

## САМОСБОРКА НАНОДИСПЕРСНЫХ ФОРМ ПЛАТИНОИДОВ КАК МЕТОД ИХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНЫХ РУД МИЛОГРАДОВСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ (ПРИМОРСКИЙ КРАЙ)

Е. В. Ненахова<sup>1</sup>, В. Г. Сахно<sup>2</sup>, Ю. Д. Калашников<sup>3</sup>, В. М. Ненахов<sup>4</sup>, А. Ю. Кузнецов<sup>5</sup>

<sup>1</sup>ООО «ЦКИГ Цитрин», г. Воронеж

<sup>2</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток

<sup>3</sup>ООО «РЗК Инжиниринг», г. Москва

<sup>4</sup>Воронежский государственный университет, инжиниринговый центр

<sup>5</sup>АО «Приморзолото», г. Москва

**Аннотация:** в статье рассмотрен пример самосборки платины из нанодисперсной формы в гравитационно обогатимую. Показано, что нанодисперсные формы часто неопределимы традиционными методами лабораторных исследований, в частности пробирным анализом. Такие нанодисперсные формы драгоценных металлов и, в частности, платины, часто оказываются за пределами возможностей современных технологических методов извлечения. Самосборка и укрупнение относятся к числу инновационных способов обогащения, которым принадлежит будущее. Эта технология базируется на «эффекте Матвиенко-Калашникова», заключающегося в появлении надбалансовых содержаний благородных металлов при супертонком измельчении руды, содержащей так называемые кластерные формы. Приводятся фактические данные о характере распределения платины в исходной руде, описываются формы «собранных» агрегатов и результаты их микрозондового изучения.

**Ключевые слова:** Милоградовское рудопроявление, платина, наноразмерные платиноиды, самосборка, «эффект Матвиенко-Калашникова»

### SELF-ASSEMBLING OF NANODISPERSED FORMS OF PLATINOIDS AS A METHOD OF THEIR EXTRACTION ON THE EXAMPLE OF GOLD-SILVER ORES OF THE MILOGRADOVSKY MINING (PRIMORSKY REGION)

**Abstract:** the paper contains the results of platinum self-assembling from nanodispersed platinoids into gravity-extraction metallic ones. It is shown that nanosized forms of noble metals, platinum in particular, are often beyond the capabilities of modern technology methods of noble metals extraction. Self-assembling is innovative way of extraction which is the way of the future. This technology based on so-called Matvienko-Kalashnikov effect, which appearing in the overbalance contents of noble metals that appear in the course of super-fine grinding of ore, containing so-called cluster forms. The actual data on the distribution of platinum in the original ore are given, the forms of the “assembled” aggregates and the results of their microprobe study are shown.

**Key words:** Milogradovskoe occurrence, platinum, nanosized platinoids, self-assembling, «Matvienko-Kalashnikov effect».

#### Введение

Кварцевый жильный тип месторождений является одним из важнейших промышленных типов для золота и серебра, при этом, в отношении платиноносности считается не перспективным. Вместе с тем, ещё в начале прошлого века установлены многочисленные примеры присутствия металлов платиновой группы (как в самородном виде, так и в виде арсенидов) в гидротермальных месторождениях по всему миру, в том числе в кварцевых золотоносных жилах [1, 2].

Милоградовское рудопроявление в последние годы активно изучалось с точки зрения его золотосеребряной минерализации, в то время, как вопросы его платиноносности не рассматривались в силу ряда причин, главным образом, в связи с общераспространенным мнением о неперспективности кварцевых жильных месторождений в отношении платиноидов. Ситуация изменилась в 2014 г, когда член-корреспондентом РАН В. Г. Сахно и Ю. А. Кузнецовым на Милоградовском проявлении в составе руд было установлено наличие самородной платины [3].

### Условия локализации и характеристика рудных тел

Прежде чем рассматривать вопросы платиноносности Милоградовского рудопоявления, остановимся на краткой его характеристике [4]. Милоградовское золотосеребряное рудопоявление расположено в пределах южной части Восточно-Сихотэ-Алинской золото-серебруродной минерагенической зоны и приурочено к Маргаритовской полигенной вулканотектонической депрессии, выполненной вулканогенно-осадочными, эффузивными и интрузивными породами верхнемелового и раннепалеогенового возраста. Рудопоявление локализовано в пределах Лимовской кальдеры, имеющей размеры  $3 \times 3,5$  км и ограниченной дугowymi разломами. Фундаментом, на котором кальдера была заложена, являются игнимбрииты и туфы приморской серии, возраст которых равен 83–85 млн лет [5]. Кальдера выполнена туфами и игнимбриитами риолитов и риодацитов сияновского и богоспольского комплексов, возраст которых по данным U–Pb изотопного датирования равен 69–70 и 57–60 млн лет соответственно [5]. Для кальдеры характерно широкое развитие дайковых тел гранитоидного состава (гранит-порфиоров, кварцевых порфиоров, граносиенит-порфиоров). Широко развиты кварцевые жилы, с золотосеребряным оруденением, пересекающие магматические породы. По данным [6] возраст рудовмещающего комплекса составляет 48–52 млн лет.

Продуктивные образования на Милоградовском рудопоявлении представлены как отдельными кварцевыми жилами, так и рудными зонами сложного строения, состоящими из серии кварцевых жил и прожилков. В настоящее время установлено 13 рудных зон и имеются высокие перспективы обнаружения новых. Кварцевые жилы ориентированы в субмеридиональном, ЗСЗ и СВ направлениях и сгруппированы в две серии. Серия зон северо-восточного направления (зоны Пустая, Сюрприз, Седловина, Западная, Секущая, Прожилковая, Карлик, Южная, Восточная) представлена субпараллельно расположенными кварцевыми жилами мощностью 0,1–4,5 м и протяженностью 600–1000 м. Падение зон крутое, на юго-восток под углами 75–90°. Рудные зоны этой серии часто сопровождаются дайками кварцевых и кварц-полевошпатовых порфиоров, трассируются линейными контрастными ореолами серебра и золота. Серия зон субмеридионального и ЗСЗ простирания (зоны Ось, Ось 2, Средняя и Западная) протяженностью 500–1000 м, мощностью 0,4–2,2 м, падением на восток под углами 80–90°. Общая протяженность серии 1,8 км, ширина 60–100 м до 200–300 м. Достоверно установленный по данным опробования рудных тел в канавах 2015 г. вертикальный размах промышленного оруденения достигает 200 м.

Главными полезными компонентами руд месторождения являются самородное золото широкого диапазона пробности, а также серебро, представленное сульфидной (акантит), хлоридной (кераргирит) и бромидной (эмболит, бромаргирит) формами [4].

### Результаты: обнаружение, определение и извлечение нанодисперсных платиноидов

В ходе полевых геологоразведочных работ 2015 г. сотрудниками научно-производственного центра ООО «ЦКИГ Цитрин» было отобрано 660 шлиховых проб из надрудных элювиальных отложений. Эти пробы были подробно изучены под бинокулярным микроскопом по стандартной методике. Однако, несмотря на полноту отобранного материала и частую встречаемость в пробах золота и минералов серебра, видимых зерен металлов платиновой группы обнаружить не удалось. Не обнаружены платиноиды и в бороздовых пробах, отобранных по рудным телам.

В 2015 г. было проведено технологическое опробование надрудных элювиальных отложений. Проба весом 1 тонна была изучена с помощью различных методов обогащения и аналитических методов. При детальном изучении концентратов и продуктов обогащения с использованием пробирного анализа, метода ICP-MS (лаборатория ЦНИГРИ), минералогического анализа с использованием электронной микроскопии (ВГУ, центр коллективного пользования), обнаружить наличие металлов платиновой группы также не удалось.

При гравитационном обогащении на концентрационном столе Gemeni TABLE MK.2 GT- 250 были получены суперконцентрат (Au – 89,4 г/т, Ag – 3466 г/т), концентрат (Au – 9,4 г/т, Ag – 1721 г/т), промпродукт (Au – 1,1 г/т, Ag – 645,5 г/т), и хвосты обогащения (Au – 0,83 г/т, Ag – 271 г/т). Пробирным анализом во всех продуктах обогащения платина не обнаружена.

Тем не менее, методом электронной микроскопии при больших увеличениях было установлено практически повсеместное присутствие в рудах тонкораспыленного наноразмерного платинового вещества, размер частиц которого составляет 10–20 нм.

Эти обнаруженные наноразмерные платиноиды можно отнести к так называемой второй форме кластеров (кластерам, связанным с эндогенными рудообразующими процессами, в отличие от первичных, связанных с процессами седиментогенеза) [7]. Проблема кластерных благородных металлов в последнее время уделяется всё больше внимания [8, 9, 10, 11].

Ранее [12], при специальном обогащении руд, содержащих наноразмерные формы благородных металлов, был описан эффект, получивший название «эффекта Матвиенко-Калашникова», заключающийся в появлении надбалансового золота и платиноидов при супертонком измельчении. Из упомянутого эффекта вытекает возможность укрупнять наноразмерные платиноиды до размеров, обеспечивающих гравитационное обогащение.

В этой связи, хвосты технологической пробы были переданы для исследований в аналитическо-технологическую лабораторию ООО «РЗК Инжиниринг».

Проба обрабатывалась по следующей схеме. Сначала она измельчалась на дисковом истирателе на основе карбида бора, импрегнированного алмазным порошком, до класса крупности менее 40 мкм. Далее

приготавливалась пульпа в соотношении твердое к жидкому равном 1:0,9 с добавлением реагента. Полученная пульпа обрабатывалась на специальном вихревом устройстве, в котором происходило слипание микрочастиц благородных металлов с образованием укрупненной самородной фазы. После этого происходило обогащение с помощью центробежно-вибрационного концентратора, в чаше которого накапливалась самородная фаза металлов.

В пробирной лаборатории ЦНИГРИ после такой пробоподготовки были получены следующие резуль-

таты (г/т): Au – 0,57; Ag – 246; Pt – 5,6; Pd – 0,2; Rh – 0,04.

Полученный в результате материал был изучен под бинокулярным микроскопом. В концентрате обнаружены значительные количества светло-серых, иногда с бронзовым оттенком зерен металлов платиновой группы размером 0,05–0,4 мм. Зерна платиноидов были представлены уплощенными, изометричными или неправильной формы чешуйками, иногда отмечались трубчатые формы; поверхность зерен неровная, губчатая, с многочисленными углублениями (рис. 1).

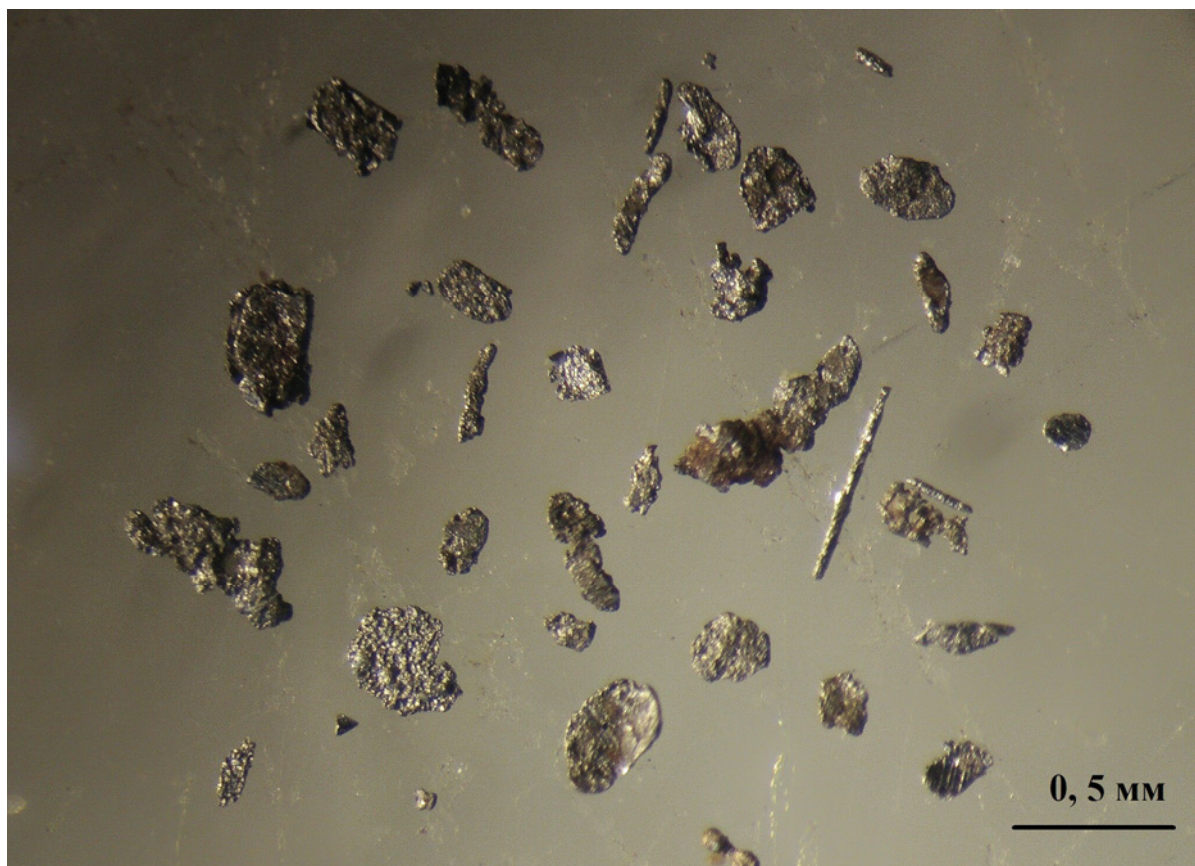


Рис. 1. Зерна платины Милоградского рудопоявления после самосборки (под бинокулярным микроскопом).

Далее строение полученных зерен было изучено под электронным микроскопом Jeol 6380LW при увеличении 1500–3500 раз. В результате было установлено, что главной особенностью внутреннего строения абсолютного большинства зерен является их табулированность и самоподобность, выраженные в повторяемости тысяч микроскопических (5–10 микрон), тончайших (менее 1 микрона), секторов чешуйчатой формы, последовательно наложенных друг на друга (рис. 2).

Подобное строение совершенно не характерно для самородных металлов платиновой группы, встречающихся во всех известных месторождениях, и могут быть объяснены лишь с позиций произошедшего процесса самосборки металлов из нанодисперсных (кластерных) форм.

Химический состав зёрен, представляющих собой

укрупненную самородную фазу платины, был изучен с помощью электронного микроскопа Jeol 6380LW с системой количественного энергодисперсионного анализа «Inca» (Воронежский государственный университет, аналитик Б. Л. Агапов). Микронзондовый анализ зерен показал, что химический состав их основной массы колеблется в следующих пределах (табл. 1): Pt – 84,49–89,2 %; Rh – 9,44–10,84 %. Вне зависимости от формы выделения (чешуйчатые, трубчатые), их состав отличается достаточно высоким постоянством. В единичных зернах были отмечены повышенные содержания родия (до 19,42–23,94 %). В трех из девяти изученных зерен установлены примеси палладия (0,64–0,86 %), а также золота (1,18–2,18 %). Из других примесей обнаружен свинец (в шести зернах, 0,57–1,25 %), а также незначительные примеси Cu, Ca, Si, Fe, Al.

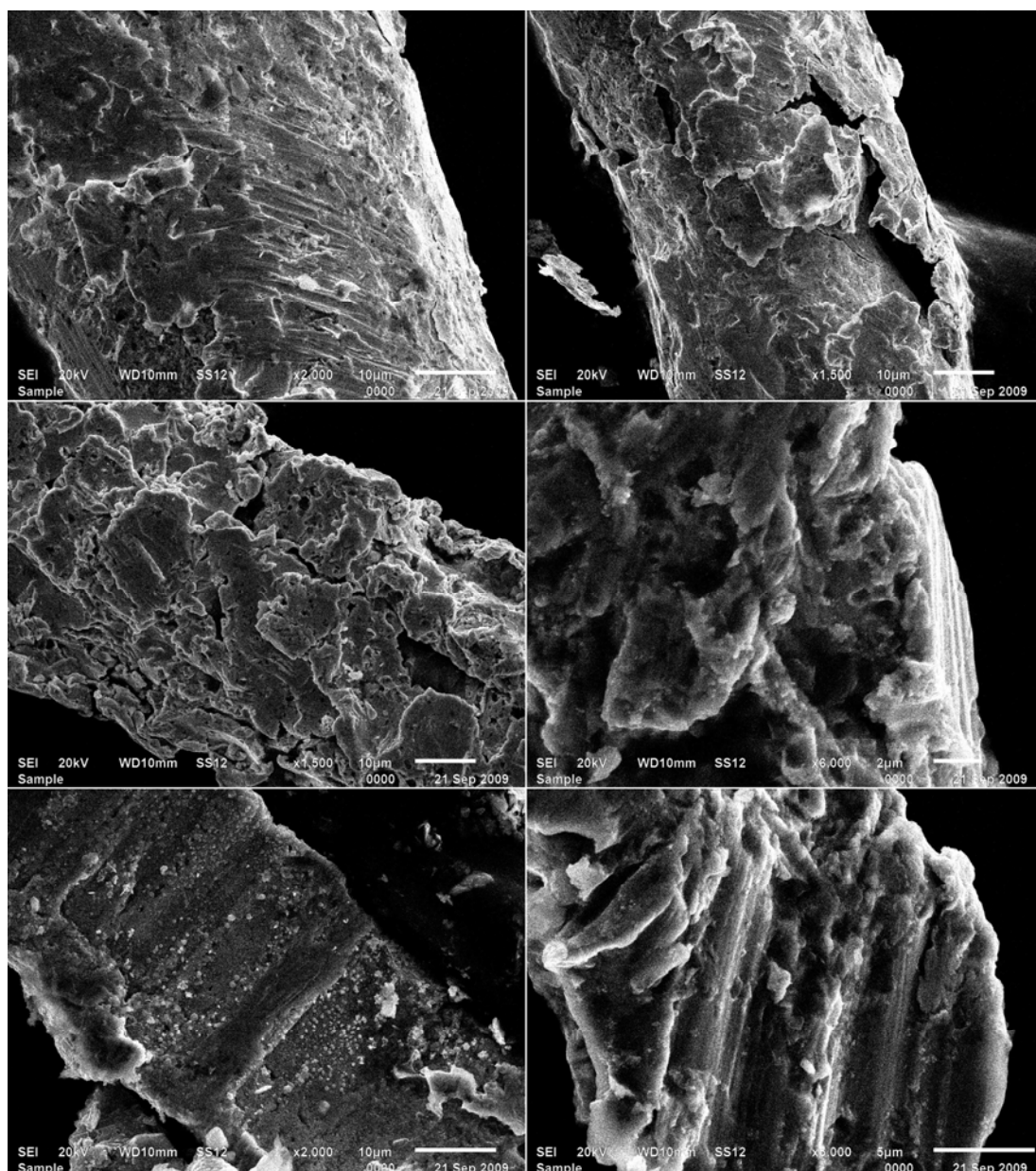


Рис. 2. Структура зерен платины Милоградовского рудопроявления, полученных в результате самосборки, под электронным микроскопом Jeol 6380LW.

Таблица 1  
Состав зерен металлов платиновой группы, полученных из руд Милоградовского рудопроявления

№ п/п	Pt	Rh	Pd	Cu	Au	Ca	Pb	Si	Fe	Al	Сумма
1	87,54	10,67	0,86	0,93	-	-	-	-	-	-	100
2	89,2	9,44	-	-	1,18	0,18	-	-	-	-	100
3	87,27	9,31	0,64	-	1,8	-	0,98	-	-	-	100
4	87,85	9,08	-	-	2,18	-	0,89	-	-	-	100
5	83,77	8,76	-	-	-	0,27	-	2,21	2,86	2,13	100
6	84,49	9,52	0,83	-	-	-	0,57	1,17	1,44	1,98	100
7	88,34	10,84	-	-	-	-	0,82	-	-	-	100
8	72,45	23,94	-	-	-	-	1,25	2,36	-	-	100
9	72,66	19,42	-	-	-	0,24	0,82	2,38	1,82	2,04	100

Таким образом, «эффект Матвиенко-Калашникова» открывает новые возможности не только для технологий извлечения благородных металлов, но и для аналитических исследований, лежащих в основе подсчета запасов и постановки металлов на баланс. При изучении руд проявления Милоградское, технология самосборки позволила не просто перевести платиноиды в аналитически определяемую форму, но и увидеть их с помощью стандартных оптических методов, что крайне важно на поисковой и поисково-оценочных стадиях ГРП.

### Заключение

Исследования руд проявления Милоградское позволяют сделать следующие выводы:

1. На рудопроявлении Милоградское, помимо золотосеребряной минерализации, присутствуют наноразмерные выделения металлов платиновой группы.
2. Существующие традиционные методы аналитических исследований и, прежде всего, пробирный анализ, не позволяют эффективно определять платиноиды в случае их наноразмерности.
3. Способ самосборки является одним из эффективных инструментов перевода неизвлекаемых форм платиноидов в извлекаемые.
4. Полученные результаты предполагают пересмотреть рудный потенциал золотосеребряного объекта Милоградское в сторону его более сложного золотосеребряного платинометалльного профиля.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Высоцкий, Н. К.* Платина и районы её добычи / Н. К. Высоцкий // Петроград. – 1923. – С. 263–275.
2. *Альбов, М. Н.* Возможное происхождение платины в кварцевых жилах / М. Н. Альбов // Записки Всесоюзного минералогического общества. – 1956. – Ч. 85. – Вып. 2. – С. 212–214.
3. *Сахно, В. Г.* Первые данные о находке самородной платины в породах золото-серебряного рудопроявления Мило-

градской вулcano-структуры Южного Приморья (Россия) / В. Г. Сахно, А. Ю. Кузнецов, Н. Н. Баринев // Доклады Академии наук. – 2014. – Т. 454. – № 5. – С. 570–574.

4. *Ненахова, Е. В.* Минеральный состав руд и условия формирования кварцевых жил с золотосеребряной минерализацией милоградского рудопроявления (Приморский край) / Е. В. Ненахова // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. – Сер.: Геология. – 2016. – №4 – С. 62–67.
5. *Сахно, В. Г.* Первые данные U-Pb датирования вулканических пород Восточно-Сихоты-Алинского пояса / В. Г. Сахно, В. В. Акинин // Доклады Академии наук. – 2008. – Т. 418. – № 2. – С. 226–231.
6. *Сахно, В. Г.* Уран-свинцово-изотопное датирование магматических комплексов Милоградского золотосеребряного месторождения (Южное Приморье) / В. Г. Сахно, Ф. И. Ростовский, А. А. Аленичева // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 433. – №2, июль. – С. 219–226.
7. Роль природных кластеров благородных металлов как источника рудного вещества при формировании месторождений / В. Н. Матвиенко [и др.] // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. – Сер.: Геология. – 2018. – № 3 – С. 36–49.
8. *Секисов, А. Г.* Дисперсное золото: геологический и технологический аспекты / А. Г. Секисов, Н. В. Зыков, В. С. Королев – Москва: Горная кн. 2012. – 219 с.
9. *Абдулин, А. А.* Наноминералогия золота золоторудных месторождений основных промышленных типов / А. А. Абдулин, В. Н. Матвиенко, В. А. Нарсеев // Отечественная геология. – 2000. – № 3. – С. 20–40.
10. Фазовое состояние углеродистого вещества металлоносных сланцев дальнего востока России/ Н. В. Бердников [и др.] // Тихоокеанская геология. – 2014. – Т: 33. – №4. – С: 42–49.
11. *Черепанов, А. А.* Влияние различных методов пробоподготовки на результаты анализа содержаний благородных металлов в углеродистых породах Буреинского массива (Дальний Восток России/ А. А. Черепанов, Н. В. Бердников, В. В. Гайдашев // Тихоокеанская Геология. – 2015. – Т: 34. – №4. – С: 79–85.
12. *Матвиенко, В. Н.* Кластеры – протоформа нахождения драгметаллов в рудах и минерализованных породах / В. Н. Матвиенко, Ю. Д. Калашников, В. А. Нарсеев // Руды и металлы. – 2004. – № 5. – С. 28–36.

ООО «ЦИКИГ «ЦИТРИН», г. Воронеж

Ненахова Екатерина Викторовна, ведущий геолог

E-mail: nev\_vsu@mail.ru; Тел.: 8 920 462 37 86

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН  
Сахно Владимир Георгиевич, доктор геолого-минералогических наук, профессор, член-корреспондент РАН  
E-mail: sakhno@fegi.ru

ООО «РЗК Инжиниринг», г. Москва

Калашников Юрий Дмитриевич, генеральный директор

E-mail: ykalash@mail.ru; Тел.: 8 985 784 87 51

Воронежский государственный университет  
Ненахов Виктор Миронович, доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедрой общей геологии и геодинамики  
E-mail: nenakhov@geol.vsu.ru; Тел.: +7 (473) 220 89 89

АО «Приморзолото»

Кузнецов Юрий Александрович, ведущий геолог

E-mail: tundra49@mail.ru; Тел.: 8 985 890 12 86

«CITRIN» Ltd., Voronezh

Nenakhova E. V., senior geologist

E-mail: nev\_vsu@mail.ru; Tel: 8 920 462 37 86

Far Eastern Geological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences  
Sakhno V. G., Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Professor, corresponding member of RAS  
E-mail: sakhno@fegi.ru

«RZK Engineering Ltd», Moscow

Kalashnikov Yu. D., General Director

E-mail: ykalash@mail.ru; Tel.: 8 985 784 87 51

Voronezh State University

Nenakhov V. M., Doctor of the Geological and Mineralogical Sciences, Professor, Head of the General Geology and Geodynamics Department. E-mail: nenakhov@geol.vsu.ru

"Primorzoloto" Ltd., Moscow

Kuznetsov Yu. A., senior geologist

E-mail: tundra49@mail.ru; Tel: 8 985 890 12 86