрация Fe ($\approx 2\text{--}11\%$), несколько менее – Sb ($\approx 4\text{--}9\%$). Наиболее устойчиво содержание свинца ($\approx 8\%$). Эпизодически встречается Sn. Обнаруженные (Pb, Sb, Fe, Sn, O)-содержащие фазы указывают на сложный вещественно-минеральный состав техногенных россыпей, что подтверждалось нами и ранее [4, 10, 11].

Во многих минеральных отложениях фиксируется присутствие углерода в разных количествах. По-видимому, его роль как восстановителя в техногенной системе весьма велика. Это хорошо доказывается, в частности, локализацией золотоносных фаз на

Таблица 3

Состав гидрооксидных выделений свинца, ат. %

№ анализа	O	Fe	Sn	Sb	Pb
1	80,16	5,68	–	6,27	7,89
2	80,75	5,73	–	4,83	8,69
3	68,18	10,91	3,11	9,28	8,51
4	78,26	5,46	–	7,37	8,91
5	84,23	2,28	1,99	4,29	7,21

Примечание. Поскольку гидрооксидные фазы имеют малую толщину, то в анализах не учитывался W, дающий вклад от вольфрамовой матрицы-подложки. Данные ЭДР анализа здесь приводятся в атомных процентах, чтобы можно было оценить соотношение между кислородом и другими элементами.

техногенной «спиральке» в зонах сосредоточения на ней углеродного нагара.

Установление рудно-минеральных фаз на изученном искусственном объекте, по-видимому, не так давно оказавшемся в зоне техногенеза, свидетельствует о том, что отложение указанных фаз произошло за очень короткий (по меркам геологического времени) срок, а это, в свою очередь, доказывает, что в отвалах постоянно идут скрытые процессы минералообразования (преобразования минерального вещества), быть может, очень медленные и мало заметные. Но при определенных условиях эти процессы в гетерогенной системе могут существенно ускоряться. В рассматриваемом случае роль такого ускорителя сыграли особые свойства поверхности случайно попавшего в россыпь технического изделия, на которой отложились соответствующие фазы.

Судя по внешним данным и составу (вольфрам), предполагается, что объект исследования представляет собой спиральную нить накала. При работе в нагревательно-излучательном режиме с его поверхности испарялся металл (W), из кристаллической решетки с приповерхностного слоя отрывались атомы, тем самым структура его разрыхлялась, возникало множество вакансий и разорванных химических связей. В результате поверхность открытых частей сердечника и обмоток становилась очень активированной. Попав в отвалы золотоносной россыпи, объект с отличной адсорбционной способностью поверхности оказался хорошей подложкой, на которую стали селективно оседать (присоединяться к ней) рудно-металлические соединения, сформировав в конечном итоге те фазы, которые мы, собственно, и наблюдаем.

То, что отложившиеся на спирали микрофазы ртутного золота приурочены к углеродистым выделениям, свидетельствует о локальных восстановительных условиях среды. Это подтверждают обнаруженные в отвалах микро- и наноразмерные образования самородных элементов – свинца (рис. 3), сурьмы (рис. 4), меди (рис. 5), железа [3] и золота (рис. 6, 7).

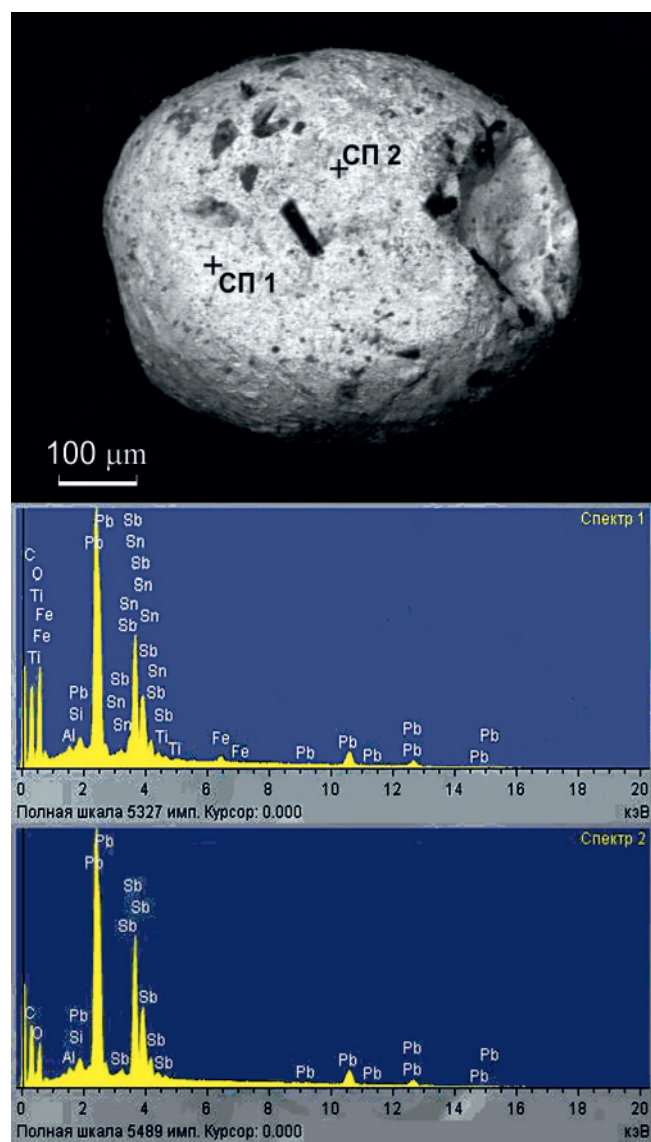


Рис. 3. Один из свинцовых шариков из техногенной россыпи со спектрами энергодисперсионного рентгеновского анализа. Снимок сфероида получен в упруго-рассеянных электронах

Самородный свинец (98,25 %) образует выделения, в основном шарообразной формы. В его составе установлены (мас. %) Fe 0,86, Sb 0,7, Cu 0,1, а также (г/т) Hg 300, Au 140, Ni 100, As 100, Mn 100, Bi 80, Zn 60, Mn 52, Ag 50, Ba 45, Co 20, Cr 20, Cu 18, Nb 5, Cd 2. Здесь не отражен углерод, нередко присутствующий в самородных выделениях, поскольку приведены данные спектрального анализа.

Шарик размером около 600 мкм (см. рис. 3) представляет особый интерес, поскольку несет в себе важную генетическую информацию. В нем наблюдаются как крупные включения различной морфологии, так и многочисленные мелкодисперсные включения алюмосиликатного вещества, которые осаждались совместно с формированием сфероидов и, следовательно, присутствовали в растворах, переносящих самородные элементы. Кроме того, в шарике отмечается углерод, который, по видимому, также осаждался совместно с веществом матрицы и поэтому распределен по всему объему сфероидов, возможно, на уровне кристаллической решетки. Углерод, безусловно, играл роль восстановителя. Сама матрица состоит главным образом из свинца, иногда с небольшим количеством сурьмы. В отдельных участках фиксируется примесь олова и железа. Матрица, по существу, является твердым раствором Pb с Sb, при этом Pb превалирует.

В техногенных россыпях обнаружены сурьмяные шарики диаметром 200–300 мкм, на поверхности которых отмечены минеральные новообразования. Один из таких объектов изучен детально (см. рис. 4, а). На его поверхности установлены многочисленные сфероидные частицы диаметром 2–3 мкм (см. рис. 4, б), имеющие высокоуглеродистый состав с присутствием значительных количеств Pb и меньших Sb. В некоторых выявлена примесь Cl. Кроме этого, на поверхности сурьмяного шарика установлены многочисленные ксеноморфные отложения углеродсодержащего свинца (более

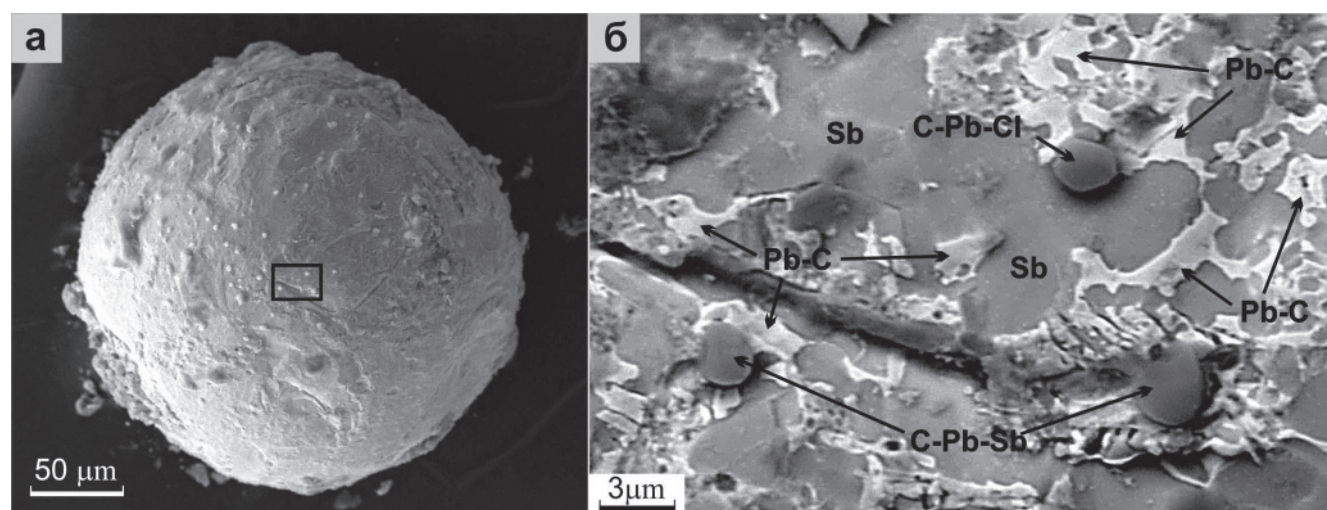


Рис. 4. Сурьмяный шарик из техногенных россыпей: а – общий вид; б – увеличенный участок Sb-шарика, на котором наблюдаются сфероидальные (серые) и ксеноморфные (более светлые) отложения новых фаз C-Pb-Sb и Pb-C состава соответственно

Таблица 4

Состав техногенного образца (см. рис. 5), содержащего природные сплавы на основе Cu и Pb, мас. %

№ спектра	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Sn	Pb
1	14,54	–	–	1,05	–	–	–	–	1,14	63,28	15,41	4,59
2	17,07	–	–	1,35	–	–	–	–	0,95	55,83	16,94	7,86
3	7,64	–	–	–	–	–	–	–	–	6,00	–	86,36
4	11,16	–	–	1,24	–	–	–	–	0,84	69,60	15,03	2,13
5	48,74	1,17	13,55	18,91	0,24	2,45	0,37	0,23	7,27	3,14	–	3,92

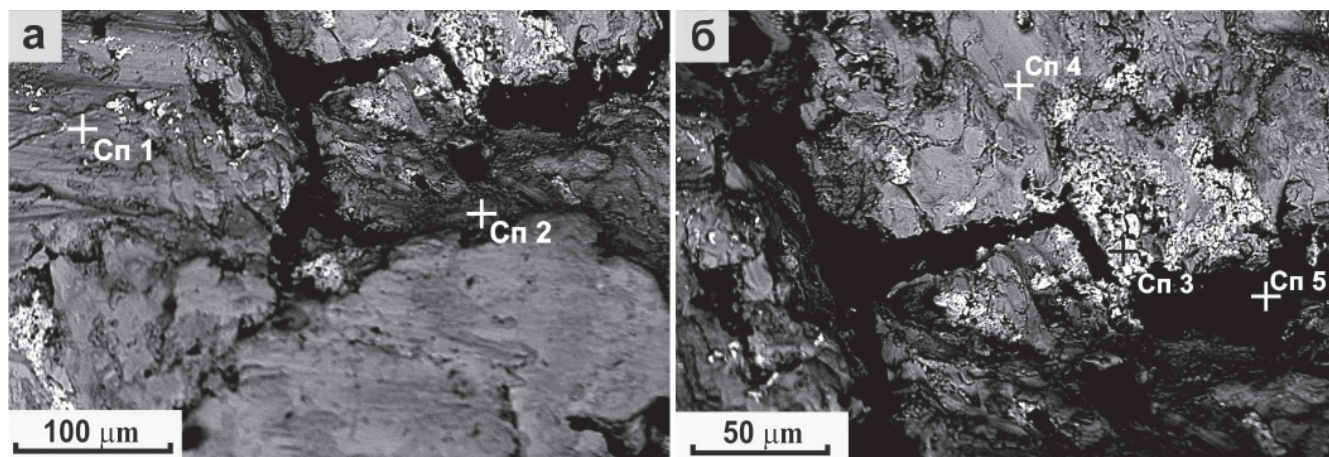


Рис. 5. Микроснимки образца из техногенной россыпи, состоящего в основном из природных сплавов на основе меди и свинца: а – общий вид одного из участков образца; б – верхняя часть этого участка при большем увеличении. Снято в упруго-рассеянных электронах

Рис. 6. Техногенный образец сростка породы (темные прожилки), Pb-содержащих фаз сложного состава (серые участки) с отложениями ртутистого золота двухкомпонентного состава Au-Hg (наиболее светлые выделения): а – общий вид; б, в – укрупненные участки аутигенных образований галенита толщиной около 500 нм – 2 мкм. Снято в упруго-рассеянных электронах

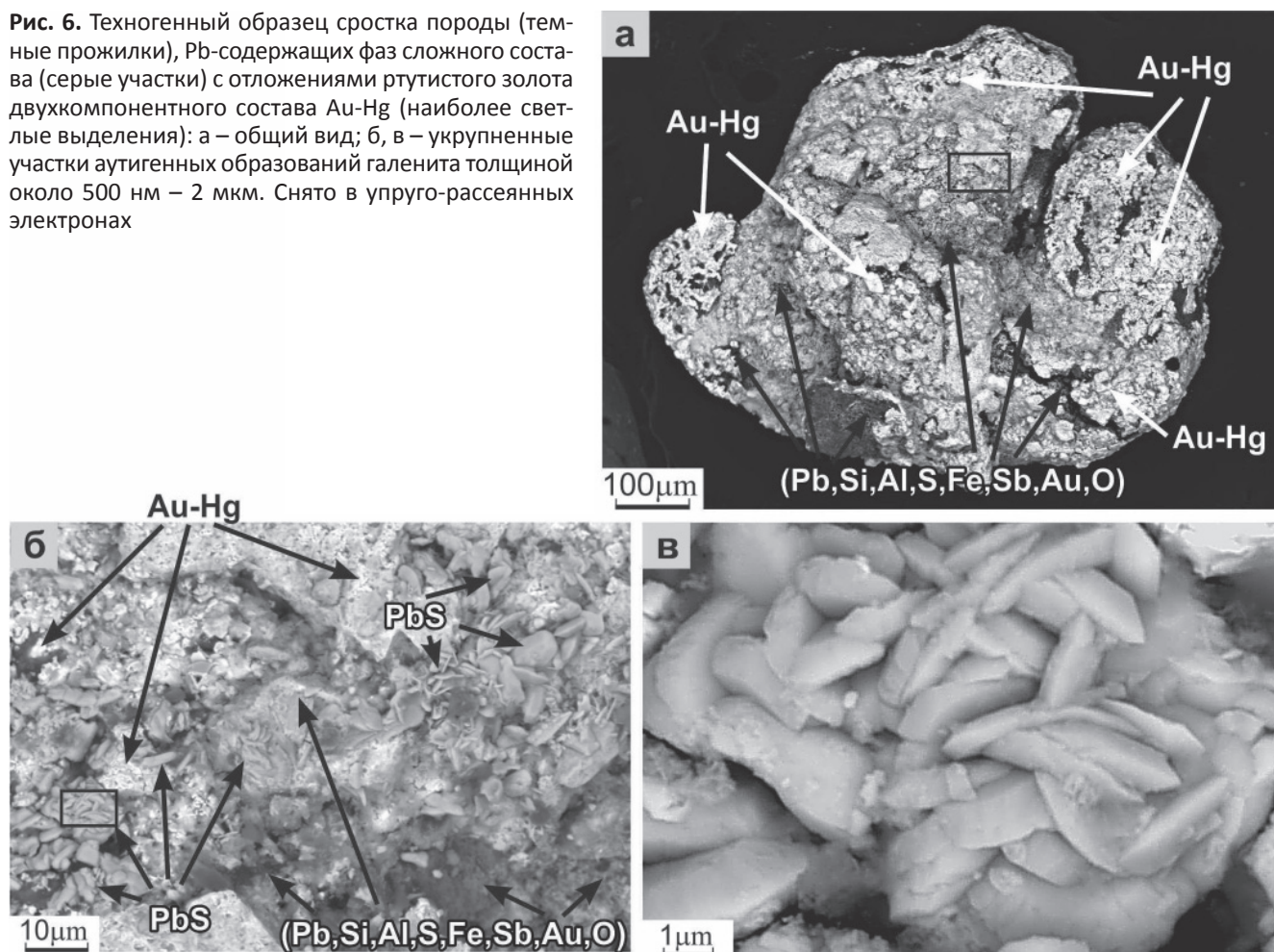




Таблица 5

Элементный состав ртутистого самородного золота и других новообразований из минеральной ассоциации Fe, Fe-Mn-оксидно-гидрооксидного и высокоуглеродистого профиля (рис. 7), мас. %

# спектр	Элемент																	
	C	O	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	As	Sb	Sn	Ag	Au	Hg	Pb
1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	88,62	9,00	2,38
2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	84,35	12,21	3,44
3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3,81	87,51	8,68	–
4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4,46	73,26	22,28	–
5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	90,07	2,14	7,79
6	–	9,87	0,48	0,49	–	4,34	–	–	–	–	–	–	6,1	–	–	9,37	–	69,35
7	17,96	38,21	3,87	4,83	–	0,52	0,56	–	–	0,96	17,33	0,24	–	–	–	0,92	0,44	14,16
8	46,30	3,96	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	5,69	–	44,05
9	22,03	19,66	2,92	3,98	–	–	–	–	–	–	2,34	–	–	–	–	0,72	–	48,35
10	17,62	24,25	1,11	1,46	–	–	–	–	–	0,39	14,71	–	–	–	–	1,73	–	38,73
11	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	76,72	16,61	6,67
12	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	79,31	16,65	4,04
13	–	20,87	7,08	7,56	–	0,41	–	0,29	1,04	0,35	15,77	–	–	4,93	–	10,39	3,62	27,69
14	–	31,89	13,35	13,81	0,51	0,31	0,42	0,61	0,70	3,21	17,90	0,18	–	–	–	7,22	1,45	8,44
15	–	20,55	4,95	4,96	–	1,06	0,39	0,44	0,43	1,94	4,13	–	–	5,50	–	19,61	4,15	31,89
16	–	21,30	7,30	7,28	–	0,97	0,88	0,13	0,40	2,25	7,11	–	–	2,62	–	19,86	6,12	23,78
17	–	19,62	5,01	5,83	–	1,03	1,62	0,34	1,24	3,64	6,44	–	–	5,81	–	15,97	5,08	28,37
18	–	25,76	11,25	11,13	–	0,68	1,18	0,44	0,86	4,51	16,37	0,26	–	1,17	–	16,95	2,58	6,86

Примечание. Прочерк – элемент не установлен.

светлые выделения). Следует отметить, что углерод присутствует в обеих фазах. Из этого можно сделать вывод, что данный элемент, так же как Pb, Cl и Sb, участвующие в образовании данных фаз, был принесен в ходе процесса техногенного минералоотложения.

Кроме образований Pb и Sb в техногенных россыпях установлены соединения самородной меди (см. рис. 5), состоящие главным образом из сплавов на основе меди Cu-Sn-Pb-Fe (Сп 1, Сп 2 и Сп 4) и свинца Pb-Cu (Сп 3) (табл. 4). Эти твердые растворы отложились на каолинит-гидрослюдистой породе (Сп 5): сплав Cu-Sn-Pb-Fe – в виде сплошных и разорванных покрытий, а сплав Pb-Cu – в виде прерывистых обособлений в разрозненных локальных участках образца (см. рис. 5, а, б; табл. 4). Поверхность сплавов частично окислена, т. е. на их поверхности есть оксидная пленка. Сплав Pb-Cu, по существу, является самородным свинцом, содержащим 6 % Cu.

Кристаллохимические формулы сплавов на основе меди рассчитаны на четыре формульные единицы: $\text{Cu}_{3,41}(\text{Sn}_{0,44}\text{Pb}_{0,08}\text{Fe}_{0,07})_{0,59}$; $\text{Cu}_{3,27}(\text{Sn}_{0,53}\text{Pb}_{0,14}\text{Fe}_{0,06})_{0,73}$; $\text{Cu}_{3,51}(\text{Sn}_{0,41}\text{Pb}_{0,03}\text{Fe}_{0,05})_{0,49}$. Формула самородного свинца ($\text{Pb}_{0,82}\text{Cu}_{0,18}$)_{1,00} (рассчитана на одну формульную единицу).

В аллювии в восстановительных условиях, создаваемых деструкцией органического вещества, заболоченностью и отсутствием кислорода, происходит разложение рудных минералов с частичным восстановлением до самородного металла. При этом происходит высвобождение микро- и нано-

размерных минералов, их вынос и переотложение на геохимических барьерах [3, 8, 14].

На рис. 6 представлен образец гетерогенного состава. Одной из основных фаз является ртутистое золото двухкомпонентного состава Au-Hg (наиболее светлые выделения). Другая Pb-содержащая фаза имеет сложный состав (серые участки): Pb, Si, Al, S, Fe, Sb, O, также иногда в виде малой примеси Au. Состав этой фазы сильно варьирует (см. рис. 6, а, б). На всей поверхности образца наблюдаются аутигенные лепесткообразные и призматические обособления галенита размером от сотен нанометров до нескольких микрометров (см. рис. 6, б, в).

Рассматриваемый образец, вероятно, изначально представлял собой кусок алюмосиликатной породы с весьма рыхлой структурой, которая стала благоприятным фактором для зацепления и отложения на ней привносимых рудных компонентов. Это один из примеров, когда порода в процессе нового минералообразования выполняет роль геохимического барьера. Иными словами, этот обломок породы стал идеальным осадителем, на котором сформировались рудные фазы ртутистого золота и свинца.

Окислительно-восстановительные процессы в техногенных россыпях наблюдаются непосредственно и в самородном золоте. Прежними [4, 10, 11] и настоящими исследованиями установлено, что участки пород, ассоциирующих с золотом, состоят из смеси рудных и породообразующих минералов, содержащих Pb в форме оксидов, гидрооксидов,

Таблица 6
Системы химических элементов с участием свинца

Самородный свинец, простые (двойные) сплавы и соединения	Кислородные и гидроксидные соединения	Hg-содержащие соединения
Pb	Pb-O-S	Pb-Hg
Pb-Zn	Pb-O	Pb-Au-Hg
Pb-Sn	Pb-(OH)	Pb-Au-Ag-Hg
Pb-Sb	Pb-Sb-Fe-Sn-(OH)	Pb-Au-Cu-Hg
Pb-Cl	Pb-O-Cl	
Pb-S	Pb-O-Cu	
	Pb-O-P-Cl	
	Pb-Cu-Sb-Cl-(OH)	
	Pb-O-C	
	Pb-O-C-P-U	
	Pb-O-Si-Al	

сульфидов, сульфатов, хлоридов, карбонатов, фосфатов и алюмосиликатов (см. рис. 7).

Среди породной массы также встречаются Pb-содержащие обособления, в частности самородный свинец (см. рис. 3), двойные твердые растворы Pb с Zn, Sn, Sb, а также Pb-содержащие амальгамы трехкомпонентного Au-Hg-Pb (табл. 5, Сп 1, 2, 5, 11 и 12) и четырехкомпонентного Pb-Au-Ag-Hg и Pb-Au-Cu-Hg составов, реже – многоэлементного состава (см. рис. 6) [4, 11].

Системы химических элементов, встречающиеся в отвалах, в которых принимает участие свинец, приведены в табл. 6.

Участие свинца в столь многочисленных системах химических элементов, т. е. образование им многочисленных минеральных форм и частая встречаемость его примесей в различных породах, составляющих основную массу вещества отвалов, указывают на то, что он является одним из самых подвижных элементов в техногенной системе рассматриваемого объекта.

Некоторое количество Pb-содержащих минералов, безусловно, имеют первичное, т. е. эндогенное происхождение. Но значительная их часть, в особенности относящаяся к оксидам и гидроксидам сложного состава, возникла уже непосредственно в россыпи, а вероятнее всего – в самом отвале. Конечно, выявленное разнообразие минеральных форм свинца еще раз свидетельствует о сложности физико-химических процессов, происходящих в отходах россыпной золотодобычи и ведущих к формированию вновь образованных минералов. Кстати, в хвостохранилищах отработанных рудных месторождений тоже находят признаки преобразований минерального вещества [12, 16, 17].

В показанных на рис. 7 участках самородного золота из техногенных россыпей установлены различные минеральные новообразования. Главный Au-содержащий минерал – ртутное золото трехкомпонентных составов Au-Ag-Hg и Au-Hg-Pb, проба которого колеблется в диапазоне 733–901 ‰ (см. табл. 5, Сп 1–5, 11, 12). Затем наибольшее количество Au (≈16–20 мас. %) выявлено в породах, ассоциирующих с золотом и представляющих собой тонкодисперсную

каолинит-гидрослюдастую смесь с железо-марганцевыми гидроксидами (Сп 15–18); содержания Au 10,39 и 7,22 % – в породах глинисто-гидрогетитового состава (Сп 13 и Сп 14 соответственно). Новообразованная фаза сурьмянистого гидрохлорида свинца содержит 9,37 мас. % Au (Сп 6) и совместно с ним – Hg, Pb и Sn. На поверхности самородного золота установлены различные аутигенные минеральные образования, отложившиеся, по всей видимости, уже в процессе техногенеза, которые, в свою очередь, содержат наноразмерное (и кластерное) золото, невидимое под электронным микроскопом, но фиксируемое энергодисперсионным рентгеновским спектрометром-приставкой [10]. Так, пластинчатые выделения церуссита $PbCO_3$ содержат от 0,72 до 1,73 мас. % Au (Сп 9 и 10), а углеродистая каолинит-гидрослюда-гидрогетитовая матрица с примесью массивного PbO (или сурика Pb_3O_4) и хлорида свинца – 0,92 % Au (Сп 7). Около 6 % Au обнаружено в выделениях графита, насыщенного оксидом Pb (Сп 8),

Столь широкое распространение благородного элемента в минеральном веществе отвалов как в виде новых самостоятельных ртутных фаз, так и в форме наноразмерных и кластерных включений во вторичных рудных минералах и в преобразованных породах свидетельствует о высокой подвижности золота в техногенной системе.

Обнаруженные в техногенных россыпях различные фазы ртутного золота, металлические шарики и оксидно-гидрооксидные соединения сложного состава, содержащие рудные элементы Au, Pb, Sn, Cu и др., указывают на то, что в отвалах отработанных россыпей протекают физико-химические процессы, связанные как с окислением металлов, так и с их восстановлением, а также с химической амальгамацией благородного металла. Огромную роль в процессе восстановления играет углерод.

Таким образом, отработанное россыпное месторождение не статический геологический объект, а подвижная система, в которой постоянно происходят различные процессы – физико-химические, динамические, гравиметрические. Приповерхностные воды, взаимодействуя с органикой из почв, могут превращаться в разбавленные органические кислоты, которые способны дренировать вещественные массы отвалов, растворять рудные компоненты, находящиеся в зоне отвалов, образовывать органо-металлические комплексы и переносить их на некоторые расстояния. При благоприятных условиях из таких комплексов на природных или искусственных подложках формируются рудные фазы, вплоть до укрупнения минералов и образования самородных металлов.

Иными словами, в техногенных россыпях происходят взаимопротивоположные процессы – окисление и гидратация и восстановительные реакции. Вдобавок имеет место химическая амальгамация металлов.

Результаты, полученные в нашей работе, показывают, что в техногенной россыпи даже за ко-

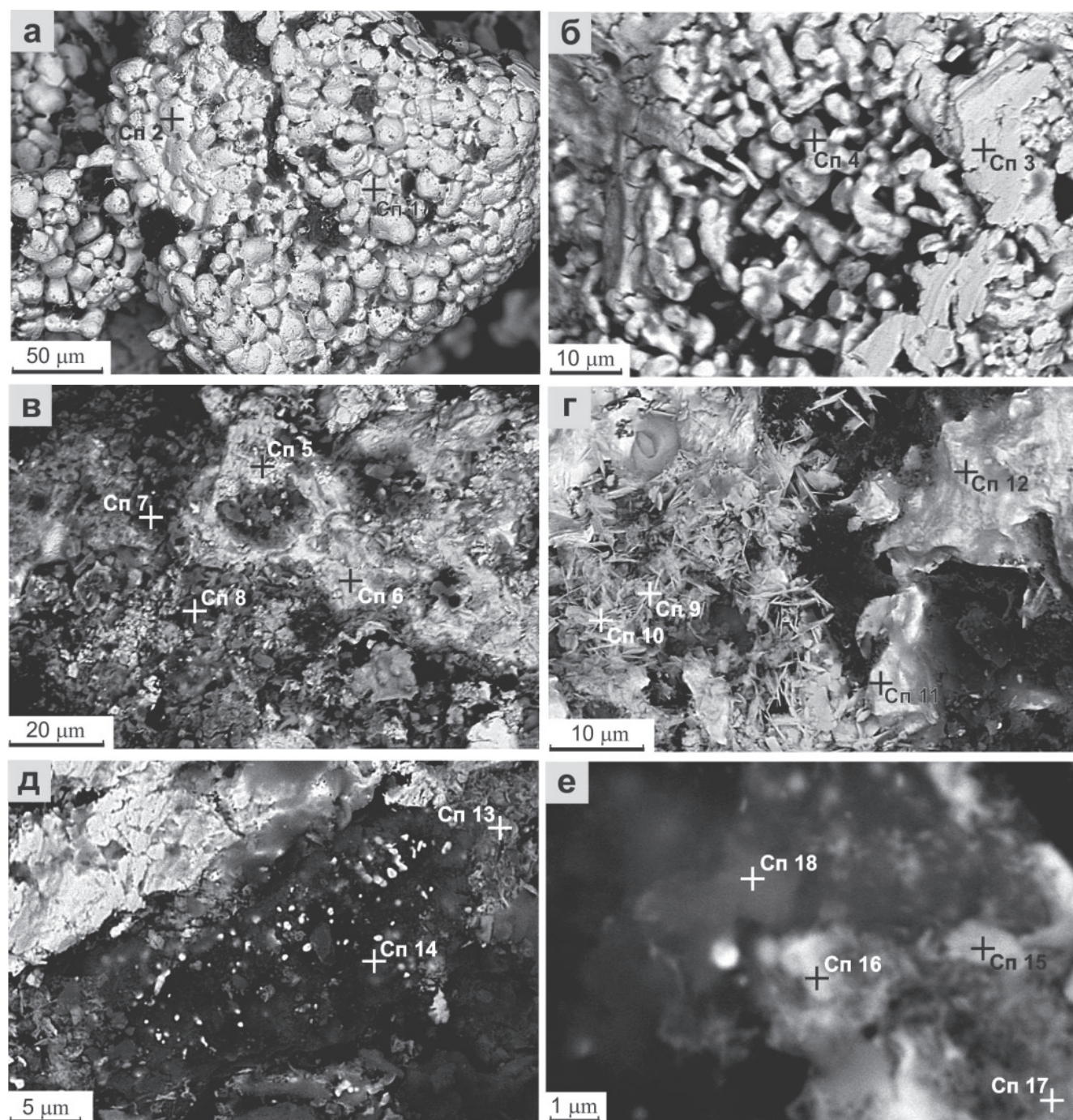


Рис. 7. Самородное золото из техногенных россыпей (наиболее показательные участки образцов золота, с нанесенными точками выполненных ЭДР анализов, характеризующих разнообразие химических и минеральных составов) (см. табл. 5), участки: а, б – с ртутистым золотом; в – с новообразованными фазами, содержащими Pb, включая ртутистое золото; г – с пластинчатыми выделениями церуссита $PbCO_3$ и намазками Pb-содержащего ртутистого золота на золотине; д – ассоциирующей с золотом породы, содержащей примеси Au, Hg, Pb и Sn; е – с абсорбированным субтонким золотом и примесными Hg, Pb, Sn

роткое в геологическом масштабе время могут возникать минеральные новообразования, так что золотоносные отвалы в целом можно рассматривать как динамическую систему, в которой происходит трансформация минерального вещества.

Выводы

Установлено, что ртуть широко распространена в техногенных отвалах. В исследованных образцах присутствуют микрофазы ртутистого золота двух-,

трех- и четырехкомпонентных составов Au-Hg, Au-Ag-Hg, Au-Ag-Hg-Pb и Au-Cu-Hg-Pb. Амальгамация играет огромную роль в осаждении и концентрации благородного металла.

В отвалах широко развиты новообразованные минералы свинца, в том числе с ртутью и золотом, а также Pb-содержащие минеральные смеси нередко сложного состава. Все это указывает на то, что свинец наряду с Au и Hg является одним из самых распространенных в техногенной системе.

Золото содержится не только во вновь образованных фазах ртутистого золота, но и в различных вторичных рудных минералах, особенно Pb-содержащих, а также в породах гидрооксидного профиля, ассоциирующих с остаточным самородным золотом.

Широкое распространение углерода в веществе отвалов, его вхождение в состав многих новообразованных минералов свидетельствуют о том, что он играет важную роль в качестве восстановителя в процессе техногенного минералообразования.

В техногенной россыпи протекают сложные физико-химические процессы, приводящие к частичному растворению, переносу, а в конечном итоге переотложению минерального вещества, вплоть до восстановления самородных металлов.

Техногенная россыпь может рассматриваться как динамическая система, в которой не только может преобразовываться остаточное золото, но и возникают новые рудно-минеральные образования, в том числе золотосодержащие.

Авторы признательны акад. В. Г. Моисеенко за предоставленный для изучения образец рукотворного происхождения (вольфрамовая «спираль»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев В. Микроскопические детали с реки Нарада. – Точка доступа: <http://vadim-andreev.narod.ru/ufo/art4.htm>.
2. Ван-Ван-Е А. П. Ресурсная база природно-техногенных золотороссыпных месторождений. – М.: Горная книга; МГГУ, 2010. – 268 с.
3. Кузнецова И. В. Геология, тонкодисперсное и наноразмерное золото в минералах россыпей Нижнеселемджинского узла (Приамурье): автореф. дис. ... к. г.-м. н. – Красноярск: СФУ, 2011. – 21 с.
4. Кузнецова И. В., Сафронов П. П., Моисеенко Н. В. Вещественно-минеральная характеристика техногенных россыпей – потенциальных источников благородного металла (на примере Нижнеселемджинского золотосодержащего узла Приамурья, Россия // Георесурсы. – 2019. – Т. 21, № 1. – С. 2–14.
5. Кузнецова И. В., Моисеенко Н. В. Характеристика минерального состава, радиоактивности и содержания тяжелых металлов в отходах россыпной золотодобычи Приамурья // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геоэкология. – 2020. – № 3. – С. 64–73.
6. Макаров А. В. Золото техногенных россыпей Красноярского края (геологические и технологические аспекты) // Разведка и охрана недр. – 1997. – № 10. – С. 10–14.
7. Моисеенко В. Г. От атомов золота через кластеры, нано- и микроскопические частицы до самородков благородного металла. – Благовещенск: ДВО РАН; Амурское отделение РМО, 2007. – 187 с.
8. Наумов В. А., Наумова О. Б. Преобразование золота в техногенных россыпях // Современные

проблемы науки и образования. – 2013. – № 5. – С. 531–532.

9. Особенности самородного микро- и нанозолота в зоне гипергенеза (Приамурье) / И. В. Кузнецова, П. П. Сафронов, Н. В. Моисеенко, В. И. Харитонов // Естественные и технические науки. – 2015. – № 11 (89). – С. 225–230.

10. Сафронов П. П., Кузнецова И. В. О фазовом составе самородного золота техногенных россыпей Приамурья // Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии: IV Всерос. науч. конф. (5–7 окт. 2016 г.). – Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2016. – С. 116–119.

11. Сафронов П. П., Кузнецова И. В. Особенности состава самородного золота техногенных россыпей на примере Нижнеселемджинского золотосодержащего узла (Приамурье) // Изв. ТПУ. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328, № 2. – С. 46–58.

12. Трансформация минералого-геохимического состава отходов обогащения и ее влияние на формирование высокоминерализованных вод (Приморский край, Россия) / И. А. Тарасенко, Н. А. Харитонов, Е. В. Оводова и др. // Тихоокеанская геология. – 2017. – Вып. 36(2). – С. 106–118.

13. Ферсман А. Е. Избранные труды. Геохимия. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 798 с.

14. Хазов А. Ф., Силаев В. И., Филиппов В. Н. Аутигенная минерализация в речных россыпях как природный научный феномен // Изв. Коми НЦ УрО РАН. – 2010. – № 2. – С. 54–60.

15. Шило Н. А. Учение о россыпях. – М.: Изд-во Акад. горных наук, 2000. – 632 с.

16. Язиков Е. Г., Таловская А. В., Жорняк Л. В. Минералогия техногенных образований: Учебное пособие. – Томск: ТПУ, 2011. – 160 с.

17. Feature of micromorphology of water sulfates tails of enrichment Sn-Ag-Pb-Zn of ores (Russia, Primorsky Kray) / I. A. Tarasenko, A. A. Zinkov, P. P. Safronov, T. B. Afanaseva // Proceedings of 2009 Int. 1 Symp. on Geosciences in Northeast Asia. – Changhun, China, 2009. – P. 67–68.

REFERENCES

1. Andreev V., *Mikroskopicheskiye detaili s reki Narada* [Microscopic details from the Narada River]. Available at: <http://vadim-andreev.narod.ru/ufo/art4.htm>. (In Russ.).
2. Van-Van E.A.P. *Resursnaya baza prirodnokh tekhnogennykh zolotorossypnykh mestorozhdeniy* [Resource base of natural and technogenic gold-placer deposits]. Moscow, Gornaya kniga Publ., MGGU Publ., 2010. 268 p. (In Russ.).
3. Kuznetsova I.V. *Geologiya, tonkodispersnoye i nanorazmernoye zloto v mineralakh rossypey Nizhneselemzhinskogo uzla (Priamurye)*. Avtoref. kand. dis. [Geology, finely-dispersed gold and nanosized gold in minerals of the Nizhneselemzhinsky node (Amur River Region). Author's abstract of PhD thesis]. Krasnoyarsk, SFU Publ., 2011. 21 p. (In Russ.).



4. Kuznetsova I.V., Safronov P.P., Moiseenko N.V. [Matter-mineral characteristics of technogene placers – potential sources of precious metals (on the example of the Nizhneselemdzhinsky gold-bearing node of Priamurye, Russia)]. *Georesursy – Georesources*, 2019, vol. 21, no. 1, pp. 2–14. (In Russ.).

5. Kuznetsova I.V., Moiseenko N.V. [Mineral composition, radioactivity and heavy metals in the placer gold mining waste of the Amur region]. *Geoekologiya, inzhenernaya geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya – Environmental Geoscience*, 2020, no. 3, pp. 64–73. (In Russ.).

6. Makarov A.V. [Gold from technogenic placers of the Krasnoyarsk Territory (geological and technological aspects)]. *Razvedka i okhrana nedr – Prospect and protection of mineral resources*, 1997, no. 10, pp. 10–14. (In Russ.).

7. Moiseenko V.G. *Ot atomov zolota cherez klastery, nano- i mikroskopicheskiye chastitsy do samorodkov blagorodnogo metalla* [From gold atoms through the clusters, nano- and microscopic particles to nuggets of precious metal]. Blagoveshchensk, FEB RAS, RMS Publ., 2007. 187 p. (In Russ.).

8. Naumov V.A., Naumova O.B. [Changing of gold in the technogenic placers]. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya – Modern Problems of Science and Education*, 2013, no. 5, pp. 531–532. (In Russ.).

9. Kuznetsova I.V., Safronov P.P., Moiseenko N.V., Kharitonov V.I. [Features of native micro- and nano-gold in the hypergenesis zone (Amur River region)]. *Estestvennyye i tekhnicheskiye nauki – Natural and Technical Sciences*, 2015, no. 11 (89), pp. 225–230. (In Russ.).

10. Safronov P.P., Kuznetsova I.V. [On the phase composition of native gold of technogenic placers in Priamurye]. *Voprosy geologii i kompleksnogo osvoeniya prirodnikh resursov Vostochnoy Azii: IV Vseros. nauch. konf., 5–7 oktyabrya, 2016* [Issues of geology and integrated development of natural resources in East Asia:

4th All-Russia Scientific conference, October 5–7, 2016]. Blagoveshchensk, IGNM FEB RAS Publ., 2016, pp. 116–119. (In Russ.).

11. Safronov P.P., Kuznetsova I.V. [Special features of composition of native gold from technogene placers on the example of the Nizhneselemdzhinsky gold-bearing node (Priamurye)]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesurov – Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 2, pp. 46–58. (In Russ.).

12. Tarasenko I.A., Kharitonova N.A., Ovodova E.V., et al. [Transformation of mineralogical and geochemical composition of tails and its influence on the high mineralization water origination (Primorye region, Russia)]. *Tikhookeanskaya geologiya – Russian Journal of Pacific Geology*, 2017, no. 36(2), pp. 106–118. (In Russ.).

13. Fersman A.E. *Izbrannyye trudy. Geokhimiya* [Selecta. Geochemistry]. Moscow, AS USSR Publ., 1955. 798 p. (In Russ.).

14. Khazov A.F., Silaev V.I., Fillipov V.N. [Autigenic mineralization in river placers as a natural scientific phenomenon]. *Izvestiya Komi NTS Uro RAN – Proceedings of the Komi Science centre of the Ural Division of the Russian Academy of Sciences*, 2010, no. 2, pp. 54–60. (In Russ.).

15. Shilo N.A. *Ucheniye o rosspyakh* [Teaching on placers deposits]. Moscow, Akademiya gornykh nauk Publ., 2000. 632 p. (In Russ.).

16. Yazikov E.G., Talovskaya A.V., Zhornyak L.V. *Mineralogiya tekhnogennykh obrazovaniy* [Mineralogy of technogenic formations]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ., 2011. 160 p. (In Russ.).

17. Tarasenko I.A., Zinkov A.A., Safronov P.P., Afanaseva T.B. Feature of micromorphology of water sulfates tails of enrichment Sn-Ag-Pb-Zn of ores (Russia, Primorsky Krai). *Proceedings of 2009 Int. 1 Symp. on Geosciences in Northeast Asia*. Changhun, China, 2009, pp. 67–68.

© П. П. Сафронов, И. В. Кузнецова, 2021