

УДК 550.(41+42)

**ТИПОХИМИЗМ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ ПИРИТА  
ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

© 2004 г. В. Л. Таусон, Р. Г. Кравцова, В. И. Гребенщикова

Представлено академиком М.И. Кузьминым 14.04.2004 г.

Поступило 26.04.2004 г.

Важнейшей причиной неоднородности распределения химических элементов в природных средах является существование разных механизмов их захвата реальными кристаллами минералов, в том числе обусловленных поверхностью как протяженным планарным дефектом кристаллического строения. Несмотря на то, что поверхность давно и широко изучается различными научными школами, до сих пор не ясно, может ли ее исследование пролить свет на историю процессов минералообразования. Вытекающее из молекулярно-кинетических представлений отношение к поверхности как к сцене с быстро меняющимися декорациями предполагает скорее отрицательный, нежели положительный ответ на этот вопрос. Химические изменения в результате попадания образца в другую обстановку, в частности на дневную поверхность, его химическая и структурная релаксация в результате перехода к новым условиям существования усугубляют проблему. Поэтому генетический аспект поверхностных исследований до сих пор не рассматривается в качестве серьезного научного направления ни в нашей стране, ни за рубежом, хотя соответствующая техника количественных исследований близповерхностных слоев материалов развивается с начала 70-х годов прошлого столетия [1]. Вместе с тем особенности природных систем вселяют и определенный оптимизм. Это гетерогенные мульти-системы с большим числом фаз и соответственно фазовых границ. Отсюда следует возможность образования и сохранения в течение геологического времени так называемых неавтономных поверхностных фаз, которые могут существовать только в ансамбле с объемными фазами. В классическом понимании [2, 3] это образующиеся между двумя контактирующими объемными фазами слои конечной толщины, к которым относятся избыточные парциальные термодинамические свойства, обусловленные наличием границы раздела между

объемными фазами. В наших недавних работах [4–6] экспериментально показано, что неавтономные фазы образуются не только на границе объемных фаз, но и в результате взаимодействия компонентов среды со свободными поверхностями минералов. Эти фазы способны “захораниваться” в окисленном поверхностном слое [4] и нести информацию об истории происходивших на поверхности физико-химических процессов, о пребывании на ней определенных химических элементов [6]. Настоящая работа обосновывает эту возможность на природном материале.

Изучены кристаллы пирита различных золоторудных месторождений. Пробы отбирались из рудных жил и околорудных метасоматитов. Au–Ag-месторождение Дальнее и рудопроявление Ороч находятся на территории Эвенского рудного района (Северное Приохотье). В структурном отношении Дальнее и Ороч расположены в центральной части мелового Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (ОЧВП) и приурочены к вулкано-тектоническим постройкам центрального типа. Это пример руд, относящихся к эпитермальной жильной убогосульфидной формации, сформировавшейся в условиях окраинно-континентальных подвижных зон Тихоокеанского сегмента, крупнейшая из которых – ОЧВП. Отличительной чертой золото-серебряных руд этого типа является их высокая серебристость [7]. Эпитермальное Au–Ag-месторождение Покровское (Приамурье) расположено на западном фланге поздне-мезозойского внутриконтинентального Умлекано-Огоджинского вулканоплутонического пояса. Оно приурочено к Тыгда-Сергеевскому интрузивно-купольному поднятию в зоне его сопряжения с Улунгинской депрессией (краевая часть Сергеевского гранитоидного массива). Рудные тела месторождения зачастую не имеют четких границ. Это в разной степени окварцованные, вплоть до жил выполнения, аргиллизированные вулканиты и гранитоиды. Для руд Покровского месторождения характерно преобладание золота над серебром [8].

Месторождение Зун-Холба расположено в Восточном Саяне (Урик-Китойский золоторуд-

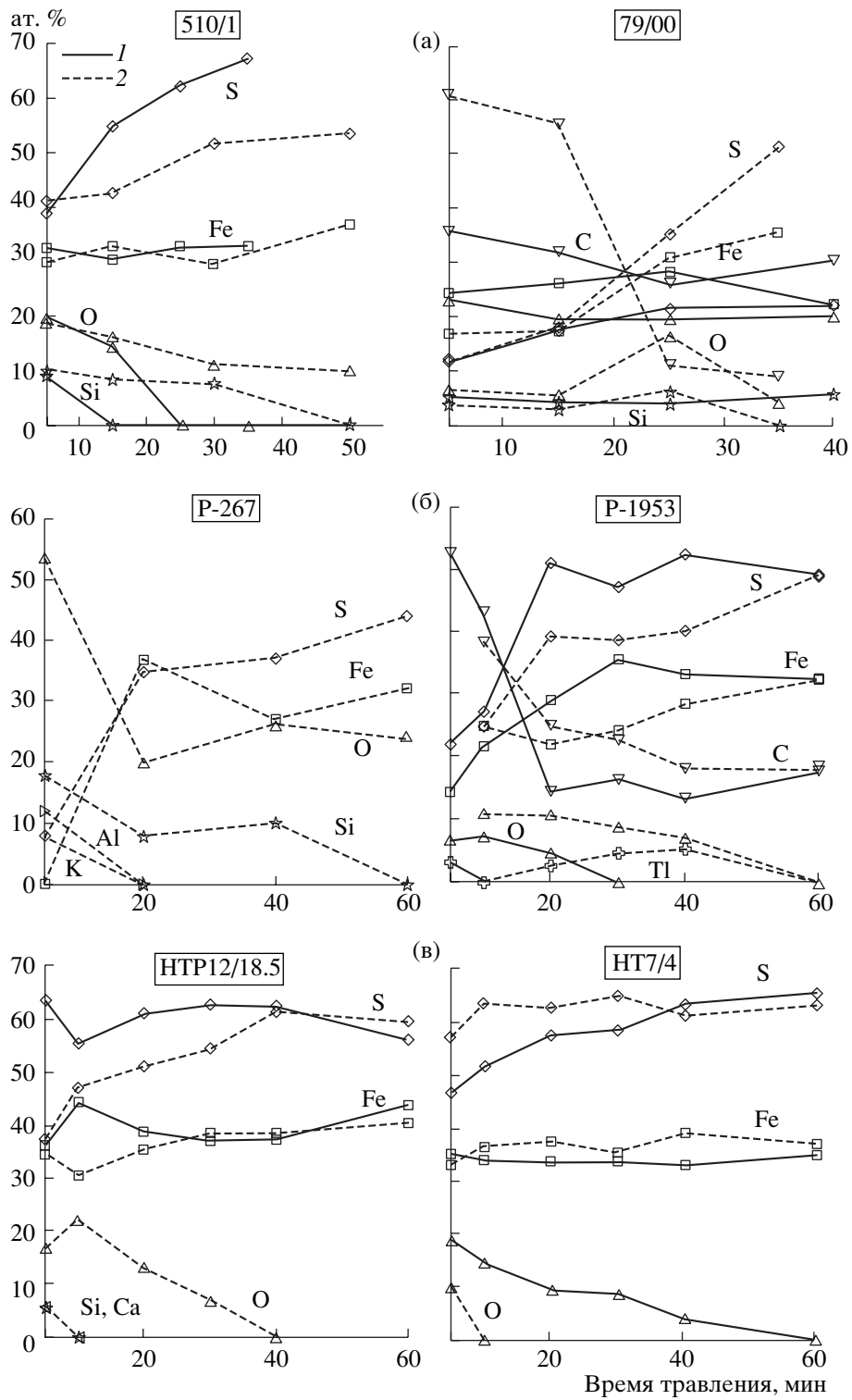
*Институт геохимии им. А.П. Виноградова  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Иркутск*

ный район) и является примером кварц-сульфидного мезотермального типа руд. Пространственно оно приурочено к стыку Гарганской глыбы амфиболитов и гнейсо-гранитов (AR), перекрывающего ее терригенно-осадочного чехла (PR), офиолитового аллохтона ( $R_3$ ) и Сумсунурского гранитоидного батолита ( $R_3$ ). Рудное поле контролируется глубинным разломом, имеющим протяженность до 7 км и ширину до 400 м, который выражен крутопадающими зонами расщепления и катаклаза. Рудные тела представлены минерализованными зонами, реже штокверками и жилами, окруженными маломощными ореолами лиственитизации–березитизации и окварцевания. Главными рудными минералами являются пирит, халькопирит, сфалерит, пирротин, золото и электрум. Геохимическое изучение пород, метасоматитов и рудных тел [9] показало, что источником золота могли быть породы архейского фундамента (амфиболиты Гарганской глыбы), а также породы офиолитового комплекса, углеродсодержащие сланцы протерозоя и гранитоиды. Минералого-геохимические особенности строения месторождения позволяют отнести его к ярусному типу зональности.

Изучение поверхности кристаллов проведено методами рентгеновской фотоэлектронной и оже-электронной спектроскопии (РФЭС и ОЭС) – на приборе LAS-3000 фирмы “Riber”, оснащенном полусферическим анализатором электронов с задерживающим потенциалом и оже-электронным спектрометром типа “цилиндрическое зеркало”. Профили концентраций элементов в направлении нормали к естественной грани куба получены из оже-спектров по мере ионного травления образцов со скоростью  $\sim 0.1$  нм/с. Травление поверхности образцов проведено с помощью пучка ионов аргона при энергии 2 кэВ и токе эмиссии 20 мА. Вакуум в аналитической камере составил  $5 \times 10^{-10}$  Тор. Каждые 10 мин стравливается примерно 60 нм. Эта цифра приближительна, так как поверхность меняется при травлении, и мы нередко попадаем на каждом последующем этапе только в окрестности предыдущей точки. Анализ в заведомо разных точках поверхности показывает, что погрешность может достигать  $\pm 30$  нм. Атомные концентрации элементов рассчитаны по интенсивностям оже-пиков с использованием коэффициентов элементной чувствительности. Элементный состав поверхности определен с точностью  $\pm 10$  отн. %. Для всех проб пирита выполнен анализ распределения Au по отдельным кристаллам методом СВАДМ [10]. Во всех случаях золото в основном приурочено к поверхности, и наибольшие концентрации равномерно распределенного Au отвечают мелким фракциям. Поэтому для каждой пробы исследования поверхности выполнены для наиболее крупной и относительно более мелкой фракции. Размеры кристаллов крупных и

мелких фракций различны для разных месторождений. Первые варьируют от 0.7 до 2 мм, вторые – от 0.25 до 0.5 мм. Соответствующие элементные профили показаны на рис. 1 и 2 сплошными и штриховыми линиями.

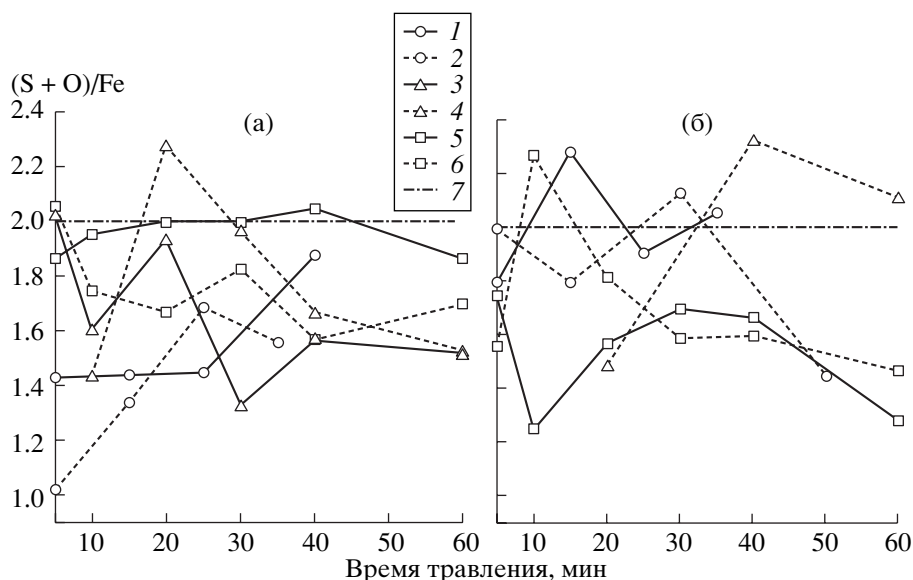
При сравнительном анализе данных, полученных методом ОЭС с ионным травлением, обнаружены существенные различия в составе поверхностных слоев кристаллов пирита. Особенно резким является отличие пирита малоглубинных, эпитеpmальных Au–Ag-месторождений (а и б) от более глубинного, мезотермального типа Зун-Холбы (в, рис. 1). Для последнего характерно большее постоянство состава в глубь кристалла, практически полное отсутствие на очищенной поверхности других элементов, кроме Fe, S и O, и в целом меньшая ее окисленность (особенно в случае крупной фракции кристаллов из метасоматитов, когда кислород в поверхности вообще не обнаруживается). Весьма показательно и отсутствие углерода, хотя проба НТР12/18.5 отобрана из пиритизированного углеродистого сланца. Пирит из рудных зон на Зун-Холбе отличается от пирита метасоматитов следующим: крупная фракция более окислена, чем мелкая (что довольно необычно, хотя та же картина наблюдается для рудного пирита Покровского месторождения, рис. 1а, проба 79/00), и имеет стехиометрическую поверхность, тогда как мелкая – избыток Fe (рис. 2а). В метасоматитах обе фракции металлоизбыточны (рис. 2б). Сравнивая между собой профили распределения элементов различных эпитеpmальных месторождений, можно убедиться, прежде всего, в кардинальном отличии пирита рудных тел от пирита метасоматитов. В основном это касается присутствия углерода в поверхностных слоях рудных пиритов (рис. 1а, 1б, пробы 79/00 и P-1953) и повышенных концентраций литофильных элементов в пиритах метасоматитов (пробы 510/1 и P-267). Углерод является проблемным элементом для поверхностных методов ввиду существования атмосферного и других видов загрязнения им поверхности. Но в данном случае имеются обстоятельства, заставляющие обратить на него серьезное внимание. Во-первых, содержание C выравнивается на довольно высоком уровне (15–30 ат. %) по мере продвижения в глубь кристалла, что особенно хорошо видно на примере пробы P-1953. Обогащенный слой имеет толщину не менее 400 нм, что установлено также для рудного пирита из месторождения Ороч. Во-вторых, углерод на поверхности существует в нескольких формах (рис. 3), что не характерно для атмосферного или техногенного загрязнения. Кроме углерода, в поверхности пирита из рудных жил эпитеpmальных месторождений часто обнаруживаются примеси рудных элементов Ti, Ag, Cu. В РФЭ-спектрах пирита месторождения Дальнее четко проявлен дублет Ti 4f, причем положение



**Рис. 1.** Профили концентраций элементов в глубь кристаллов пирита из различных золоторудных месторождений по данным оже-спектроскопии с ионным травлением. 1 и 2 – более крупные и относительно более мелкие кристаллы соответственно. Месторождения: а – Покровское (Амурская обл.), б – Дальнее (Сев. Приохотье), в – Зун-Холбинское (Бурятия, Вост. Саян). Слева – пириты из околорудных метасоматитов, справа – пириты из рудных жил.

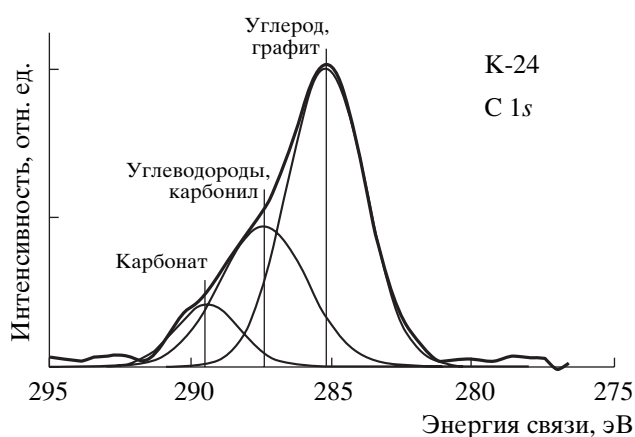
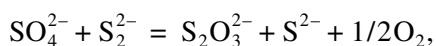
пика  $4f_{7/2}$  (118.5 эВ для исходного образца и 119 эВ после 1 ч травления) говорит о присутствии Тl в сульфидной форме [11]. Поглощение поверхнос-

тью кристаллов пирита этих элементов мы связываем с образованием сульфидоподобных (окисульфидных) неавтономных фаз [12]. Это под-



**Рис. 2.** Стехиометрия приповерхностных слоев кристаллов пирита: 1, 2 – Покровское, 3, 4 – Дальнее, 5, 6 – Зун-Холбинское месторождения, более крупные и относительно более мелкие кристаллы соответственно; 7 – стехиометрия пирита в объеме ( $S/Fe = 2$ ). а – пириты из рудных жил, б – пириты из метасоматитов.

тверждается состоянием серы: в РФЭ-спектре исходного пирита пробы Р-1953 присутствуют линии  $S\ 2p$  167.4 и 160.6 эВ, соответствующие сульфитной (либо тиосульфатной) и сульфидной сере, и только после длительного ионного травления линия сульфидной серы занимает положение 162 эВ, т.е. смещается в направлении серы пиритной (162.3–162.7 эВ) [13]. При этом появляется слабый пик сульфатной формы (168.4 эВ). Таким образом, поглощение рудных элементов сопровождается поверхностной реакцией



**Рис. 3.** Линия  $C\ 1s$  в рентгеновском фотоэлектронном спектре пирита пробы К-24 из рудопроявления Ороч (Сев. Приохотье). В поверхности присутствуют три формы углерода.

идущей слева направо при снижении активности кислорода вследствие присутствия в системе восстановленных форм углерода (графит, углеводороды). Еще интереснее ситуация для рудного пирита эпитермального месторождения Ороч, в поверхности которого обнаруживаются серебро в сульфидной форме и необычная для рудных минералов примесь калия. Содержание К в поверхности достигает 8 ат. % и прослеживается на глубину до ~400 нм. Углерод присутствует на поверхности в нескольких формах (рис. 3) и, что очень важно, преимущественно – на мелких кристаллах, с которыми связаны наиболее высокие содержания равномерно распределенного (“невидимого”) золота – 10–14 г/т. Для них концентрация С остается приблизительно постоянной (25 ат. %), тогда как на кристаллах крупной фракции, содержащих только 2–3 г/т этой формы золота, содержание С при увеличении времени травления постоянно падает, и толщина углеродсодержащего слоя не превышает 200 нм. Данные РФЭС  $S\ 2p$  показывают, что сера присутствует на исходной поверхности в двух формах – пиритной (162.8 эВ) и сульфатной (168.4 эВ). Однако расчет состава на формулу слоя  $(K, Fe) [(SO_4), (S_2)]$  обнаруживает нереальные формальные степени окисления железа (+1.34, +1.67). Только при стравливании поверхностной пленки в течение 60 мин, когда содержание К уменьшается до ~3 ат. %, степень окисления Fe становится равной +2, как в пирите. Формальная степень окисления Fe в природных сульфидах калия составляет от +2 в джерфишере до +2.27 в бартоните и +2.5 в расвумите [14]. Поэтому, скорее всего, включающие К неавто-

номные фазы имеют состав (K, Fe) [(SO<sub>4</sub>), (S<sub>2</sub>), S]. Неясно, входит ли углерод в их состав. Скорее всего, он образует на поверхности собственную пленочную фазу, играющую роль восстановителя.

В отличие от рудных пиритов, пириты метасоматитов эпитермальных месторождений (рис. 1а, 1б, слева) характеризуются более высоким содержанием кремнезема. Во внешней части слоя могут присутствовать алюмосиликаты К. Изменение состава покрытия кристаллов пирита по глубине (проба Р-267) показывает, что пиритизация происходила при избытке SiO<sub>2</sub>, поскольку шла по кварц-полевошпатовой породе, но затем, по мере расходования кварца, происходила серицитизация и адуляризация и появилось покрытие сложного состава, промежуточного между адуляром и серицитом [6]. Высокие концентрации поверхностно-связанного золота (до 100 г/т в самой мелкой фракции) показывают, что метасоматические процессы приводят к осаждению золота на пирите вследствие взаимодействия первоначально “кислой” (оксиды Fe и Si) поверхности минерала с обогащенным Au флюидом. В отличие от этого поглощение золота пиритом рудных жил происходит в относительно более восстановительных условиях, обусловленных повышенным потенциалом углерода. Рудные элементы включаются в состав неавтономных оксисульфидных фаз, образующихся в пределах поверхностного слоя толщиной порядка 0.5 мкм. Таким образом, поверхностные методы позволяют установить не только явные отличия процессов на месторождениях различных генетических типов, но и особенности взаимодействия компонентов рудообразующих систем на минеральных поверхностях в рудных телах и метасоматитах одного и того же месторождения, недоступные другим геохимическим методам. Это определяет типохимизм минеральных поверхностей как новое направление рудной геохимии.

Авторы признательны Ю.В. Щеголькову за помощь в исследованиях по спектроскопии поверхности.

Работа поддержана РФФИ (проекты 02–05–64297, 04–05–64201) и СО РАН (проекты 6.4.1, 71).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hochella M.F.Jr., Harris D.W., Turner A.M.* // *Amer. Miner.* 1986. V. 71. № 9/10. P. 1247–1257.
2. *Defay R., Prigogine I.* Tension superficielle et adsorption. Liege: Editors Desoer, 1951. 295 p.
3. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
4. *Таусон В.Л., Смагунов Н.В.* // *Геохимия.* 2004. № 4. С. 448–454.
5. *Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пархоменко И.Ю., Меньшиков В.И.* // *Кристаллография.* 2004. Т. 49. № 2. С. 199–207.
6. *Таусон В.Л., Кравцова Р.Г.* // *Геология и геофизика.* 2004. Т. 45. № 2. С. 222–227.
7. *Кравцова Р.Г., Боровиков А.А., Борисенко А.С., Прокофьев В.Ю.* // *Геология руд. месторождений.* 2003. Т. 45. № 5. С. 452–473.
8. *Хомич В.Г., Борискина Н.Г.* // *Геология руд. месторождений.* 2003. Т. 45. № 1. С. 24–43.
9. *Гребенищикова В.А., Шмотов А.П.* // *Геология и геофизика.* 1997. Т. 38. № 4. С. 756–764.
10. *Смагунов Н.В., Таусон В.Л.* // *ДАН.* 2003. Т. 392. № 2. С. 235–238.
11. *Maulder J.F., Stickler W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.* Handbook of X-Ray Spectroscopy. (A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data). Norwalk: Perkin-Elmer Corp., 1990. 261 p.
12. *Таусон В.Л.* // *Геология и геофизика.* 2003. Т. 44. № 9. С. 867–871.
13. *Descostes M., Mercier F., Thromat N. et al.* // *Appl. Surface Sci.* 2000. V. 165. P. 288–302.
14. *Czamanske G.K., Erd R.C., Leonard B.F., Clark J.R.* // *Amer. Miner.* 1981. V. 66. P. 369–375.