

Морфология и характер локализации наноразмерного золота в сульфидах золото-сульфидного месторождения в черносланцевых толщах Северного Верхоянья в Якутии

УДК 553.411:548.3

С. Г. Москвитин, старший научный сотрудник¹, канд. геол.-минер. наук**Л. В. Москвитина**, старший научный сотрудник¹, канд. физ.-техн. наук, эл. почта: Horo48@yandex.ru**В. И. Попов**, старший научный сотрудник², канд. физ.-мат. наук¹Институт физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова ФИЦ ЯНЦ СО РАН, Якутск, Россия.²Институт космофизических исследований и аэронавтики им. Ю. Г. Шафера ФИЦ ЯНЦ СО РАН, Якутск, Россия.

Исследованное месторождение в Северном Верхоянье (Якутия) является одним из крупных золоторудных месторождений России и по условиям образования, геологическим, минералого-геохимическим параметрам относится к золотосульфидному типу с тонкодисперсным золотом в углеродистых сланцах. Промышленная золотоносность руд связана с прожилково-вкрапленной минерализацией, представленной тонкозернистой вкрапленностью золотоносного пирита и арсенопирита в окварцованных алевролитах. В целях разработки и усовершенствования новых технологий извлечения тонкодисперсного золота изучали форму нахождения и химическое состояние золота в минералах-концентраторах.

Для решения этой задачи применено комплексное химическое и ионно-плазменное травление сульфидной матрицы в среде кислорода и аргона. В результате химического травления на поверхности сульфидов образуются рыхлые соли хлористого железа и другие неустойчивые соединения, которые частично удаляются ультразвуковой очисткой. Очистка от основной части продуктов химической реакции происходит при ионно-плазменном травлении в среде кислорода и аргона. Повторными циклами ионно-плазменного травления удаляются тонкие слои сульфидной матрицы. Установлено, что в драгоценных металлах с их высокой электропроводностью ионизация, вызванная облучением заряженными частицами, очень быстро нейтрализуется, и этот процесс не приводит к каким-либо заметным изменениям их электрофизических свойств, обеспечивая селективное вытравливание сульфидной матрицы.

Методами сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии проведено исследование морфологии и локализации тонкодисперсного золота в сульфидах. Установлено, что включения наноразмерного золота распределены во всем объеме вмещающих сульфидов в самородном виде.

Выявлено, что деформационные процессы в кристаллах пирита и арсенопирита способствовали укрупнению золотин. Установлено, что в арсенопиритах ранней стадии золото находится в виде наноразмерных эмульсионных включений.

Ключевые слова: сульфиды, нанозолото, дислокации, химическое травление, ионно-плазменное травление, сканирующая туннельная микроскопия, рентгеноспектральный анализ.

DOI: 10.17580/tsm.2023.03.02

Введение

В начале 1970-х гг. в юго-восточной части Куларского поднятия Арктической зоны Якутии в углеродистых сланцах было разведано небольшое жильное месторождение с невысоким содержанием золота и сурьмы. На основании результатов разведочных работ оно было оценено как бесперспективное.

Развернутые в начале 1980-х гг. Янской геологоразведочной экспедицией ПГО «Якутскгеология» разведочные работы по переоценке месторождения привели к открытию протяженных золотосульфидных рудных тел с тонкодисперсным золотом, концентрирующимся в сульфидах: пирите и арсенопирите. Выявленные рудные тела по масштабам намного превышают ранее разведанные кварц-золото-антимонитовые тела.

Основным морфологическим типом Кючуского золото-сульфидного месторождения является сульфидная

прожилково-вкрапленная минерализация, представленная тонкозернистой вкрапленностью пирита и арсенопирита в окварцованных алевролитах. С ней связана промышленная золотоносность руд. Золото преимущественно сосредоточено в тонкозернистом призматическом арсенопирите, в пирите его содержание на порядок ниже. В арсенопиритах в зависимости от морфологии содержание золота варьирует от 65,1 до 440 г/т, в среднем составляет 215,19 г/т, а в тонкозернистых пиритах — от 23,0 до 73,0 г/т, в среднем — 40,79 г/т [1]. Обогащители относят руды этого месторождения к типу технологически упорных, что обусловлено присутствием в них мышьяка, органического углерода, ртути и субмикроскопической вкрапленностью золота в сульфидах и сульфоарсенидах железа, которые, в свою очередь, тонко диспергированы во вмещающих породах [2]. Существуют разные мнения о форме нахождения золота в этих минералах: в микродефектах кристаллической

решетки или изоморфно в структуре сульфидов, в виде примеси, соосаждающейся с арсенопиритом, микровыделения на поверхности граней кристаллов [3].

Для разработки технологии обогащения золото-содержащих сульфидных руд необходима полная информация о характере локализации частиц золотин в структуре минерала-концентратора, размерах золотин, о структурных морфологических параметрах, а также дефектности структуры вмещающих минералов.

Целью работы является исследование формы нахождения и морфологии золота в сульфидах путем послойного препарирования вмещающих сульфидов химическим и ионно-плазменным травлением с последующим изучением методами сканирующей туннельной, атомно-силовой микроскопии и рентгеноспектральным анализом.

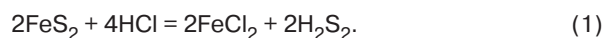
Материалы и методы исследований

Для исследования отобранные зерна пирита и арсенопирита размером менее 0,25 мм запечатывали в эпоксидные шашки. Также были изготовлены полированные шлифы из кварц-сульфидных и золото-сульфидных руд. Для вскрытия включений золота сульфиды в шашках протравливали в течение 8 ч в соляной кислоте (30 %). Для более глубоко препарирования сульфидов полированные шлифы подвергали двухступенчатому травлению: 4 ч в царской водке; ионно-плазменное травление (ИПТ) на установке Этна 100 ПТ. Технические условия указанного процесса: источник плазмы высокой частоты, ток мощностью 250 Вт, ускоряющее напряжение $U_C = 200$ В, образованная автономной подачей кислорода и аргона плазма с расходом $60 \text{ см}^3/\text{мин}$, вакуум — 0,2 Па, время травления 3 мин. Препараты после травления промывали в ультразвуковой (УЗ) мойке в течение 5 мин. Всего исследовано в эпоксидных шашках 60 зерен, в полированных шлифах — 40 зерен золотосодержащих минералов.

Обработанные химическим и ионно-плазменным травлением образцы исследовали на туннельном микроскопе NT-MDT Integra Spectra 2011. Условия съемок: длина волны 532 нм, рассматриваемый диапазон $150\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$. Для исследования структур препарированных сульфидов применяли атомно-силовую микроскопию. Размеры включений благородных металлов измеряли по 2D-изображениям, формы включений и структурные постройки сульфидной матрицы исследовали по 3D-изображениям. Для определения фазового состава применяли рамановскую спектроскопию. Данные сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) обрабатывали в программе Nova. Химический состав фаз исследовали рентгеноспектральным анализом на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6480 LV Scanning Electron Microscope (РЭМ).

Результаты исследований и их обсуждение

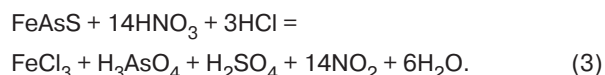
Химическое травление пирита в соляной кислоте (30 %) происходит по реакции:



Неустойчивый персульфан (H_2S_2) при УЗ-обработке распадается

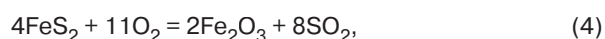


Арсенопирит разлагали царской водкой (смесь азотной и соляной кислот):



Технологию ионно-плазменного травления применяют в радиоэлектронике для изготовления масок фоторезистов. Реактивное ионное плазменное травление или РИПТ (Reactive Ion Etching или RIE) является разновидностью сухого травления, в которой существенной составляющей процесса является ионная бомбардировка поверхности материала, который находится в плазме. При проведении РИПТ обрабатываемые образцы находятся в контакте с плазмой, их размещают на электроде, подключенном к источнику напряжения высокой частоты. Удаление материала происходит как за счет физического распыления ускоренными ионами химически активных газов, так и в результате химических реакций между свободными атомами и радикалами в плазме, а также поверхностными атомами обрабатываемой пробы [4, 5]. При проведении РИПТ физическое распыление активирует поверхность образца, повышая скорость химических реакций, которые, в свою очередь, ослабляют химические связи поверхностных атомов, увеличивая тем самым скорость физического распыления [6–8].

Внедрение заряженных частиц в твердое тело вызывает ионизацию атомов решетки и возбуждение их электронных оболочек. В драгоценных металлах с их высокой электропроводностью ионизация, вызванная облучением заряженными частицами, очень быстро нейтрализуется электронами проводимости, и этот процесс не приводит к каким-либо заметным изменениям их физических свойств [9]. В этом заключается сущность селективного травления сульфидной матрицы и высвобождения частичек наноразмерного золота. В рассматриваемом случае кислород как наиболее сильный окислитель вступает в реакцию с ионами сульфидов. Нейтральный газ аргон, бомбардируя поверхность сульфидов, распыляет продукты окисления, которые вместе с летучими соединениями откачивают вакуумным насосом. Пирит и арсенопирит при РИПТ окисляются кислородом по следующим реакциям:



Точки анализа	Содержание, %			
	S	Fe	As	Au
1	49,25	45,36	1,95	0,59
2	48,89	43,84	3,68	0,00
3	52,02	41,18	2,53	0,00
4	49,54	43,74	2,49	0,00
Макс.	52,02	45,36	3,68	0,59
Мин.	48,89	41,18	1,95	–

Точки анализа	Содержание, %			
	S	Fe	As	Au
1	52,23	40,58	1,56	0,42
2	49,55	40,90	2,94	0,00
3	48,39	45,39	3,11	0,00
4	51,85	43,00	3,47	2,83
Макс.	52,23	45,39	3,47	2,83
Мин.	48,39	40,58	1,56	0,42

После травления соляной кислотой и последующего РИПТ в кристалле пирита № 25 рентгеноспектральным анализом зафиксировано наличие золота (табл. 1).

При исследовании полированного шлифа минералов с наноразмерными включениями на рентгеноспектральном микроскопе даже для очень тонкого электронного пучка вследствие углового рассеяния и диффузии электронов область возбуждения значительно больше диаметра зонда. Надежный количественный анализ включения можно провести при его размере, в три–пять раз превышающем диаметр зонда [10]. Вскрытие сульфидной матрицы обнажает истинные размеры золотин, а также, по всей вероятности, снижает интенсивность возбуждаемых сигналов матрицы, что дает возможность определить содержание золота.

При изучении пиритов после травления сульфидной матрицы на туннельном микроскопе наблюдали единичные включения золота (рис. 1). Внутренняя структура рассматриваемого минерала идентична параллельной штриховке на гранях кристалла. Параллельные структуры пересечены косыми трещинами (см. рис. 1, а). Также грани пирита имеют мелкую блочную структуру. Включения золота выявлены в порах, образующихся в пересечениях. Размер включения золота в кристалле пирита № 25 составляет 15×25×30 нм.

Как показывает СТМ в атомно-силовом режиме, пириты вблизи стержневых кварцевых жил подвергнуты интенсивным деформационным процессам, которые выражаются в развитии блочности разного уровня. На границах блоков развивается пористость. В порах на разной глубине кристаллов пирита наблюдаются включения золота (рис. 2), размер крупного составляет 40×30×62 нм. Поверхность включения чистая, для оценки приблизительной твердости его царапали прикосновением кантилевера прибора. На рис. 1, а видна оставленная бороздка, показывающая, что включение является золотом, а не внедренным при шлифовке абразивом.

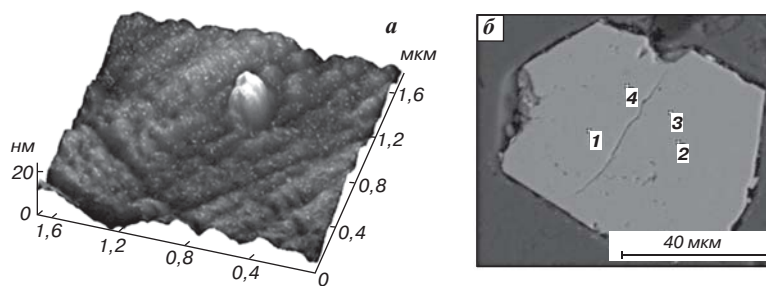


Рис. 1. Изображения включений золота в кристалле пирита (№ 25): а — в атомно-силовом режиме СТМ; б — в сканирующем режиме РЭМ

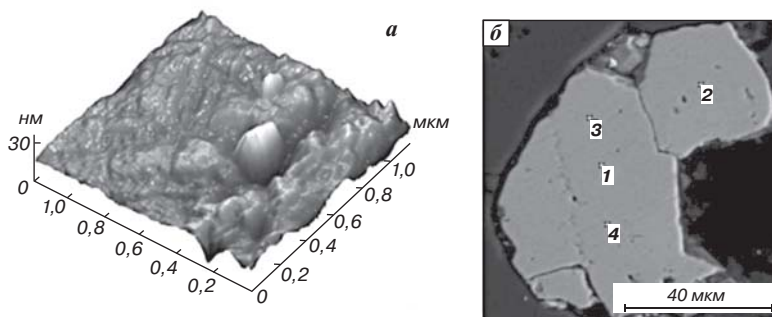


Рис. 2. Изображения включений золота в кристалле пирита (№ 22): а — в атомно-силовом режиме СТМ; б — в сканирующем режиме РЭМ

Микрорентгеноспектральным анализом в наблюдаемых точках кристалла пирита № 22 обнаружено содержание золота от 0,42 до 2,83 % (табл. 2).

Микрорентгеноспектральный анализ показывает неравномерное распределение мышьяка в пределах кристалла пирита. Максимальное содержание золота фиксировали в части пирита с высокой долей мышьяка, что соответствует ранее полученным данным [11]. Вхождение мышьяка в структуру пирита указывает на наличие гидротермальных процессов [12]. Известно, что фазовая неоднородность кристаллов приводит к развитию гетерофазных напряжений. В результате возникает автодеформация скольжением в условиях роста кристаллов. Развитие пластической деформации сопровождается образованием субструктур разных масштабов — от единичных дислокаций до микроблоков [13]. По границам микроблоков возникают нанопоры, в которых осаждалось золото.

В изученных шлифах различаются три морфологические разновидности арсенопирита: зернистый вблизи стержневых кварцевых жил; пластинчатый ромбический; призматический. Причем крайние два отобраны из глинистых сланцев. Так называемый зернистый арсенопирит — это передробленные

и распавшиеся на отдельные блоки скопления кристаллов, их первоначальную морфологию трудно восстановить (рис. 3, а).

В «зернистом» арсенопирите на всех структурных уровнях наблюдали разориентировку блоков. На границах крупных блоков в порах фиксировали включения золота размером 24×58×42; 20×58×60; 27×38×25 нм. Поверхность золотин чистая, без пленок; они повторяют формы пор и трещин сульфидной матрицы (см. рис. 3). По всей вероятности, укрупнение золотин произошло путем переноса дисперсных капель золота дислокациями в поры, которые появились при деформационном процессе.

В пробах, отобранных на удалении на 2–3 м от кварцевых жил, арсенопириты пластинчатые в виде ромбов (рис. 4, а, рис. 5, а). После травления в царской водке и РИПТ в ромбическом арсенопирите в атомно-силовом режиме СТМ наблюдаются объемные включения золота в щелях на границах слабовыраженных блоков (см. рис. 4, б). Золотины уплощенные, их размер от 5×12×45 до 3×6×30 нм и меньше. Включения размещаются на разной глубине относительно поверхности сульфидной матрицы, что указывает на их распределение во всем объеме кристалла.

Рассмотрены скопления призматических и ромбических арсенопиритов в черносланцевой породе, расположенной в удалении на 3 м от стержневых кварцевых жил. На рис. 5 представлены результаты, полученные в сканирующем режиме рентгеноспектрального анализатора и в атомно-силовом режиме туннельного микроскопа.

В кристаллах ромбического арсенопирита после травления в царской водке и РИПТ обнаружили обломки первичного игольчатого арсенопирита с эмульсионными включениями золота (см. рис. 5, б). Обломки раннего арсенопирита послужили затравками для роста его ромбической разновидности. Также в ромбических арсенопиритах наблюдали включения золота, наиболее крупное — 10×30×47 нм. Золотины размещены в узких щелях между блоками роста.

В табл. 3 представлены составы арсенопиритов ромбической и призматической морфологии. Включения в призматических арсенопиритах, судя по составу, близки к электруму, и только в оболочках

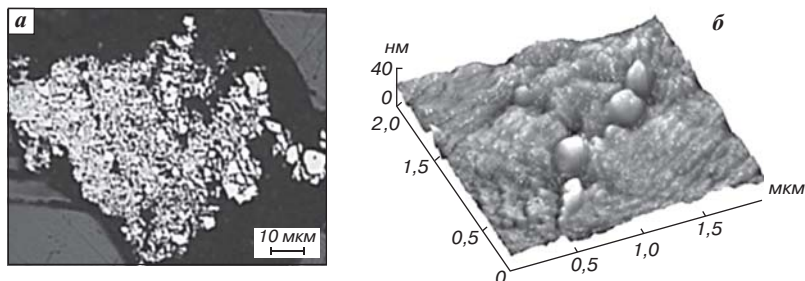


Рис. 3. Изображения зернистого арсенопирита: а — в оптическом режиме СТМ; б — в атомно-силовом режиме СТМ

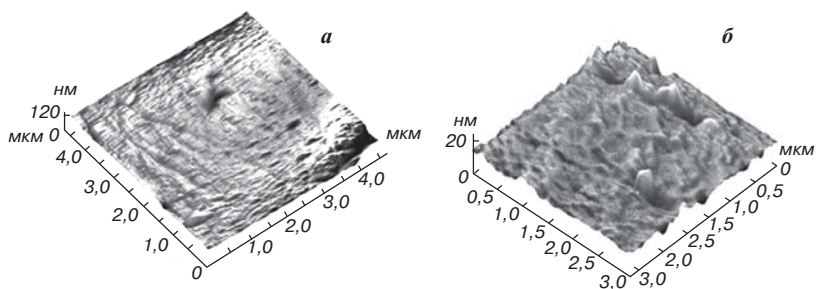


Рис. 4. 3D-изображения включений золота в ромбическом арсенопирите: а — до травления; б — после травления в царской водке и РИПТ

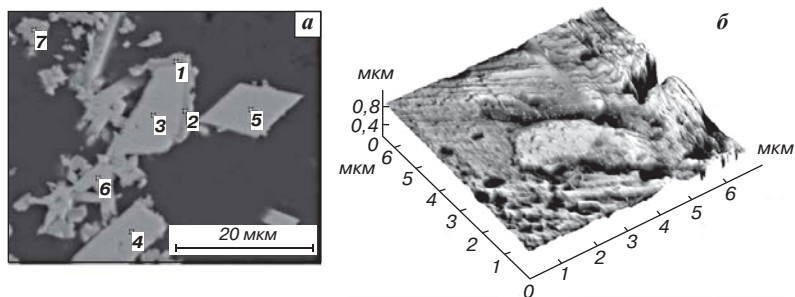


Рис. 5. Изображения ромбических и призматических кристаллов арсенопирита: а — в РЭМ; б — СТМ

Таблица 3 Результаты рентгеноспектрального анализа ромбических и призматических арсенопиритов, %								
Точки анализа	Содержание, %							
	O	Si	S	Ti	Fe	As	Ag	Au
1	0,00	0,00	33,16	0,00	38,48	27,09	0,00	2,11
2	11,00	4,91	31,81	0,00	37,37	22,45	0,00	2,00
3	0,00	0,00	23,59	0,00	33,47	41,96	0,56	2,42
4	0,00	0,00	24,16	0,00	32,05	39,60	0,63	2,35
5	0,00	0,00	23,99	0,00	31,82	41,72	0,00	0,79
6	0,00	0,00	22,61	0,00	28,62	42,39	0,36	2,73
7	0,00	3,03	29,21	2,47	33,86	26,61	1,23	0,00
Макс.	11,00	4,91	33,16	2,47	38,48	42,39	1,23	2,73
Мин.	11,00	3,03	22,61	2,47	28,62	22,45	0,00	0,79

Таблица 4
Рациональный анализ технологической пробы 1 (Иргиредмед, Никонов А. Д., Басина В. А., Дубинина Н. А., 1987 г.)

Форма нахождения и характер связи золота и серебра с сопутствующими компонентами	Содержание и распределение металлов в руде			
	Золото		Серебро	
	г/т	%	г/т	%
Свободные зерна металла с чистой поверхностью	0,1	1,0	Следы	–
Сростки металла с рудными и породообразующими минералами	0,8	7,6	0,2	22,2
Металл, связанный с антимонитом	0,4	3,8	0,1	11,1
Металл, связанный с оксидами	0,2	1,9	Следы	–
Металл, ассоциированный с пиритом и арсенопиритом	7,6	72,4	0,3	33,3
Металл, ассоциированный с кварцем, алюмосиликатами и другими нерастворимыми в кислотах минералами	1,4	13,3	0,3	33,3
Исходный металл	10,4	100,0	0,9	100,0

зафиксировано присутствие высокопробного золота. В ромбическом арсенопирите наблюдали включение золота без серебра.

В ранних призматических арсенопиритах золото рассеяно в виде мелких эмульсий. При отсутствии деформации оно не укрупняется. Судя по форме, можно предположить, что золото имеет коллоидное происхождение. Максимальное его содержание зафиксировано в игольчатом арсенопирите. Эмульсионные включения близко расположены друг к другу, и рентгеноспектральный зонд в точке анализа б, вероятно, фиксирует суммарное содержание золота (см. табл. 3).

Согласно двумерному изображению, размеры ромбических арсенопиритов составляют $18 \times 8 - 20 \times 10$ мкм, призматических — варьирует от 15×5 до 20×5 мкм.

Размеры включений благородных металлов (БМ) в сульфидах месторождения варьируют от 5 до 70 нм. Вкрапления золота намного мельче, чем в известных золото-сульфидных месторождениях в черносланцевых толщах [14].

Анализ включений в сульфидах показал самородный состав БМ. Экспериментальными исследованиями было установлено, что в системах, богатых серой, когда $S:Fe = 2$, кристаллизуются $Au - Ag$ -сульфиды, $Au - Ag$ -сплавы. В системах при $S:Fe < 1$ кристаллизуются только $Au - Ag$ -сплавы [15]. В рассматриваемом случае в пиритах $S:Fe = 1,16$, в арсенопиритах — 0,79. С низким содержанием серы в сульфидах связан самородный состав БМ.

По данным работы [16], золото в черных сланцах месторождения Сухой Лог находится в самородной форме, в виде металлических твердых растворов и интерметаллидов (кюстелит, электрум).

В рудах карлинского типа месторождений Невады (США) с высоким содержанием золота, используя просвечивающую электронную микроскопию совместно со сканирующей электронной, удалось получить изображение с последующей идентификацией наночастиц золота в мышьяковистом пирите и установить самородный состав золота [17, 18].

Многими исследователями выдвинуто предположение, что под действием температурных воздействий и динамометаморфизма частицы золота переносятся дислокациями на границы блочных структур, где они укрупняются [3]. Известно, что уменьшение размера частиц до наноуровня может определить фазовую неустойчивость из-за увеличения поверхностной энергии [17]. В работе [19] экспериментально показан процесс твердофазного переноса наноразмерного золота в пирите при температурах выше $480^\circ C$.

В рассматриваемом случае, видимо, гидротермальный нагрев окolorудной зоны сопровождался деформационным процессом. Термическая активация лежит в основе высокотемпературного зернограничного скольжения при деформации поликристаллов [20, 21]. Вероятно, по такому механизму происходил распад кристаллов арсенопирита на макроуровне.

На исследованном месторождении по характеру взаимоотношений золота с рудными компонентами отмечают 6 видов золота. В табл. 4 приведены процентные соотношения видов золота. Преимущественное распространение имеет золото, вкрапленное в пирит и арсенопирит (72,4 %)*.

По классификации В. В. Лодейщикова золото в сульфидах рассматриваемого месторождения относится к тонковкрапленной категории [22].

Сульфиды месторождения Кючус обладают разными физическими и прочностными свойствами. Зернистый арсенопирит (см. рис. 3) с усредненными размерами $60 - 70$ мкм содержит укрупненное золото округлой формы диаметром $50 - 60$ нм. В результате литологических процессов он состоит из блоков, легко распадающихся в лабораторной щековой дробилке. Такой арсенопирит можно выделить после дробления до 70 мкм. При этой крупности гравитационными методами также можно извлечь золотосодержащий

*Никонов А. Д., Басина В. А., Дубинин Н. А. Исследование на обогатимость руд месторождения Кючус в целях выдачи данных для обоснования детальной разведки заключительный: Отчет о научно-исследовательской работе. — Иркутск : ЦНИГРИ, 1987.

пирит таких же размеров. При дальнейшем дроблении до 20 мкм можно выделить ромбический, призматический и игольчатый арсенопириты. В ромбическом и крупнопризматическом арсенопиритах золото от $5 \times 12 \times 45$ до $3 \times 6 \times 30$ нм и меньше. Поскольку в выделенных сульфидах включения золота разных размеров и форм, дальнейшее обогащение рекомендуют проводить в автоклавах с применением разных физико-химических процессов [23]. Упорным при флотации может оказаться игольчатый арсенопирит с эмульсионными включениями золота размером от 3 до 5 нм.

Метод анализа, представленный в данной работе, может быть использован для выделения типов руд и корректировки технологии обогащения золотосодержащих руд месторождений подобного типа.

Выводы

1. В арсенопиритах и пиритах нанозолото находится в самородном виде и локализуется в порах на границах блочной структуры. Нанопоры образуются как во время роста сульфидного кристалла, так и при

деформационных процессах под действием внешних напряжений.

2. Установлено, что блочность кристаллов сульфидов наблюдается на разных структурных уровнях. В зависимости от расположения по отношению к поздним стержневым кварцевым жилам с золото-кварц-сульфидной минерализацией интенсивность деформационных изменений варьирует от более сильного к слабому. Способность структуры сульфидов к деформационным процессам может быть основанием применения ударных и других высокоэнергетических методов для дезинтеграции руд, а также для извлечения золота.

3. Укрупнение включений золота связано с интенсивностью литологических процессов. Предполагается, что его перенос осуществляется термическими вакансиями.

4. Послойное вскрытие сульфидов показало распределение золота во всем объеме кристаллов.

5. В раннем игольчатом арсенопирите золото находится в виде мелких эмульсий размером от 3 до 5 нм. Возможно, золото имеет коллоидное происхождение.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Москвитин С. Г.** Золотое оруденение месторождения Кючюс (Куларский район, Якутия). Российская Арктика: Геологическая история, минерагения, геоэкология. — СПб., ВНИИОкеангеология, 2002. С. 514–524.
2. **Курков А. В., Соложенкин П. И., Щербакова С. Н.** Комплексная переработка золотосурьмяных руд месторождения Кючюс, Республика Саха (Якутия) // Цветные металлы. 2013. № 4. С. 18–22.
3. **Меретуков М. А.** Золото: химия, минералогия, металлургия. — М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2008. — 528 с.
4. **Pedersen M., Huff M.** Plasma etching of deep high-aspect ratio features into fused silica // Journal of Microelectromechanical Systems. 2017. Vol. 26, No. 2. P. 448–455.
5. **Ulliac G., Calero V., Ndao A., Baida F. I.** Argon plasma inductively coupled plasma reactive ion etching study for smooth sidewall thin film lithium niobate waveguide application // Optical Materials. 2016. Vol. 53. P. 1–5.
6. **Голишников А. А., Путря М. Г.** Разработка процесса глубокого плазменного травления кремния для технологии трехмерной интеграции кристаллов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2014. № 1. С. 36–41.
7. **Осипов А. А., Александров С. Е.** и др. Разработка процесса сквозного, скоростного плазмохимического травления монокристаллического кварца в газовой смеси SF_6/O_2 // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91, № 8. С. 1101–1107.
8. **Chapellier P., Verlhac B., Lavenus P., Dulmet B.** DRIE of high Q-factor length-extensional mode quartz micro-resonator // Frequency and time forum and IEEE International frequency control symposium (EFTF/IFC), 9–13 October, Besancon, France, 2017 Joint Conference of the European. P. 218–221.
9. **Sugawara M.** Plasma etching. Fundamentals and applications. — New York: Oxford University Press Inc., 1992. P. 304–321.
10. **Кальнер В. Д., Зильберман А. Г.** Практика микроскопических исследований металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1981. — 216 с.
11. **Анисимова Г. С., Москвитин С. Г.** Аномально высокомышьяковистый пирит в рудах Au – Sb – Hg месторождения Кючюс (Якутия) // Минералогия во всем пространстве сего слова: Материалы XII Съезда Российского минералогического общества 2015. — СПб., 2015. С. 74–76.
12. **Chudnenko K. V., Palyanova G. A., Anisimova G. S., Moskvitin S. G.** Physicochemical modeling of formation of Ag – Au – Hg solid solutions: Kyuchyus deposit (Yakutia, Russia) as an example // Applied Geochemistry Geochemical Speciation Codes and Databases. 2015. Vol. 55. P. 138–151.
13. **Пунин Ю. О., Штукенберг А. Г.** Автодеформационные дефекты кристаллов. — СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2008. — 318 с.
14. **Ковалев К. Р., Калинин Ю. А., Наумов Е. А., Колесникова М. К.** и др. Золотоносность арсенопирита золото-сульфидных месторождений Восточного Казахстана // Геология и геофизика. 2011. Т. 52, № 2. С. 225–242.
15. **Пальянова Г. А., Михлин Ю. Л., Карманов Н. С., Кох К. А.** и др. Видимые и невидимые формы нахождения золота и серебра в продуктах кристаллизации расплавов в системе Fe – S – Ag – Au (экспериментальные данные) // Доклады АН. 2017. Т. 474, № 4. С. 471–476.
16. **Дистлер В. В., Юдовская М. А., Развозжаева Э. А., Мохов А. А.** и др. Новые данные по платиновой минерализации золотых руд месторождения Сухой Лог (Ленский золоторудный район, Россия) // Доклады АН. 2003. Т. 393, № 4. С. 524–527.
17. **Лолейт С. И., Меретуков М. А., Стрижко Л. С., Гурин К. К.** Современные проблемы металлургии и материаловедения благородных металлов: учеб. пособие. — М.: МИСИС, 2012. — 196 с.
18. **Wood B., Strens R.** Diffuse reflectance spectra and optical properties of some sulphides and related minerals // Mineralogical Magazine. 1979. Vol. 43. P. 509–518.
19. **Reich M., Utsunomiya S., Kesler S.** et al. Termal behavior of metal nanoparticles in geologic materials // Geology. 2006. Vol. 34. P. 1033–1036.
20. **Панин В. Е., Егорушкин В. Е., Елсукова Т. Ф.** Физическая мезомеханика зернограничного скольжения в деформируемом поликристалле // Физическая мезомеханика. 2011. Т. 14, № 6. С. 15–22.
21. **Егорушкин В. Е., Панин В. Е., Панин А. В.** Влияние многоуровневого локализованного пластического течения на

характер кривой «напряжение-деформация» // Физическая мезомеханика. 2014. Т. 17, № 2. С. 19–23.

22. **Лодейщиков В. В.** Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. — Иркутск : Иргиредмет, 1999. — 343 с.

Tsvetnye Metally. 2023. No. 3. pp. 13–19

DOI: 10.17580/tsm.2023.03.02

MORPHOLOGY AND LOCALIZATION OF NANOSCALE GOLD IN THE SULPHIDES OF THE GOLD-SULPHIDE DEPOSIT SITUATED IN THE BLACK SHALE STRATA OF THE NORTHERN VERKHROYANYE IN YAKUTIA

Information about authors

S. G. Moskvitin, Senior Researcher¹, Candidate of Geology & Mineralogy Sciences

L. V. Moskvitina, Senior Researcher¹, Candidate of Physics & Technical Sciences, e-mail: Horo48@yandex.ru

V. I. Popov, Senior Researcher², Candidate of Physics & Mathematics Sciences

¹Larionov Institute for Physical and Engineering Problems of the North at the Yakutsk Research Centre, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russia.

²Yu.G. Shafer Institute of Cosmophysical Research and Aeronomy at the Yakutsk Research Centre, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russia.

Abstract

The studied deposit situated in the Northern Verkhoyanye (Yakutia) is one of the largest gold deposits in Russia and, according to its formation conditions, as well as geological, mineralogical and geochemical parameters, it can be subsumed under the gold sulphide type, with gold finely dispersed in carbonaceous shales. Commercial gold content of ores is determined by vein-disseminated mineralization represented by gold-bearing pyrite and arsenopyrite disseminated in silicified aleurolites.

Aiming to develop and enhance new techniques for recovering fine gold, the authors looked at concentrator minerals to understand the deportment and chemical state of gold in them.

For this, a combination of chemical and ion-plasma etching processes was applied to sulphide matrix in oxygen and argon environments. As a result of chemical etching, loose iron chloride salts and other unstable compounds are formed on sulphide surface, which can partially be removed by ultrasonic cleaning. Ion-plasma etching in oxygen and argon environment helps remove most of the products of the chemical reaction, while thin layers of the sulphide matrix get removed in the course of repetitive etching cycles. It was established that due to high electrical conductivity of precious metals, ionization that occurs in them as a result of charged-particle bombardment is neutralized very quickly, and this process does not affect their electrophysical properties ensuring selective etching of the sulphide matrix.

With the help of scanning tunnel and atomic-force microscopy, the authors looked at the morphology and localization of fine-dispersed gold in sulphides. It was established that nanoscale gold inclusions are distributed throughout the entire volume of the host sulphides in native state.

The deformation processes occurring in pyrite and arsenopyrite crystals were found to have contributed to the enlargement of gold grains. The gold contained in early-stage arsenopyrites is found in the form of nano-inclusions of emulsion.

Key words: sulphides, nanoscale gold, dislocations, chemical etching, ion-plasma etching, scanning tunnel microscopy, X-ray spectral analysis.

References

- Moskvitin S. G. Gold mineralization of the Kyuchyus deposit, Kular Area, Yakutia. Russian Arctic: Geological history, minerageny, geoecology. St Petersburg : VNIIOkeangeologiya, 2002. pp. 514–524.
- Kurkov A. V., Solozhenkin P. M., Shcherbakova S. N. Integrated processing of the gold-antimony ores of Kyuchus deposit (Sakha republic (Yakutia, Russia)). *Tsvetnye Metally*. 2013. No. 4. pp. 18–22.

- Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья // Плаксинские чтения 2015) : Материалы Международного совещания. Иркутск, 21–25 сентября 2015. — Иркутск : 2015. С. 104–107.

LIM

3. Meretukov M. A. Gold: Chemistry, mineralogy, metallurgy. Moscow : “Ore and Metals” Publishing House, 2008. 528 p.

4. Pedersen M., Huff M. Plasma etching of deep high-aspect ratio features into fused silica. *Journal of Microelectromechanical Systems*. 2017. Vol. 26, No. 2. pp. 448–455.

5. Ulliac G., Calero V., Ndao A., Baida F. I. Argon plasma inductively coupled plasma reactive ion etching study for smooth sidewall thin film lithium niobate waveguide application. *Optical Materials*. 2016. Vol. 53. pp. 1–5.

6. Golishnikov A. A., Putrya M. G. Development of deep silicon plasma etching for 3D integration technology. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature*. 2014. No. 1. pp. 36–41.

7. Osipov A. A., Aleksandrov S. E. et al. Developing a process for high-speed plasma chemical through etching of single-crystal quartz in SF₆/O₂ gas mixture. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 2018. Vol. 91, No. 8. pp. 1101–1107.

8. Chapellier P., Verlhac B., Lavenus P., Dulmet B. DRIE of high Q-factor length-extensional mode quartz micro-resonator. *Frequency and Time Forum and IEEE International Frequency Control Symposium (EFTF/IFC)*, 9–13 October, Besancon, France, 2017 Joint Conference of the European. pp. 218–221.

9. Sugawara M. Plasma etching. Fundamentals and applications. New York : Oxford University Press Inc, 1992. pp. 304–321.

10. Kalner V. D., Zilberman A. G. The practice of microprobe studies of metals and alloys. Moscow : Metallurgiya, 1981. 216 p.

11. Anisimova G. S., Moskvitin S. G. Abnormally high-arsenic pyrite in the Au – Sb – Hg ores of Kyuchyus, Yakutia. Mineralogy throughout the entire space of the world. *Proceedings of the 12th Congress of the Russian Mineralogical Society 2015. St Petersburg*, 2015. pp. 74–76.

12. Chudnenko K. V., Palyanova G. A., Anisimova G. S., Moskvitin S. G. Physicochemical modeling of formation of Ag – Au – Hg solid solutions: Kyuchyus deposit (Yakutia, Russia) as an example. *Applied Geochemistry Geochemical. Speciation Codes and Databases*. 2015. Vol. 55. pp. 138–151.

13. Punin Yu. O., Shtukenberg A. G. Self-deformation defects of crystals. St Petersburg : Izdatelstvo Sankt-Peterburgskogo universiteta, 2008. 318 p.

14. Kovalev K. R., Kalinin Yu. A., Naumov E. A., Kolesnikova M. K. et al. Gold-bearing arsenopyrite found in Eastern Kazakhstan gold-sulphide deposits. *Geologiya i geofizika*. 2011. Vol. 52, No. 2. pp. 225–242.

15. Palianova G. A., Mikhlin Yu. L., Karmanov N. S., Kokh K. A. et al. Visible and invisible gold and silver present in Fe – S – Ag – Au melt crystallization products (experimental data). *Doklady Akademii nauk*. 2017. Vol. 474, No. 4. pp. 471–476.

16. Distler V. V., Yudovskaya M. A., Razvozhayeva E. A., Mokhov A. A. et al. New data on platinum mineralization of the Sukhoy Log gold ores (Lensky Gold Ore Area, Russia). *Doklady Akademii nauk*. 2003. Vol. 393, No. 4. pp. 524–527.

17. Loley S. I., Meretukov M. A., Strizhko L. S., Gurin K. K. Problems faced by today's metallurgy and materials science of noble metals: Learner's guide. Moscow : MISIS, 2012. 196 p.

18. Wood B., Strens R. Diffuse reflectance spectra and optical properties of some sulphides and related minerals. *Mineralogical Magazine*. 1979. Vol. 43. pp. 509–518.

19. Reich M., Utsunomiya S., Kesler S. et al. Thermal behavior of metal nanoparticles in geologic materials. *Geology*. 2006. Vol. 34. pp. 1033–1036.

20. Panin V. E., Egorushkin V. E., Elsukova T. F. The physical mesomechanics of grain-boundary glide in a deformed polycrystal. *Fizicheskaya mezomekhanika*. 2011. Vol. 14, No. 6. pp. 15–22.

21. Egorushkin V. E., Panin V. E., Panin A. V. Effect of multilevel localized plastic flow on the behaviour of stress-strain curve. *Fizicheskaya mezomekhanika*. 2014. Vol. 17, No. 2. pp. 19–23.

22. Lodeyshchikov V. V. The process of extracting gold and silver from refractory ores. Irkutsk : Irgiredmet, 1999. 343 p.

23. Advanced technology for comprehensive processing of complex ores (Plaksin Readings 2015). *Proceedings of International Meeting. Irkutsk, 21–25 September 2015. Irkutsk* : 2015. pp. 104–107.