

УДК 553.492:553.493:553.411

П. Г. АЛОЯН, О. П. ГУЙОМДЖЯН

### ГЛИНОЗЕМНО-РЕДКОЗЕМЕЛЬНО-БЛАГОРОДНОМЕТАЛЛЬНАЯ ФОРМАЦИЯ В НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТАХ АРМЕНИИ

Нефелиновые сиениты Армении являются потенциальной сырьевой базой алюминиевой промышленности, содопродуктов и цементного производства Армении. На основании наших исследований эти сиениты могут рассматриваться как комплексное сырье многоцелевого назначения с реальными перспективами на редкоземельное и тонкодисперсное благороднометалльное оруденение.

**Введение.** Вовлечение в сферу промышленного использования тонкодисперсного и наноразмерного золота стало возможным благодаря широкому применению прецизионных методов. К числу последних относятся методы аналитической электронной микроскопии, которые позволяют получать как высококачественное изображение исследуемого объекта, так и информацию об особенностях его строения, минерального и элементного составов.

В настоящее время исследуется возможность расширения сферы поисков золоторудного тонкодисперсного (невидимого, наноразмерного) оруденения в щелочных комплексах Армении. Эти комплексы, в особенности нефелиновые сиениты, рассматривались, как и во всем мире, как сырье алюминиевой промышленности, содопродуктов и цементного производства. Уникальный технологический проект был разработан академиком НАН РА М.Г. Манвеляном. Этот проект не был окончательно реализован из-за существенных технологических и экологических упущений. Сырьевой базой для создания алюминиевой промышленности являются нефелиновые сиениты с содержанием алюминия более 20%. По авторским подсчетам ресурсный потенциал этого сырья в Армении составляет миллиарды тонн.

На наш взгляд, одним из серьезных недостатков манвеляновского проекта является некомплексный подход к сырьевым ресурсам. Исследования показали, что щелочные (нефелиновые) сиениты Памбака и Мегри перспективны особенно на редкоземельные металлы, которые к тому времени эффективно извлекались из подобного сырья на ведущих мировых горнорудных предприятиях (Маунтин-Пасс, США; Стинкемискраль, ЮАР; Хибинь, Ловозеро, РФ; Баюнь-Обо, Китай; Кутес-Сай, Киргизия и др.). Попытки

реанимировать “старый” вариант этого проекта вызывают принципиальные возражения, изложенные в настоящей статье.

**Редкоземельность нефелиновых сиенитов.** Потенциал рудных формаций Армении на редкоземельные элементы изучен слабо и не оценен; в госбалансе республики они не числятся. Относительно повышенные извлекаемые концентрации редких земель установлены в пределах Памбакского и Мегринского щелочных комплексов, а также в рудах месторождений железорудной формации. Анализ этих данных и обобщенные выводы о целесообразности создания попутного редкоземельного производства вкупе с технологическими исследованиями рассмотрены впервые в работах П.Г. Алояна. [1–3]. Отметим, что геохимия редкоземельных элементов в пределах Памбакского хребта наиболее детально изучена Г.Е. Кочиняном, а Мегринского Плутона – менее детально И.Г. Магакьяном и Б.М. Меликсетяном, но практические выводы не были сделаны, и нефелиновые сиениты как комплексное глиноземно-редкоземельное сырье не рассматривались.

В породах Памбакского (Тежсарского) щелочного комплекса установлены практически все редкоземельные элементы, кроме тулия и лютеция, причем в основных разновидностях пород наблюдается заметное преобладание церия, лантана и неодима (примерно 85% общей суммы редких земель). В Тежсарском массиве установлены как собственно редкоземельные минералы (монацит, ортит, рабдофанит, пирохлор), так и минералы-носители (бронзит, роговая обманка, апатит, меланит, флюорит, сфен, циркон, полевой шпат и др.). Следует отметить, что в собственно редкоземельных минералах резко преобладают элементы цериевой группы (95–100%), а в минерал-носителях поведение элементов цериевой и иттриевой групп и их соотношение разные. В биотитах редкие земли представлены исключительно цериевой группой (92%) с резко выраженным лантановым максимумом. В сфенах установлены максимальные содержания редкоземельных элементов с цериевым составом (1,44–2,48%  $TR_2O_3$ ), однако при максимальных значениях суммы  $TR_2O_3$  цериевая и иттриевая группы содержатся в равных пропорциях. Вторыми по содержанию редких земель после сфена идут апатиты (0,83–1,86%  $TR_2O_3$ ) при среднем соотношении цериевой и иттриевой групп 84:16. В отдельных случаях (уч. Чамбарак) элементы иттриевой группы полностью отсутствуют. В меланите и цирконе (0,55–0,7%  $TR_2O_3$ ) преобладают редкие земли иттриевой группы (65–93%), что объясняется близостью размеров их ионных радиусов к таковым тяжелых лантаноидов и иттрия [3]. В некоторых участках Памбакского щелочного массива заметна определенная тенденция локализации промышленных содержаний редких земель. Эти концентрации характерны для нефелиновых и щелочных сиенитов и их пегматитов, которые слагают ядро зонально-концентрического Памбакского щелочного комплекса. Они приурочены к измененным, раздробленным, брекчированным зонам, структурным узлам и связаны с конкретными стадиями рудоотложения.

Технологические исследования проводились на меланит-сфеновой и флюоритовой руде. Выявлена возможность получения селективных концентратов меланита, сфена, магнетита и флюорита. При этом обеспечивается суммарное содержание редких земель в меланитовом концентрате 0,18%, в

сфеновом – 2,56 и во флюоритовом – 2,06. Последующее извлечение редких земель осуществляется выщелачиванием и экстракцией, что дает возможность обеспечить извлечение 70% цериевой группы из флюоритового концентрата, из сфенового – 76–77%, меланитового – 86–88%. При этом наибольший интерес представляют те разновидности руд, в которых содержание редких земель превышает 0,05%, т.к. в процессе обогащения их содержание в тяжелых фракциях можно довести до 0,42% [3].

Породы формации щелочных нефелиновых сиенитов распространены на юго-востоке Мегринского плутона, на левом берегу р. Аракс. Шванидзорский полифазный интрузивный массив верхнеэоцен-нижнеолигоценового возраста состоит исключительно из нефелинсодержащих пород в главной интрузивной фации, в жильно-магматических породах и пегматитах. На современном эрозионном срезе массив имеет полукольцевую, серповидную форму, причем вогнутая сторона обращена на запад. В центральной части массива, в монцосиенитах и нефелиновых монцонитах, обнаружены многочисленные фрагменты и крупные блоки-ксенолиты предшествующих габбро-пироксенитовых и габбро-монцонит-сиенитовых комплексов, останцы кровли вулканической толщи среднего эоцена, а также блоки щелочных сиенитов. Предполагается, что первоначальная форма интрузива центрального типа значительно нарушена внедрением более поздних интрузий. К щелочному Шванидзорскому комплексу относятся нефелиновые монцониты (эссекситы), нефелиновые щелочные сиениты, нефелиновые микросиениты и кварцевые щелочные сиениты (нордмаркиты). По времени образования нефелиновые щелочные сиениты являются более молодыми по сравнению с породами габбро-монцонит-сиенитового комплекса Мегринского плутона. Интрузивный комплекс Шванидзорских щелочных нефелиновых сиенитов расположен внутри полихронного и полиформационного Мегринского батолита и формировался после предшествующих габбро-пироксенитового и габбро-монцонит-сиенитового комплексов [4]. Характерной особенностью Мегринского плутона является широкое распространение редкоземельных минералов – ортита, монацита и, отчасти, ксенотима, являющихся вместе со сфеном, апатитом и цирконом основными концентраторами редких земель и иттрия. В составе лантаноидов, ортита, монацита, сфена и апатита выделяются максимумы легких редких земель цериевой (Ce, La) и неодимовой групп (Nd, Pr) [5].

Сопоставление материалов по редкоземельности Памбакского и Мегринского щелочных комплексов дает нам основание отметить следующее:

1. Редкие земли являются характерными и самыми распространенными элементами для нефелин-сиенитовой щелочной формации Армении, хотя по сравнению с ведущими геотипами известных регионов она более обеднена. Но вместе с тем нефелиновые сиениты Мегринского комплекса в 1,5 раза, а щелочные нефелиновые пегматиты более чем в 3 раза богаче таковых Памбакского комплекса. При этом основная масса приходится на группу легких цериевых земель (первыми указаны данные по Памбаку): La – 23,3; 19%; Ce – 45; 44%; Pr – 5,6; 6,5%; Nd – 20,1; 22%.

2. Сравнительный анализ распределения редких земель и иттрия по минеральным парагенезисам щелочных и нефелиновых сиенитов показывает,

что, *во-первых*, сфены, апатиты, флюориты и циркон Памбакского комплекса обогащены элементами цериевой группы и обеднены иттрием; *во-вторых*, в Мегринском комплексе преобладает парагенезис редкоземельных минералов ортит-монацит, а в Памбакском комплексе – пироксид-лопарит, который в Мегринском комплексе отсутствует; *в-третьих*, в альбитизированных и мусковитизированных пегматитах Мегринского комплекса прослеживается геохимический парагенезис ксенотим-церит-лантанит-редкоземельные танталониобаты, а в Памбакском – ринколит-велерит-пироксид-лопарит.

3. Для технологических исследований чрезвычайно важным является баланс распределения по минералам. С этой точки зрения расчеты показывают, что основная масса лантаноидов и иттрия сконцентрирована в сфене (40–60%). По данным рентгеноспектрального анализа (ИМГРЭ, г. Москва, аналитик Р.А. Баринский), сфен и циркон Памбакского комплекса почти вдвое обогащены иттриевыми и цериевыми землями, а апатиты настолько же ими обеднены. При разработке промышленной технологической схемы переработки редкоземельных, щелочных и нефелиновых сиенитов следует учесть также возможность попутного извлечения редкоземельных элементов из тяжелых хвостов глиноземного производства.

Выявленные закономерности пространственного распределения редких земель, особенности их вещественного состава и технологические возможности их попутного или автономного извлечения позволяют однозначно обосновать их перспективный промышленный потенциал и необходимость их дальнейшего геолого-технологического изучения. Однако данная проблема этим не ограничивается, если учесть, что комплексное глиноземно-редкоземельное сырье может быть перспективным также на благородные металлы, для чего имеются веские основания. Рассмотрим их.

**Потенциал золотоносности щелочных и нефелиновых сиенитов.** Исследованиями А.М. Сазонова и соавторов в нефелиновых сиенитах Среднесибирского региона (месторождения Кия-Шалтырское, Горячегорское, Кургусульское, Андриюшкина речка в Кузнецком Алатау, Среднетатарское в Енисейском крае, щелочные породы Маймеча-Котуйской провинции) установлено большое количество крипточастиц самородных благородных металлов, сплавов золота с медью, ртутью, алюминием и оловом, многочисленных сульфидов и теллуридов серебра [6, 7]. Авторами изучены морфология, химический состав, оптические свойства и ассоциации наиболее крупных обособлений минералов благороднометалльного комплекса, размеры которых составляют 0,01–0,08 мм. Содержание золота варьирует в пределах от 0,1 до 14 г/т (в графитизированных породах). Самородные металлы образуют сростания с мышьяковыми минералами, сфалеритом, галенитом и халькопиритом. Морфология частиц пластинчатая, комковатая, проволоковидная, шаровидная и каплевидная.

Если приложить вышеописанные результаты исследований к армянским щелочным комплексам, то интерес представляют вопросы взаимосвязи золота как с алюминием, так и с элементами цериевой группы, которые в них преобладают.

Для высокоглиноземистого парагенезиса уникальными по составу являются природные соединения, отвечающие субстехиометрическим сплавам

$AuAl_2$  (Au 59–67; Al 20–26%) и  $Au_2Al$  (Au 89–90; Al 6–7,5%). Бинарная система обеспечивает совместное образование  $AuAl_2$  и  $Au_2Al$  в интервале температур 525–625<sup>0</sup>C [6–10]. Согласно данным А.Е. Вола, растворимость алюминия в золоте при температурах 570, 529, 500 и 400<sup>0</sup>C составляет соответственно 2,31, 2,45, 2,21 и 1,5 вес. %, т.е. максимальная растворимость Al в золоте установлена при температуре 529<sup>0</sup>C, выше и ниже которой растворимость неуклонно уменьшается [8]. Согласно [7, 8], максимальная растворимость Al в Au происходит в температурном интервале 529–545<sup>0</sup>C. При этих температурах образуются сплавы  $AuAl_2$  и  $Au_2Al$ . Допускается, что при температуре 625<sup>0</sup>C образуется соединение  $AuAl$  (87,97% Au).

Рентгеновскими исследованиями установлено, что в системе Al–Au ниже 500<sup>0</sup>C существуют 6 промежуточных фаз:  $AlAu_4$  (1,98 вес. % Al при 500<sup>0</sup>C), вторая фаза точной формулы не имеет, но более богата Al,  $Al_3Au_8$  (4,83% Al),  $AlAu_2$  (6,41% Al),  $AlAu$  (12,05% Al) и  $Al_2Au$  (21,5% Al). Соединение  $Al_2Au$  образует эвтектику с Al, а соединение  $Al_3Au_8$  – с твердым раствором Al в золоте или, возможно, с соединением  $AlAu_4$  (3,31% Al). Чаше встречаются бинарные сплавы  $Au_2Al$ ,  $Al_2Au$  и  $AuSn$  [7–10].

*Сплав  $Au_2Al$*  очень похож на самородное золото, имеет бело-желтый цвет, низкую твердость (видны царапины и борозды), двуотражение незаметно. При скрещенных николях сплав отчетливо анизотропен. Размеры зерен  $0,09 \times 0,04$  (мм<sup>2</sup>). В отличие от  $AuAl_2$  в нем присутствуют примеси серебра (до 2,5%) и меди. Хотя сплав  $Au_2Al$  находится в тесном сростании с кремнием, но примеси последнего в сплаве отсутствуют.

*Сплав  $AuAl_2$*  под микроскопом имеет сиренево-розовый цвет, заметное двуотражение, анизотропия отчетливая до сильной с цветовым эффектом от темно-буро-красного до зеленовато-серого. Зерна имеют явно повышенную, по сравнению с другими сплавами Au, твердость, высокий рельеф, слабо трещиноватый. Размеры зерен 0,02–0,03 (мм<sup>2</sup>), форма изометричная, округлая. По микронзондовым анализам в составе сплава установлены примеси Fe, Si, Se. Серебро полностью отсутствует. Сплав  $AuAl_2$  имеет кубическую структуру типа  $CaF_2$ .

*Сплав  $AuAl$*  имеет характерную фиолетово-пурпурную окраску и очень сложную рентгенограмму порошка. Тонкие пленки, полученные напылением в высоком вакууме и отожженные при 400<sup>0</sup>C, имеют структуру цинковой обманки. Низкотемпературная модификация фазы  $Au_4Al$  имеет очень простую кубическую структуру – искаженную структуру  $\beta$ -Mn, а высокотемпературная модификация имеет о.ц.к. решетку (типа A2) при 500<sup>0</sup>C.

Анализ материалов по бинарным соединениям золота в нефелиновых сиенитах с элементами цериевой группы (Ce, La, Pr и Nd) показывает, что существуют 4 промежуточные фазы:  $nAu_3$  (15,16–19,15 вес. % n),  $nAu_2$  (26,05–26,32% n),  $nAu$  (41,33–41,58% n) и  $n_2Au$  (58,47–58,83% n). Первые три фазы для La и Pr плавятся конгруэнтно при температуре около 1200, 1210 и 1360<sup>0</sup>C соответственно, а соединения  $AuLa_2$  и  $AuPr_2$ , образующиеся по перитектической реакции, соответственно при 665 и 710<sup>0</sup>C. Те же фазы для системы Au–Ce плавятся при 1150, 1130 и 1350<sup>0</sup>C соответственно, а соединение  $AuCe_2$  – при 657<sup>0</sup>C. Таким образом, можно заключить, что формирование бинарных металлических систем золота с элементами цериевой группы

происходит при температурах 1360–657<sup>0</sup>С, причем соединения AuLa<sub>2</sub>, AuPr<sub>2</sub>, AuCe<sub>2</sub>, образующиеся по перитектической реакции в интервале температур 657–710<sup>0</sup>С, указывают на их генетическую разнородность. Следовательно, микро- и наноразмерное золото в нефелиновых (щелочных) сиенитах может быть представлено двумя генерациями, причем вторая, более низкотемпературная, по всей вероятности, должна образовать сравнительно более крупные выделения и скопления. Необходимо расширить поиски благороднометалльного оруденения в пределах щелочных и нефелиновых сиенитов Армении с широким внедрением прецизионных методов исследований для обнаружения тонкодисперсного и наноразмерного благороднометалльного оруденения.

Учитывая особенности распределения и морфогенетические характеристики благородных металлов в нефелиновых и щелочных сиенитах, можно предположить принципиально новое направление обогащения сырья методом адгезионной флотации. Использование адгезива при флотации обеспечивает сдвиг равновесия в сторону накопления гидрофобного продукта, т.к. адгезив не смешивается с водной пульпой и обеспечивает глубокое извлечение гидрофобных составляющих, содержащих благородные металлы, сульфиды, углистые вещества и разные органические соединения. Полученный концентрат без перечисленных операций является сырьем для металлургического передела. Технологическими исследованиями установлено, что при селекции флотоконцентрата на минерально-органическую и водно-минеральную фазы повышается извлечение и пробность благородных металлов по сравнению с традиционными методами их извлечения из коллективных концентратов обогащения [7].

**Выводы.** Вышеизложенный материал свидетельствует о том, что щелочные и нефелиновые сиениты Армении, являющиеся потенциальной сырьевой базой алюминиевой промышленности, содопродуктов и цементного производства, должны рассматриваться как комплексное сырье с реальными перспективами на редкоземельное и тонкодисперсное благороднометалльное оруденение. Следовательно, щелочные и нефелиновые сиениты Армении нами рассматриваются как перспективное глиноземно-редкоземельно-благороднометалльное комплексное сырье многоцелевого назначения. Постановка детальных исследований по обнаружению микро- и наноразмерного благороднометалльного оруденения в глиноземно-редкоземельных нефелиновых сиенитах приведет к открытию крупнейших комплексных месторождений, которые коренным образом могут изменить стратегическое значение Армении как в экономическом, так и в политическом отношении.

ООО «ГЕОИД»,  
кафедра минералогии, петрографии и геохимии ЕГУ

Поступила 24.02.2011

Рецензент Ш.В. Хачатрян

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алоян П.Г., Алоян Г.П. Ресурсный потенциал рудного сырья Армении. Ер.: ГЕОИД, 2008, 604 с.

2. **Алоян П.Г., Алоян Г.П.** Редкие элементы в промышленных рудах Армении. Ер.: ГЕОИД, 2005, 335 с.
3. **Алоян П.Г., Алоян Г.П., Давтян А.А.** Вестник ИАА, 2006, т. 4, № 3, с. 369–382.
4. **Гуюмджян О.П., Манандян А.М.** Формационное расчленение интрузивов магматических узлов Зангезура. Сборник научных трудов ЕГУ. Ер.: Изд-во ЕГУ, 2006, с. 41–54.
5. **Меликсетян Б.М.** Краткая минералого-геохимическая характеристика Мегринского плутона. В кн.: Геология Армянской ССР. Т. 3. Петрография интрузивных пород. Ер.: Изд-во АН Арм. ССР, 1966, с. 119–143.
6. **Сазонов А.М., Гинев О.М., Агафонов Л.В.** и др. Доклады РАН, 1998, т. 363, № 3, с. 379–380.
7. **Сазонов А.М., Звягина Е.А., Леонтьев С.И.** и др. Техника и технологии. Красноярск: Изд-во Сибирского Федерального университета, 2008, т. 1, № 1, с. 17–32.
8. **Вол А.Е.** Строение и свойства двойных металлических систем. Т.1. М.: Физматиздат, 1959, 755 с.
9. **Хансен М., Андерко К.** Структуры двойных сплавов. Т.1. М.: Metallurgizdat, 1962, 608 с.
10. **Вол А.Е.** Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 3. М.: Наука, 1976, 814 с.

Պ. Գ. ԱԼՈՅԱՆ, Հ. Պ. ԳՈՒՅՈՒՄՉՅԱՆ

ԿԱՎԱՀՈՂԱՅԻՆ-ՀԱԶՎԱԳ-ՅՈՒՏՀՈՂԱՅԻՆ-ԱԶՆԻՎ ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ  
ՖՈՐՄԱՅԻԱՆ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ՍԻԵՆԻՏՆԵՐՈՒՄ

Ամփոփում

Հայաստանի նեֆելինային սիենիտները, հանդիսանալով այլումինի արդյունաբերության, սոդանյութերի և ցեմենտի արտադրության հանքային հենք, պետք է դիտարկվեն նաև որպես բազմանպատակային օգտագործման հազվագյուտհողային և ազնիվ մետաղաբեր համալիր հանքահումք:

P. G. ALOYAN, H. P. GUYUMGYAN

ALUMINIC-RARE-EARTH-PRECIOUS METALS FORMATION IN  
NEPHELINE SYENITES OF ARMENIA

Summary

Nepheline syenites of Armenia which are the potential raw stock base of the aluminum industry, soda products and cement production must be considered as a complex multipurpose raw stock with prospects of rear-earth and fine precious metals mineralization.