

УДК 553.251.2

ГОРЧИЧНОЕ ЗОЛОТО: ХАРАКТЕРИСТИКА, ВИДЫ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Кудаева Ш.С.², Андреева Е.Д.^{1,2}

¹*Камчатский государственный университет им. Витуса Беринга*

²*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН*

Научный руководитель: к.г.-м.н. Округин В.М.

Горчичное золото - один из редких минералов зоны гипергенеза Au-Ag месторождений преимущественно эпитермального генезиса. Оно образуется при окислении и разложении Au-содержащих теллуридов. Горчичное золото отличается мелкими размерами выделений, пористой микроструктурой и сложным химическим составом. В рудах горчичное золото тесно ассоциирует с теллуридами и представлено микропористыми мелкозернистыми агрегатами желтовато-коричневого цвета. Микропоры горчичного золота могут быть как пустыми, так, и выполненными различными химическими соединениями Te, Fe, Pb, Mn, минералами типа эммонсита ($\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и различными оксидами (TeO_2 , TeO_3 , FeOOH и др.). Горчичное золото обнаружено на Au-Ag-Te месторождениях, для которых характерно развитие зоны гипергенеза (Монтесума Мексика, Gold Mine Австралия, Донгпинг Китай). На Камчатке горчичное золото установлено в рудах Агинского, Асачинского и Озерновского золоторудных месторождений.

Ключевые слова: горчичное золото, калаверит, зона гипергенеза, Агинское месторождение

ВВЕДЕНИЕ

Горчичное золото - достаточно редкий минерал зоны гипергенеза. Обычно оно образуется при окислении и разложении Au-содержащих теллуридов, интерметаллидов и золотосодержащих сульфидов [1,2]. В англоязычной терминологии горчичное золото переводится как mustard gold. Дословно mustard переводится как горчица. Кирпично-ржавый цвет и рыхлая субстанция обусловили название этого вида самородного золота. Открытию такой оригинальной разновидности самородного золота способствовало изучение минералогии теллура в зонах гипергенеза золото-серебро-теллуридных месторождений. Долгое время детальные исследования типоморфных особенностей горчичного золота сдерживались за счет трудностей связанных с исключительно мелкими размерами, тонкими сраста-

ниями и прорастаниями со сложными кислородными соединениями теллура, свинца, ванадия, висмута и его высокопористой структурой. В литературе приводятся разрозненные сведения о истории открытия, появлению агрегатов тонкодисперсного вторичного самородного золота в продуктах разрушения первичных теллуридов. Наиболее полное описание горчичного золота было сделано в конце прошлого века И.Я. Некрасовым [2]. Современные методы исследования с использованием локальных методов физико-химического анализа (сканирующая электронная микроскопия - SEM и рентгеноспектральный с электронным зондом EMPA) позволяют проводить изучение химического состава, микростроения, агрегатного состояния и взаимоотношений горчичного золота с другими минералами на принципиально новом уровне [1,2,3-6].

Изучение типоморфных особенностей горчичного золота и ассоциирующих с ним минералов в рудах гидротермальных месторождений Камчатки проводится в течение многих лет лабораторией вулканогенного рудообразования в рамках планов НИР ИВиС ДВО РАН. Оно было начато в 90-х годах прошлого столетия по инициативе директора ДВГИ ДВО РАН д.г.-м.н. Некрасова И.Я. - великолепного ученого и прекрасного человека. Один из разделов этих планов - минералогия и геохимия эпитептермального рудообразования в зоне перехода континент-океан.

ГОРЧИЧНОЕ ЗОЛОТО

Горчичное золото образуется в зоне гипергенеза и цементации руд золото-серебро-теллуридных месторождений. Визуально горчичное золото представляет собою рыхлые, порошкообразные массы коричневого и кирпичного цвета, отдельные фрагменты которых обладают металлическим блеском. При первом знакомстве трудно заподозрить в этих неброских даже безликих не имеющих привычного цвета, блеска, микроморфологии пористых агрегатах высокие содержания золота, сопоставимые иногда с высокопробным самородным золотом. Минераграфические исследования

горчичного золота в отраженном свете показывают что оно представляет собою агрегаты, состоящие из скопления частиц исключительно мелких размеров (до 1 мкм и менее) с весьма низкой отражательной способностью, обусловленной многочисленными порами [2,4]. Современные исследования с использованием локальных методов физико-химического анализа, включая не только аналитическую сканирующую растровую электронную (SEM), но и аналитическую просвечивающую (TEM) микроскопию показали, что горчичное золото отличается неоднородным по своему химическому составу строением, Иначе говоря, оно гетерогенно и представляет собою многофазные агрегаты состоящие из двух, трех и более фаз, отличающихся своим химическим составом. Типоморфные химические элементы горчичного золота - : Te, Pb, Fe, Cu, Ag, Sb, Hg.

Наиболее часто горчичное золото встречается в своеобразной «кварцевой сыпучке» зон окисления и вторичного сульфидного обогащения, «железных шляпах», халцедоновидном кварце и частично окисленных сульфидах более ранних генераций (пирите, сфалерите, халькопирите) а также магнетите, гематите, оксидах железа. Значительные количества тонкодисперсного (горчичного) золота установлены в минералах, слагающих руды скарновых месторождений (магнетит, гранаты, пироксены, и амфиболов), слюдах золотоносных грейзенов. Широкое распространение получило горчичное золото в рудах золото-сурьмяных и золото-теллуридных месторождений [2].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Основное внимание было уделено литературному обзору проблемы «Горчичное золото, что это такое?», истории происхождения, современному состоянию, экономическому значению и наличию горчичного золота в рудах месторождений Камчатского края..

Особое внимание в литературном обзоре было обращено на получение информации о типоморфных особенностях горчичного золота, в це-

лом, (размеры, морфология и формы выделения, минеральные ассоциации, химический состав, микростроение) месторождений различных генетических типов. Была предпринята попытка получить обобщающие данные о типоморфизме горчичного золота эпитермальных близповерхностных золоторудных месторождений зоны перехода континент-океан. Основные сведения о состоянии проблемы изучения горчичного золота на современном уровне знаний были заимствованы, в основном, из иностранных источников [3-6].

Для изучения горчичного золота близповерхностных золоторудных месторождений Камчатского края был использован, ставший традиционным, комплекс методов, разработанный в лаборатории вулканогенного рудообразования ИВиС ДВО РАН [3].

ГЕНЕЗИС ГОРЧИЧНОГО ЗОЛОТА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Исследования Jing Zhao, Joel Brugger и др. были направлены на выявление разнообразия реакционных текстур и кинетики перехода калаверита (AuTe_2) в металлическое золото. Эксперименты проводились на основе природного калаверита месторождения Калгари (Австралия) в широких интервалах температур (от 140 до 220°C), кислотно-щелочного баланса (pH от 2 до 12) при значительных вариациях концентраций оксидантов в гидротермальном растворе.

В процессе эксперимента происходило растворение калаверита, окисление Te(II) в Te(IV) комплекс, его перемещение от фронта реакции по всему объему раствора и выделение и осаждение горчичного золота. Первыми признаками разрушения калаверита стали изменение цвета от серого до тускло-золотистого (при 24 часах реакции и температуре 220°C) (рис. 1). Такие изменения наблюдаются при щелочных и нормальных кислотно-щелочных условиях.

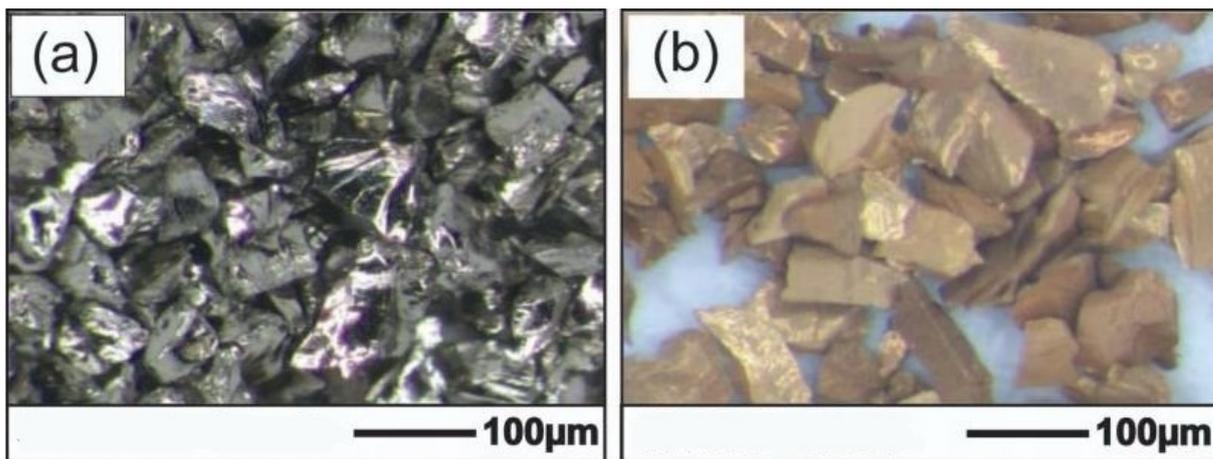


Рис. 1. а - калаверит до проведения реакции; б - калаверит после 24ч. реакции, при температуре 220°C (фото из статьи Jing Zhao и др. [4]).

Осаждение золота происходило в непосредственной близости от места растворения калаверита. В противоположность этому, теллур остается в растворе и распространяется в сторону от фронта реакции, через поры образовавшегося горчичного золота. В конечном счете, Te(IV) водный комплекс осаждается в виде TeO_2 на пористой поверхности золота (рис. 2а).

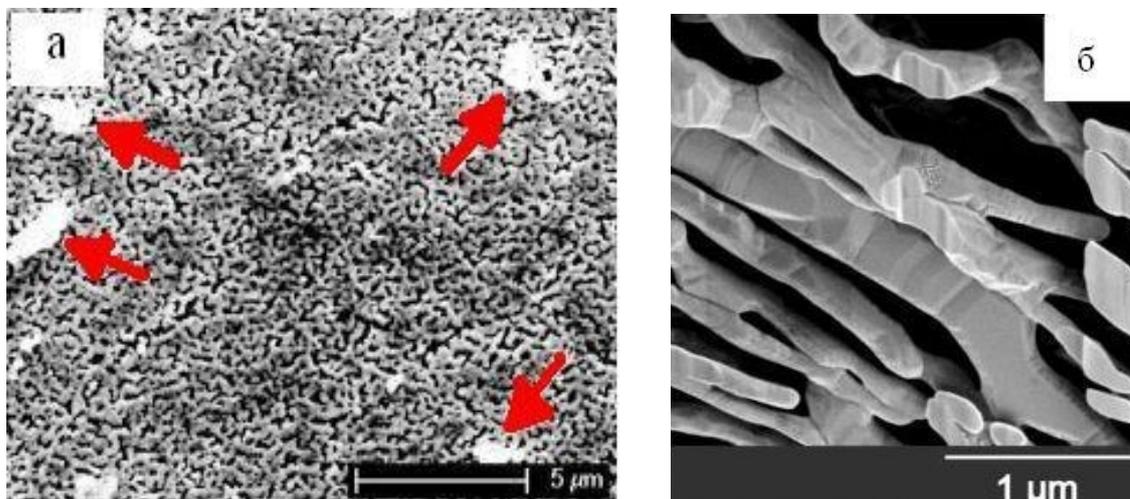


Рис. 2. а - осаждение TeO_2 на пористой поверхности образовавшегося золота; б - нитевидные зерна золота (фото из статьи Jing Zhao и др.).

В результате реакции образовались длинные, нитевидные агрегаты золота, длина которых достигала 25 мкм (рис.2 б), с разнообразной ориентировкой, но в основном оно перпендикулярны первоначальной поверхно-

сти калаверита. Образовавшееся золото сохраняет внешнюю форму и размеры зерен калаверита.

Золото, с субмикроскопическими порами, полученное в гидротермальных условиях описываемого эксперимента напоминает природное горчичное золото, которое образуется в результате выветривания калаверита и других Au-теллуридов и сплавов в приповерхностных условиях. Вполне вероятно, что в естественных условиях горчичное золото может формироваться аналогичным способом.

ПРИРОДНОЕ ГОРЧИЧНОЕ ЗОЛОТО

Наиболее изученным горчичным золотом, которое образуется в природных условиях, может служить горчичное золото месторождения Донгпинг (Китай). Месторождение Донгпинг (Dongping) находится в 160 км к северо-западу от Пекина [6]. Коллектив ученых, который занимался исследованием этого месторождения установил на нем восемь типов горчичного золота [5]. Оно составляет 30-50% от всех золотосодержащих минералов месторождения. Каждому из выделенных восьми типов дано название в соответствии с химическим соединением или минералом, которые выполняют поры в конкретном типе горчичного золота.

Типы горчичного золота месторождения Донгпинг:

1 - «чистое» горчичное золото - золото с пустотелыми порами. Этот тип горчичного золота наиболее распространен на месторождении;

2 - железистое горчичное золото, поры которого выполнены гетитом (FeOOH);

3 - включает две разновидности, которые различаются по цвету. Поры заполнены минералом типа шиффелинита ($\text{Pb}(\text{Te,S})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$);

4 - горчичного золота, поры которого выполнены эммонситом ($\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);

5 - Те-обогащенное горчичное золото. Содержит от 13 до 18 вес.% Те. Предполагается что поры заполнены теллуритами и теллуратами. Содержит от до 10% кислорода , если поры выполнены теллуритом, и до 13,52% кислорода в случае выполнения пор теллуратом;

6 - очень редкое горчичное золото, с высоким содержанием Pb;

7 - золото гетерогенное, встречается в виде небольших включений в породе, в окружении каймы Fe-Te-Pb;

8 - редкое, необычное золото с высокой концентрацией Ag, возможно заимствованное из первичного теллурида. Поры выполнены смесью гетита (FeOOH), эцтлита (Pb₂Fe₆(TeO₃)₃(TeO₆)(OH)₁₀*8H₂O) или новым соединением с формулой PbFe₁₀[(Te,S)O₄]4O₁₆*10H₂O.

Таблица 1. Химический состав горчичного золота месторождения Донгпинг (Китай)

Тип	Название	Элементы								Σ	Формула
		Au	Ag	Cu	Fe	Mn	Pb	Te	S		
I	Чистое	91,59	0,83	0,03	0,89	0,01	0,2	0,35	0,28	94,17	
II	Железистое	77,94	0,94	0,1	11,52	0,38	2,55	0,01	0,00	93,34	Au ₂ (FeOOH) _{3,65}
III	Pb-Te	46,79	0,21	-	0,11	-	26,1	9,56	-	82,77	
IV	Te-Fe	51,45	1,03	-	6,61	0,16	2,60	26,79	0,0	88,64	
V	Te	58,46	1,13	-	0,0	0,16	0,3	18,85	-	78,48	Au _{0,83} Te _{1,17} O _{2,33} /Au _{0,95} Te _{1,05} O _{3,15}
VI	Pb-Mn-Te	52,53	0,50	-	0,0	7,2	13,98	4,77	0,0	78,79	Au _{47,35} Ag _{0,68} Pb _{14,9} Mn ₈ Te _{28,62}
VII	Fe-Te	67,92	1,37	-	9,9	1,4	5,37	-	-	85,96	Fe ₆ Pb ₂ (TeO ₃) ₃ (TeO ₆) ₃ (OH) ₁₀ × 8H ₂ O
VIII	Ag-содержащее Fe-Te	90,05	7,28	-	1,04	1,03	0,44	-	-	99,84	Pb _{0,97} Fe _{10,04} Cu _{0,08} (Te _{3,24} S _{0,76}) _{Σ4} O _{32,1} × 10,07H ₂ O

Примечание: таблица составлена по данным [5].

Главным результатом работы Juiling Li и др. является получение данных о том, что поры горчичного золота могут быть как пустыми, так и заполненными различными химическими соединениями и минералами.

Применение современных технологий локального физико-химического анализа позволило авторам изучить химический состав горчичного золота (табл. 1) для каждого типа [4-6].

В России горчичное золото было впервые диагностировано на Куранахском месторождении. Это один из объектов Куранахского рудного поля, расположенного в 500 км к югу от Якутска (рис. 3).

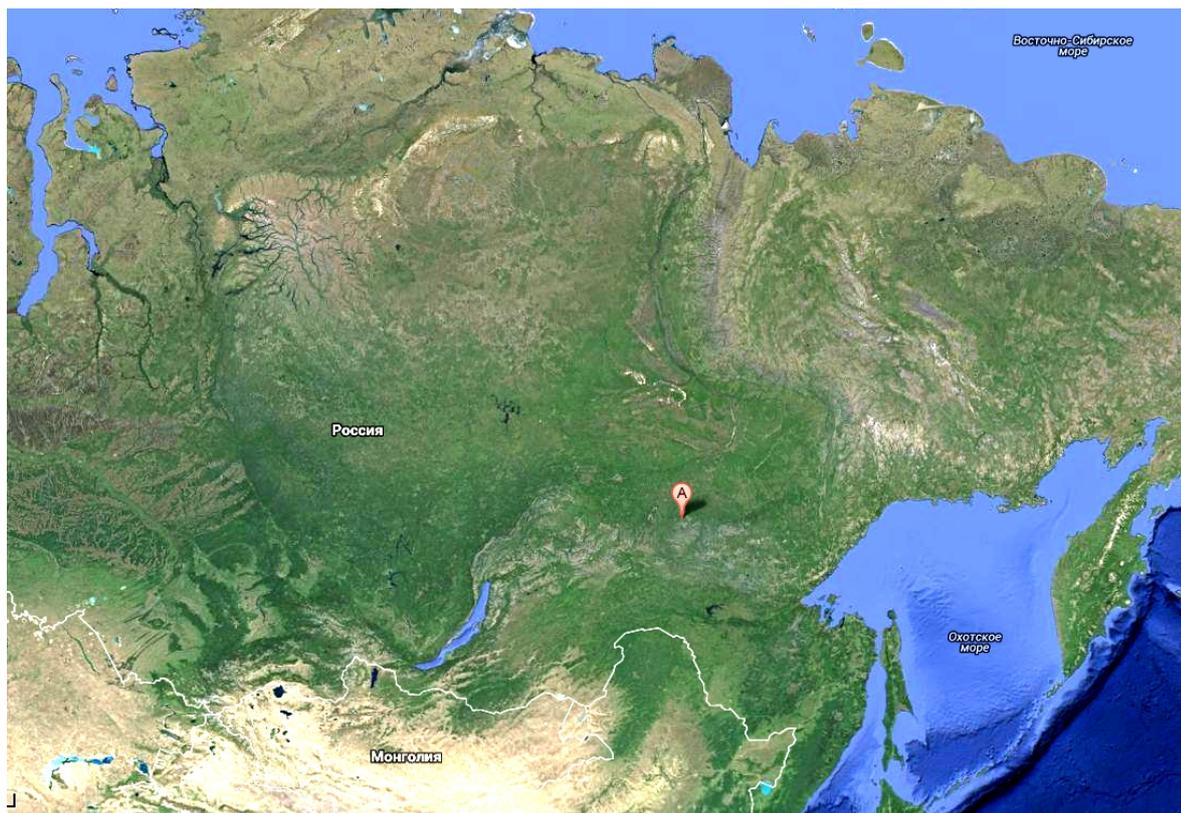


Рис. 3. Расположение Куранахского рудного поля.

Вторичные руды этого месторождения образовались предположительно с неогена посредством интенсивного преобразования первичных руд. Для золота Куранахского месторождения характерно его сростания с вторичным минералом теллура – куранхитом ($PbMn^{4+}Te^{6+}O_6$) [1]. По химическому составу золото гетерогенное, наблюдается обогащение некоторых участков Hg.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ КАМЧАТСКОГО КРАЯ

Объектами исследований стали Агинское, Асачинское и Озерновское месторождения - наиболее изученные рудные объекты Камчатки, на которых было установлено горчичное золото.

Озерновское рудное поле расположено в Карагинском районе на территории Корякского автономного округа Камчатского края, в 145 км от г. Ключи и 600 км от г. Петропавловск-Камчатский, занимает площадь около 100 км². Горчичное золото Озерновского месторождения присутствует в теллуридной массе в ассоциации с голдфилдитом ($\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$) и калаверитом.

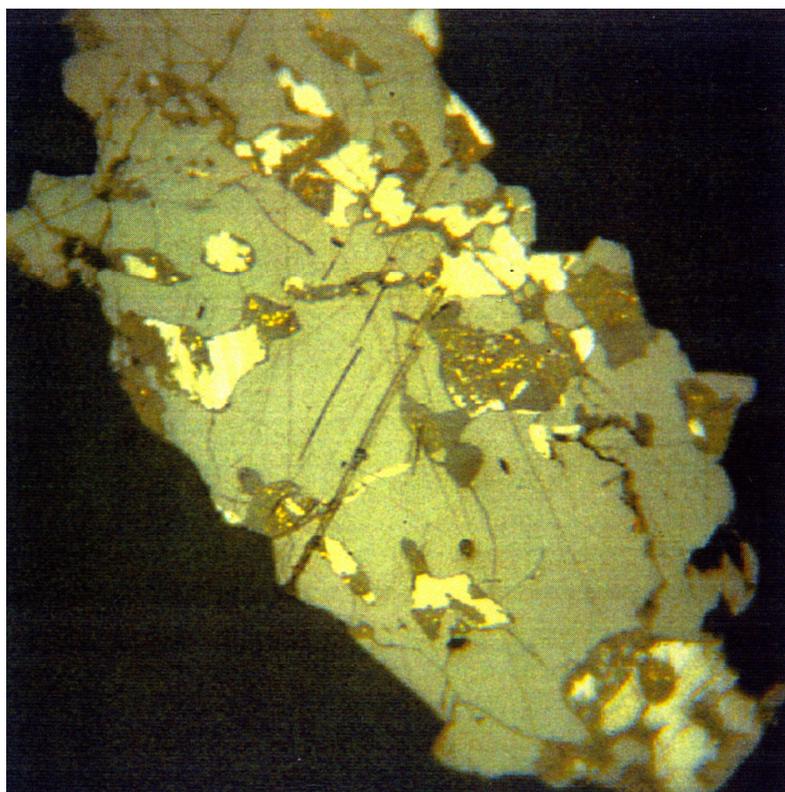


Рис. 4. Формы выделения горчичного золота в рудах Озерновского месторождения [1].

Наиболее изученным рудным объектом Камчатки является Агинское месторождение [3]. На нем выявлены два типа руд - окисленные и неокисленные. Наибольшее распространение имеют окисленные руды. Они находятся в рудном теле Агинское, которое обрабатывалось открытым карьерным способом. Но на верхних горизонтах месторождения встречаются

сравнительно свежие разновидности руд. Макроскопически горчичное золото в рудах выделяется за счет своего особого цвета близкого к кирпичному с ржавым оттенком. Если оно находится в ассоциации с различными теллуратами или теллуридами, то цвет горчичного золота изменяется от бледно-зеленого до практически черного.

Среди форм выделения горчичного золота Агинского месторождения установлено несколько разновидностей: - горчичное золото, которое формирует каймы вокруг частично или полностью разрушенных минералов; - горчичное золото, накапливающееся на продуктах распада калаверита; - горчичное золото, которое присутствует в виде микропрожилков-мирмекитов в массе разрушенных минералов (рис.5).

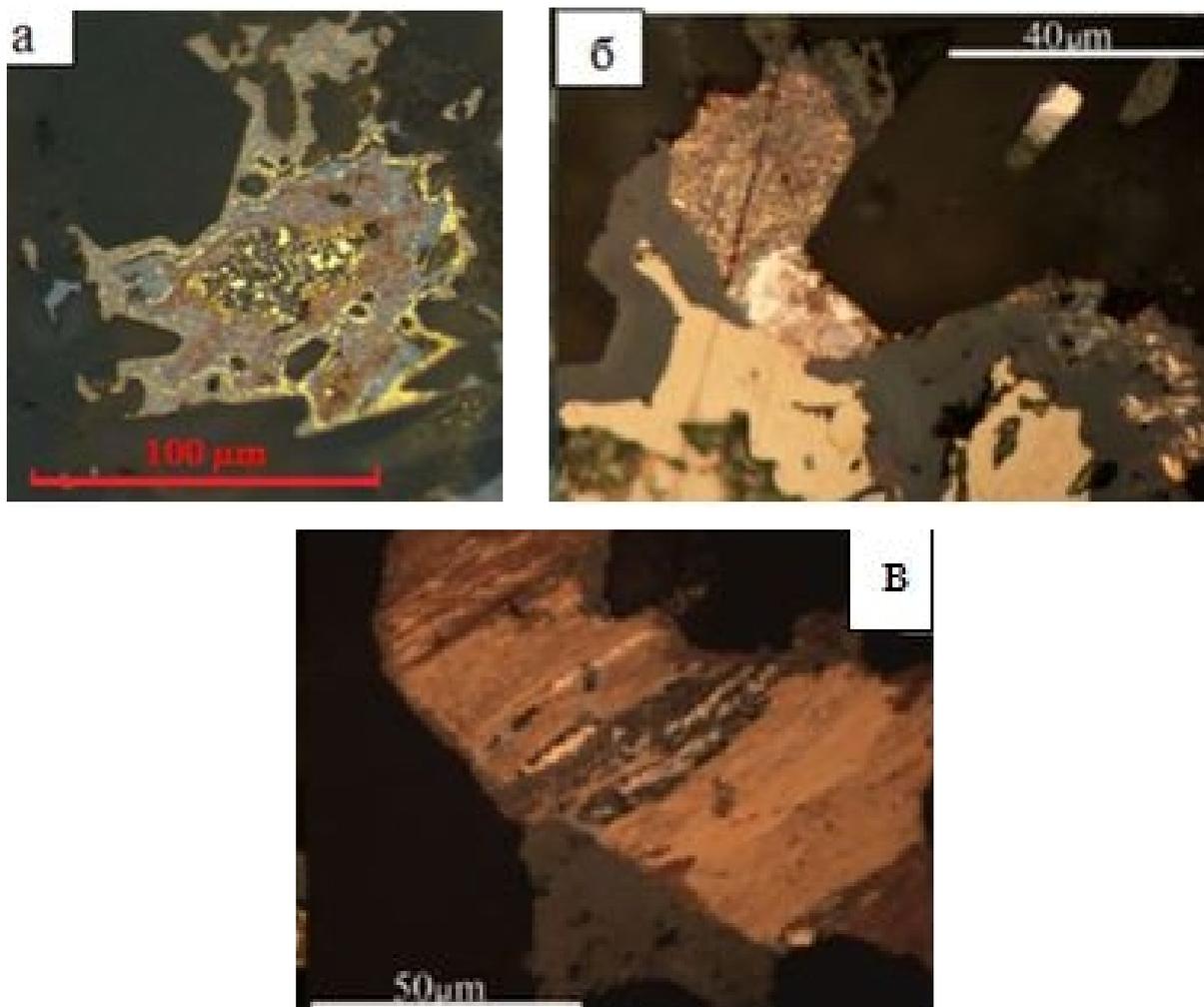


Рис. 5. А - каймы горчичного золота вокруг частично разрушенного минерала, б - горчичное золото, образовавшееся на продуктах распада калаверита; в- прожилковые образования горчичного золота.

Изучение структур поверхности горчичного золота Агинского месторождения выявило, что они сходны со структурами, полученными при проведении экспериментов на природном калаверите месторождения Калгари (Австралия).

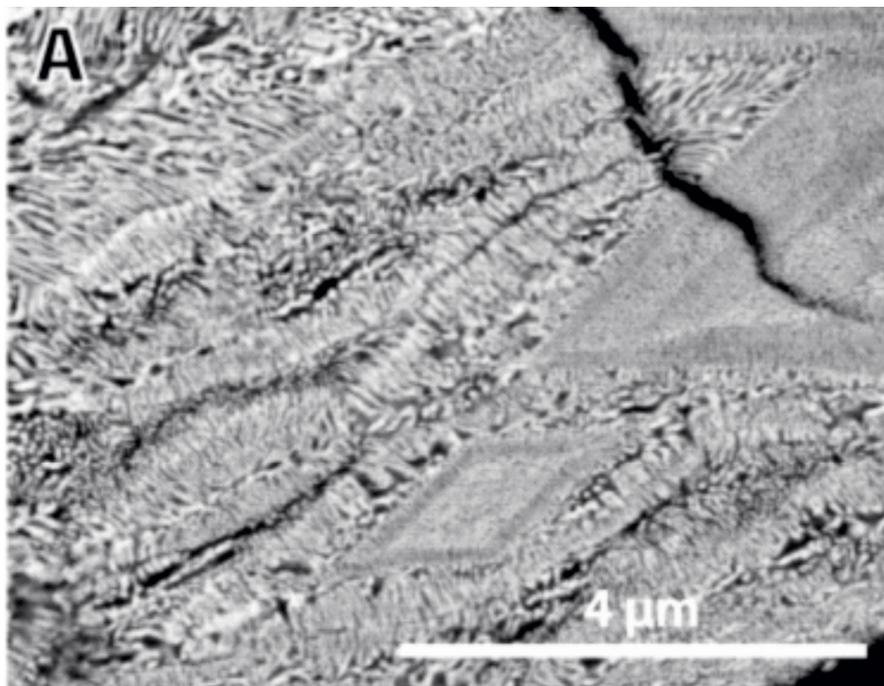


Рис. 6. Структуры поверхности горчичного золота Агинского месторождения. Фото В.М. Округина.

Горчичное золото Агинского месторождения образует волокна расположенные перпендикулярно к первичной поверхности калаверита и напоминает структуры полученные при экспентах (рис. 6).

ВЫВОДЫ

1. горчичное золото образуется при распаде Au-Ag теллуридов;
2. горчичное золото отличается исключительно мелкими размерами (до 1 микрона и менее), пористой микроструктурой и высокими содержаниями Au в своем составе (высокопробное вторичное золото);

3. новообразования горчичного золота имеют формы удлиненных волокон, располагающихся перпендикулярно поверхности первичного калаверита;
4. установлено не менее 8 разновидностей горчичного золота (на примере месторождения Донгпинг, Китай). Основные различия заключаются в составе минералов и соединений заполняющих поры и концентрациях серебра;
5. горчичное золото в рудах таких месторождений Камчатского Края как Озерновское, Асачинское и Агинское;
6. в рудах Агинского месторождения горчичное золото осаждается в виде наночастиц на поверхности разрушенных теллуридов, в каймах окисления халькопирита и наблюдается в виде тонких прожилков золота в гидрооксидах железа.

Авторы выражают благодарность руководству ЗАО «Камголд» за возможности неоднократного посещения Агинского месторождения, получение каменного материала для проведения лабораторных исследований, научному руководителю В.М. Округину за постановку научной задачи, постоянное внимание и помощь в ее решении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаева Л.А., Гаврилов А.М., Некрасова А.Н. и др. // Атлас самородного золота рудных и россыпных месторождений России. Под редакцией Кривцова А.И. - М.: ЦНИГРИ. 2003.-184с.
2. Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений // М.: Наука, 1991. – 302с.
3. Andreeva E.D., Hiroharu Matsueda, Okrugin V.M. et al. (2013) Au-Ag-Te Mineralization of Low-sulfidation epithermal Aginskoe deposit, Central Kamchatka, Russia: Resource Geology Vol. 63, No. 4: 337-349
4. Jing Zhao, Joel Brugger, Pascal V. Gunders et al. (2009) Mechanism and kinetics of a mineral transformation under hydrothermal conditions: Calaverite to metallic gold // American Mineralogist, Volume 94, pages 1541–1555
5. Juiling Li, Emil Makovicky (2001) New studies on mustard gold from the Dongping Mines, Hebei Province, China: The tellurian, plumbian, manganian and mixed varieties, Stuttgart, 269- 297
6. Petersen S.O., Makovicky E., Juiling L., Rose-Hansen J. (1999) Mustard gold from the Dongping Au-Te deposit, Hebei province, People's republic of China // N. Jb. Miner.Mh. 1999: 337-357; Stuttgart

MUSTARD GOLD: CHARACTERISTIC, TYPES
AND CHEMICAL COMPOSITION

Kudaeva Sh.S., Andreeva E.D.

Mustard gold is quite a rare mineral zone of hypergenesis Au-Ag deposits mainly epithermal genesis. It is formed during the oxidation and decomposition Au-containing tellurides. Mustard gold differs by small dimensions of the discharge, porous microstructure and complex chemical composition. In ores mustard gold is closely associated with tellurides and presents microporous fine aggregates yellowish-brown color. Micropores mustard gold can be empty, so, and made various chemical compounds Te, Fe, Pb, Mn, minerals such as emmonsia ($\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and various oxides (TeO_2 , TeO_3 , FeOOH and others). Mustard gold found on Au-Ag-Te deposits, which are characterized by the development zone of hypergenesis (Montezuma Mexico, Gold Mine Australia, Dongping China). In Kamchatka, mustard gold found in ores of Aginskoe, Asachinskoe and Ozernovskoe goldmines deposits.

Keywords: mustard gold, calaverite, supergene zone, Aginskoe deposit