

## МАГНЕТИТ И ПИРРОТИН КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАТОРЫ ЗОЛОТА В УСЛОВИЯХ НИЗКОЙ АКТИВНОСТИ СЕРЫ

© 2003 г. Н. В. Смагунов, В. Л. Таусон

Представлено академиком Ф.А. Летниковым 20.03.2003 г.

Поступило 02.04.2003 г.

Прогресс в геохимии золота немислим без знаний точных механизмов и пределов его вхождения в минеральные фазы. Но существующие в настоящее время данные отрывочны и ненадежны. Магнетит и пирротин относятся к важным, а иногда и ведущим золотосодержащим минералам. Обычно магнетит становится основным носителем золота при низких содержаниях сульфидов [1], а пирротин – при отсутствии пирита или арсенопирита. Вопрос о потенциальных возможностях этих минералов как концентраторов золота не только имеет фундаментальное значение для геохимии, но и представляет интерес для практики. В настоящей работе он рассмотрен с помощью новых подходов в экспериментальной геохимии микроэлементов, предложенных одним из авторов [2].

Сокристаллизация пирротина, магнетита и гринокита выполнена по стандартной методике гидротермального термоградиентного синтеза в автоклавах из нержавеющей стали объемом ~200 см<sup>3</sup>, оснащенных титановыми (ВТ-6) вкладышами объемом около ~50 см<sup>3</sup> с пассивированной поверхностью [3]. Средой роста в опытах служил 10%-ный водный раствор хлорида аммония, температура в зоне роста кристаллов составляла 450°C, давление – 1 кбар (100 МПа). Продолжительность экспериментов составляла 12 сут, из которых первые 3 сут поддерживался изотермический режим для гомогенизации материала шихты и обеспечения близких к равновесным условий при последующей термоградиентной перекристаллизации, проведенной с перепадом температуры в 15°C (по внешней стенке автоклава). Эксперименты завершали закалкой автоклавов в холодной проточной воде. В качестве шихты в опытах использовали тонко истертые карбонильное железо, элементарную серу и сульфид кадмия. Золото

вводили в шихту в виде тонкой фольги. В качестве компонентов, способствующих насыщению флюида золотом [2,3] (или элементов–“проводников” Au), использовали As и Se. Квалификация применяемых реактивов – ос.ч. и х.ч.

Определение золота в индивидуальных кристаллах (монокристаллах) пирротина, магнетита и гринокита выполнено методом электротермического атомно-абсорбционного анализа на спектрометре Perkin-Elmer M503, оборудованном дейтериевым корректором фонового поглощения и графитовым атомизатором HGA-74. Предел обнаружения Au составляет 0.2 мг/т, воспроизводимость определения ±10 отн.% [4]. Выделение структурной составляющей примеси Au проведено методом статистических выборок аналитических данных для монокристаллов (СВАДМ) [4, 5]. Основой метода является логическое допущение о том, что в любой достаточно представительной совокупности единичных кристаллов всегда найдется несколько индивидов, свободных от активных центров или дефектов, отвечающих за присутствие неструктурных форм элемента. Последние могут только увеличивать валовые содержания элемента, поэтому задача состоит в том, чтобы получить выборку по монокристаллам с наименьшими, но значимыми его содержаниями. В наиболее полном варианте методики предусмотрено отделение маскирующей структурную форму элемента, равномерно распределенной сорбционной составляющей путем изучения различных размерных фракций кристаллов [5]. На практике этот вариант малопригоден из-за его трудоемкости и недостаточного количества размерных фракций. В настоящей работе задача решена более простым путем: для анализа были отобраны кристаллы оптимального размера и достаточно высокого качества [3, 4]. Метод СВАДМ как статистический метод выделения структурной примеси микроэлемента не является прямым и указывает лишь на то обстоятельство, что определенная часть концентрации элемента распределена так, как обычно распределяется структурная форма. Более строго обосновать структурный характер

**Таблица 1.** Результаты экспериментального определения предела вхождения золота в железистый гринокит при 450°C и 1 кбар (синтез в 10%-ном растворе NH<sub>4</sub>Cl в присутствии As либо Se)

№ оп.	Состав исходной шихты, мас. %					Состав кристаллов гринокита		
	CdS	Fe	S	As (Se)	Au	Au, г/т		FeS, мол. %
						$\bar{c}_{\text{вал}}$	$\bar{c}_{\text{стр}}$	
1	97	–	–	2	1	20.9	9.5 ± 3.0	0
2	88	7	3	1	1	17.6	7.1 ± 1.7	15.6
3	87	7	3	2	1	44.4	10.6 ± 1.8	14.6
4	82	11.3	3.7	2	1	37.7	9.0 ± 1.7	10.7
5	97	–	–	(2)	1	29.5	9.2 ± 1.6	0
6	88	7	3	(1)	1	22.5	9.1 ± 4.6	6.2
7	87	7	3	(2)	1	59.3	15.8 ± 4.2	6.9
8	87	5.5	4.5	(2)	1	22.9	11.5 ± 1.8	4.0

Примечание. Среднее значение предела вхождения золота 10<sup>2</sup> г/т. Для Au дается среднее валовое содержание в исходной выборке индивидуальных кристаллов и выделенная методом СВАДМ структурная составляющая.

определенной части концентрации примеси можно с помощью изучения ее распределения в системе исследуемый минерал–минерал сравнения [2, 3]. Отфильтровав на первом (статистическом) этапе “шумовой сигнал”, вносимый другими формами, можно затем проверить, подчиняется ли интересующая нас составляющая примеси (“полезный сигнал”) общим физико-химическим закономерностям распределения изоморфных примесей – принципу фазового соответствия и закону Генри. Собственно, эта задача и решена в настоящей работе для системы пирротин–магнетит–гринокит. Схема обработки аналитической информации при анализе форм нахождения Au методом СВАДМ сводится к следующему. Из множества  $N$  кристаллов (не менее 20 индивидов) выделяется подмножество  $N_1$ , для которого содержания Au установлены достоверно, т.е. превышают границу обнаружения минимум в 3 раза. Из  $N_1$  формируется выборка  $n_1$  наименьших значений, составляющих  $1/3N_1$ . Выборка  $n_1$  наименьших значений трансформируется в выборку  $n_2$  со средним  $\bar{x}_2$ , в которой распределение элемента по единичным кристаллам такое же, как если бы он присутствовал только в структурной форме. Это достигается путем наложения ограничения, выражающего характер поведения структурной формы: коэффициент вариации в выборке не должен быть выше 30%, включая 10%-ную погрешность воспроизводимости аналитического метода [4]. Значение  $\bar{x}_2$  в данном варианте методики отождествляется со средним содержанием структурной примеси золота ( $\bar{c}_{\text{стр}}^{\text{Au}}$ ).

В серии специальных опытов в системе CdS–Fe–S–As(Se)–Au–NH<sub>4</sub>Cl–H<sub>2</sub>O предварительно был

установлен предел вхождения (ПВ) Au в кристаллы железистого гринокита (минерала сравнения) при 450°C и 1 кбар. Для этого гринокит был синтезирован в присутствии Fe и добавок As или Se, составивших 1 или 2 мас. %. Из табл. 1 видно, что несмотря на высокое валовое содержание золота, подтверждающее действие As и Se как элементов-проводников Au, концентрация равномерно распределенной (структурной в нашем понимании) формы элемента остается приблизительно постоянной и составляет 10 ± 2 г/т (10<sup>-3</sup> мас.%) независимо от железистости гринокита. Данные по пределу вхождения золота в минерал сравнения имеют принципиальное значение для исследования фазового соответствия и определения аналогичной величины для исследуемого минерала [2]. Величина ПВ Au в гринокит была оценена как 50 ± 10 г/т при 500°C и 1 кбар [3]. Если принять однопараметрическую, регулярную модель твердого раствора (Cd, Au)S, то параметр взаимодействия  $Q = 65.6$  кДж/моль и при  $T = 450^\circ\text{C}$  ПВ = 25 г/т. Полученное нами экспериментальное значение несколько ниже (даже с учетом суммарной погрешности), но более важно то, что смесь (Cd,Au)S ведет себя как обычный твердый раствор в зависимости смесимости от температуры. Это доказывает структурный характер примеси Au в гриноките. По-видимому, твердый раствор немного отклоняется от регулярной смеси, но следует учитывать, что метод определения ПВ в [3] отличен от использованного в настоящей работе.

Данные для системы стехиометрический пирротин–магнетит–гринокит представлены в табл. 2 и на рис. 1. Несмотря на некоторый разброс, не выходящий, впрочем, за границы погрешности определения констант распределения (табл.2),

**Таблица 2.** Распределение (согласно эксперименту) структурной составляющей примеси золота между гринокитом, магнетитом и стехиометрическим пирротинном при 450°C и давлении 1 кбар (синтез в 10%-ном растворе NH<sub>4</sub>Cl)

№ оп	Состав исходной шихты, мас. %					$\bar{c}_{стр}^{Au}$ , г/т			FeS в Gr, мол. %	$K_{Au}^{Po/Gr}$	$K_{Au}^{Mt/Gr}$
	Fe	S	CdS	As (Se)	Au	Gr	Po	Mt			
9	75.7	13.3	10	–	1	1.8 ± 1.4	3.4 ± 0.9	13.8 ± 3.7	26.6	1.9	7.7
10	70.8	7.9	20	0.3	1	6.0 ± 2.8	22.9 ± 5.5	нет	27.4	3.8	–
11	70.6	7.9	20	0.5	1	9.1 ± 1.6	22.8 ± 4.6	142.8 ± 54.0	26.8	2.5	15.7
12	70.1	7.9	20	1.0	1	13.3 ± 3.4	16.8 ± 4.4	222.5 ± 62.1	27.0	1.3	16.7
13	70.8	7.9	20	(0.3)	1	2.3 ± 0.8	5.1 ± 1.5	25.8 ± 2.6	26.5	2.2	11.2
14	70.1	7.9	20	(1.0)	1	5.8 ± 1.3	18.7 ± 3.4	42.6 ± 15.2	25.2	3.2	7.3

Примечание. Обозначения фаз: Po – пирротин, Gr – гринокит, Mt – магнетит.

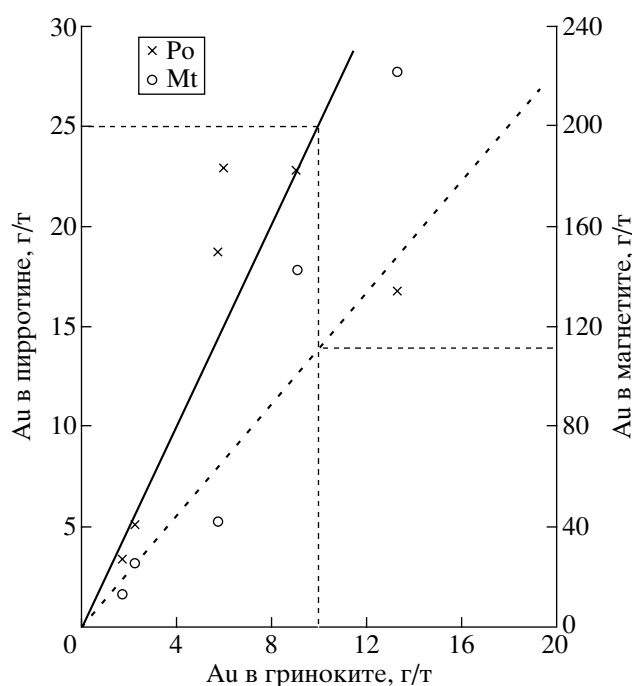
$$\bar{K}_{Au}^{Po/Gr} = 2.5 \pm 0.9. \text{ ИЕ}_{Au}^{Po} = \text{ПВ}_{Au}^{Fe_{1.0}S} = 25 \pm 9 \text{ г/т.}$$

$$\bar{K}_{Au}^{Mt/Gr} = 11.7 \pm 5.5. \text{ ИЕ}_{Au}^{Mt} = 117 \pm 55 \text{ г/т.}$$

видно, что принцип фазового соответствия выполняется: содержание Au в гриноките, пирротине и магнетите сопряженно растет с увеличением добавки как As, так и Se. Константа распределения Au между пирротинном и гринокитом составляет в среднем 2.5, а предел вхождения золота в пирротин оценен как 25 ± 9 г/т. Такой же, согласно представлениям [2], должна быть и изоморфная емкость (ИЕ) FeS по золоту. Подчеркнем, что речь идет только о стехиометрическом пирротине. Для нестехиометрического пирротина принцип фазового соответствия не выполняется [6], причины здесь не рассмотрены. Магнетит является еще более эффективным концентратором золота, чем пирротин: коэффициент распределения Au между магнетитом и гринокитом в среднем составляет 11.7, что позволяет оценить ПВ величиной 117 ± 55 г/т. Напомним, что эти данные относятся к специфическим условиям низкой активности серы и присутствия в системе металлического железа (в шихте) и стехиометрического пирротина, т.е. к условиям, характерным скорее для минеральных ассоциаций железных метеоритов, чем золоторудных месторождений.

Таким образом, по изоморфной емкости по золоту изученные нами минеральные вещества образуют следующий ряд (в скобках – ПВ в г/т): Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (117) > FeS (25) > CdS (10) > FeS<sub>2</sub> (3). Из этого ряда сразу же следует важный вывод: самые современные “прямые” методы (PIXE с ионным каналированием, EXAFS [7, 8]) не обладают достаточной чувствительностью для установления присутствия структурного золота в минералах, обычно рассматриваемых как его концентраторы. Поэтому полученные с их помощью результаты [7, 8] требуют тщательной проверки на однородность и однофазность изученных природных образцов, отсутствие эффектов поверх-

ностного обогащения золотом, столь свойственного пириту [5] и другим сульфидам. Примечательная особенность этого ряда состоит в том, что он абсолютно не соответствует геохимическим представлениям о минералах-концентраторах золота, традиционно отводящим первое место пириту [9]. Пирит является во всех отношениях лучшим геохимическим барьером для золота, но именно сорбционным барьером [5]. В рамках кри-



**Рис. 1.** Распределение структурной примеси золота между сосуществующими фазами: стехиометрическим пирротинном, магнетитом и гринокитом. Показаны оценки пределов вхождения золота в пирротин и магнетит.

сталлохимических представлений пирит не самая удачная матрица для изоморфного золота и даже то невысокое его содержание, которое можно рассматривать как структурную примесь, связано с явлениями эндокрипции и дефектами структуры пирита [2, 3]. Иное дело магнетит. Его широкие изоморфные возможности для большого количества элементов различной химической природы общеизвестны. Причина состоит в смешанновалентном состоянии в нем железа и возможности вхождения примесей с помощью дефектов – катионных вакансий, появляющихся вследствие образования твердого раствора с дефектной  $\gamma$ -шпинелью  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . “Неопределенность” химического состояния железа создает благоприятные условия для вхождения элементов, химически достаточно индифферентных, для которых важно не столько образование полярной связи с анионами (кислорода), сколько возможность иметь общую электронную систему в подрешетке замещаемых атомов. На эту особенность золота уже обращали внимание [10]. Установленные нами действительные возможности магнетита в поглощении золота ее подтверждают. Однако эти возможности, как и сама концентрирующая золото фазовая ассоциация магнетит–пирротин, реализуются в довольно специфических условиях. В большинстве природных обстановок содержание золота в магнетите очень низкое, поскольку оно распределено в сульфидах [11]. В этом и состоит причина несоответствия рассмотренного выше ряда изоморфной емкости минералов по золоту существующим представлениям о его природных концентраторах.

Авторы искренне признательны Т.М. Пастушковой, О.И. Бессарабовой и Т.С. Краснощековой за участие в трудоемкой аналитической части работы и К.В. Непомнящих – за помощь в подготовке опытов. Особую благодарность авторы выражают академику Ф.А. Летникову.

Работа поддержана РФФИ (проекты 00–05–64577 и 02–05–64297), а также Интеграционным проектом СО РАН “Наноминералогия благородных металлов”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев Н.А., Сазонов В.Н., Мурзин В.В., Гладковский Б.А. // Геохимия. 1989. № 7. С. 1065–1069.
2. Таусон В.Л. // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. № 10. С. 1488–1494.
3. Tauson V.L. // Eur. J. Miner. 1999. V. 11. № 6. P. 937–947.
4. Таусон В.Л., Салихов А., Матшуллат Й. и др. // Геохимия. 2001. № 9. С. 951–960.
5. Таусон В.Л., Бессарабова О.И., Кравцова Р.Г. и др. // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. № 1. С. 57–67.
6. Смагунов Н.В., Таусон В.Л., Пастушкова Т.М., Непомнящих К.В. Тез. докл. X Нац. конф. по росту кристаллов. М.: ИК РАН. 2002. С. 344.
7. Besten den J., Jamieson D.N., Ryan Ch.G. // Nucl.Inst.Meth.Phys.B. 1999. V. 152. P.135–144.
8. Simon G., Huang H., Penner-Hahn J.E. et al. // Amer. Miner. 1999. V. 84. P.1071–1079.
9. Springer J. // Ontario Geol. Surv. Miscellaneous Pap. 1983. V. 110. P. 240–250.
10. Миронов А.Г., Таусон В.Л., Гелетий В.Ф. // ДАН. 1987. Т. 293. № 2. С. 447–449.
11. Wilson G.C., Rucklidge J.C., Kilius L.R. // Econ. Geol. 1990. V. 85. № 6. P. 1252–1259.