

Г.И. Беликова, Д.Н. Салихов, П.Г. Бердников<sup>1</sup>

## К ВОПРОСУ ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ ЗОЛОТА В ПИРИТЕ

В рудах коренных месторождений золота одной из главных форм Au, помимо самородного, является тонкодисперсное, рассеянное — так называемое «невидимое», «invisible gold». Вопрос о форме вхождения «невидимого» золота в сульфидные минералы, для которых оно более характерно, остается дискуссионным. Выяснение формы примесного золота важно не только в теоретическом плане, но и, как отмечает В.Л. Таусон, «представляет сугубо практический интерес, поскольку «невидимое» золото часто идентифицируется обогатителями с неизвлекаемым. При этом неясно, какая часть полезного компонента действительно не может быть извлечена без полного разрушения структуры минерала, а какая все-таки доступна для извлечения современными технологическими средствами» [Таусон, Кравцова, 2002, с. 1].

Ряд исследователей традиционно считает более вероятным неструктурное (неизоморфное) вхождение «невидимого» золота в минералы-концентраты, полагая, что Au образует: микровключения, субмикровключения, микродисперсные фазы, мельчайшую механическую примесь самородного золота, сорбированные атомы или просто «рассеяно» в сульфидах. Однако установить реальную минеральную форму «невидимого» золота инструментальными минералогическими исследованиями — сложная задача. Так, не удалось обнаружить в сульфидных рудах собственные минеральные выделения золота, валовые концентрации которого достигали десятков ppm, современными локальными и чувствительными методами, такими, как нейтронно-активационная  $\beta$ -автрадиография (локальность до первых мкм, чувствительность до  $10^{-4}$  масс. %) [Жмодик и др., 2001], вторичная масс-спектрометрия (SIMS) с использованием высоколокального масс-спектрометра «Cameca IMS-4f» (локальность до нескольких мкм, предел обнаружения золота в пирите 0,085 ppm, в халькопирите — 0,016 ppm) [Бортников и др., 2000; Викентьев, 2001]. Выявить «рассеянное» золото не удастся и с помощью электронного сканирующего микроскопа «Jeol» с приставкой «Kevex» (при общем его содержании ~ 5 ppm) [Жмодик и др., 2001].

Отдельные исследователи, выясняя физический смысл понятия «рассеянное золото», приходят к выводу, что данной форме отвечает изоморфное вхождение золота в структуру сульфидов. В частности, такой точки зрения придерживается Н.С. Бортников с соавторами [2000]. Главный вывод, который позволили сделать результаты изучения сульфидов

(пирит, халькопирит и ряд других) из четырех современных гидротермальных полей, локализованных в различных геодинамических и геологических обстановках и различающихся по составу руд и последовательности минералообразования: преимущественная форма нахождения золота в пирите и халькопирите — изоморфная примесь. Исследователи предполагают, что, возможно, химически связанное золото в сульфидах не единственная форма его нахождения; может быть, металл присутствует также в виде «коллоидального» золота — субмикроскопических частиц размером менее 0,1 мкм, но для подтверждения этого необходимы дополнительные исследования. Одним из доводов в пользу изоморфного вхождения золота в сульфиды авторы считают одновременность выпадения железа и золота при образовании цинковых руд; железа, меди и золота — при отложении медных руд.

При исследовании распределения золота в современных океанических сульфидах меди и железа (из построек полей САХ) И.В. Викентьевым [2001] было показано, что золото в них содержится в «невидимой» форме. Результаты выполненного им термодинамического моделирования вхождения золота в сульфиды привели к выводу, что при температурах в местах разгрузки океанических гидротерм и наблюдаемых содержаниях золота, соответствующих современным «черным курильщикам», золото должно быть полностью рассеяно в виде изоморфной примеси.

Подчеркивая неоднородность распределения золота в сульфидах, В.Л. Таусон и Р.Г. Кравцова [2002] предложили метод оценки структурной составляющей «невидимого» золота, отработав методику на Au-содержащих синтетических кристаллах пирита. Определив экстраполяцией концентрации структурной примеси золота в пиритах из месторождений Северо-Востока России, они пришли к выводу, что лишь незначительная часть (~1–10%) всей равномерно распределенной примеси золота входит в структуру пирита.

Исследованиями в области физики твердого тела установлен целый ряд закономерностей роста кристаллов, степени их дефектности в связи с условиями роста. Реальные кристаллы всегда содержат определенное количество точечных дефектов, будь то примесные или не связанные с примесями — вакансии, интерстициальные положения атомов и молекул, агрегаты вакансий, атомы при неупорядоченном распределении. Возможность вхождения примесей в кристаллическую решетку связана

<sup>1</sup> Государственное унитарное геологическое предприятие «Башгеолцентр», г. Уфа.

с амплитудой смещения атомов (последняя, в свою очередь, зависит от температуры). При одной и той же температуре атомы с меньшими массами имеют большую амплитуду смещения —  $R$ . Изоморфное замещение реально, когда соблюдается равенство  $R_1 + r_1 = R + r$ , следовательно, возможно изоморфное замещение атомов легких ионов с малыми радиусами, но большими амплитудами смещения, тяжелыми ионами с большими радиусами, но меньшими амплитудами смещения. При тепловых колебаниях атом приобретает энергию, пропорциональную массе. Доля атомов, обладающих энергией, достаточной для разрыва ионной связи и перевода кристаллической решетки в неустойчивое состояние, определяется фактором Больцмана, при повышении температуры доля дестабилизирующих решетку атомов резко увеличивается. Так как амплитуды смещения тяжелых атомов меньше, они повышают устойчивость кристаллической решетки. Вхождение в кристаллическую решетку при повышенных температурах элементов-примесей стабилизирует кристалл. Сравнение физических характеристик железа (масса атома 55,85, радиус  $r$  иона  $Fe^{2+} - 0,80 \text{ \AA}$ ) и золота (масса атома 196,96,  $r$   $Au^{3+} - 0,85 \text{ \AA}$ ,  $r$   $Au^+ - 1,37 \text{ \AA}$ ) [Войткевич и др., 1977] подтверждает теоретическую возможность изоморфного вхождения золота в пирит.

Пирит (а также арсенопирит, пирротин, сфалерит, галенит и др.) относится к классу минералов-полупроводников, проявляющих  $n$ -,  $p$ -, либо смешанный тип проводимости [Ормонт, 1968]. Проводимость природных полупроводников определяется, главным образом, наличием посторонних включений атомов другого вещества, то есть атомов примеси. Тип проводимости, обусловленный атомами примеси, как известно, зависит от характера примеси: донорные примеси, повышающие концентрацию отрицательных носителей электричества — электронов, ведут к проявлению  $n$ -типа проводимости, акцепторные, напротив, —  $p$ -типу. Золото относится к тем немногочисленным сложным легирующим элементам, которые создают в полупроводниках несколько примесных уровней: 1 донорный и 2 акцепторных, то есть примесное золото может вызывать как  $n$ -, так и  $p$ -тип проводимости [Ляликов и др., 1975].

Известен ряд работ, в которых изучался тип проводимости золотоносного пирита. В пирите I генерации (месторождение Скальное: Южный Тянь-Шань, Центральный Таджикистан) [Баринкова, 1993], представленном довольно крупными (до 5 мм) выделениями, часто кубической формы, агрегатами в кварцевых и кварц-карбонатных прожилках, установлен дырочный ( $p$ -) тип проводимости и в нескольких случаях смешанный электронно-дырочный. Коэффициенты термо-ЭДС положительные с максимумом 250–300 мВ/град. Единичные замеры для пирита II генерации,

представляющего собой идиоморфно-кубические мелкие (до 1 мм) кристаллики, тоже показали дырочный тип проводимости, но коэффициенты ТЭДС ниже (~200 мВ/град). Определения типов проводимости, к сожалению, не сопровождались химическим анализом, о содержании золота в исследованных пиритах данных нет, не указан также и тип нестехиометрии.

Тип проводимости пирита определялся для ряда месторождений юго-восточной части Восточного Саяна [Кныш, 1978]. Установлена смена дырочной проводимости пирита на электронно-дырочную и электронную в направлении от месторождений, залегающих в верхних частях эрозионного среза к нижним. Общая тенденция изменения электронной и дырочной проводимостей, по мнению авторов, связана с градиентом температур рудообразования (падение температуры с уменьшением глубины залегания).

В.В. Масленников [2001] полагает, что тип проводимости пирита связан с изменением концентрации комплексированного иона  $S_2^{2-}$  при возрастании температуры. Увеличение концентрации  $S_2^{2-}$  за счет диссоциации  $S_2^{2-}$  ведет к образованию пирита с дефицитом серы ( $n$ -тип проводимости), затем появляется пирротин или халькопирит. Логично предположить, что такой же тип проводимости может возникнуть при вхождении в пирит с дефицитом серы золота в виде донорной примеси (в инерстициальные положения). При вхождении  $Au$  в виде акцепторной примеси в пирит с дефицитом  $Fe$ , тип проводимости меняется на дырочный. Последнее возможно при изоморфном вхождении золота в структурные дефекты — катионные вакансии.

По мнению Ф.А. Летникова и Н.В. Вилора [1981], связь крупного золота с полупроводниковыми свойствами сульфидов устанавливается с трудом, поскольку бывают распространены на месторождениях пириты с обоими типами проводимости, причем зоны с  $n$ - и  $p$ -проводимостью могут чередоваться в одном крупном кристалле или даже поверхность кристалла бывает гетерогенна по полупроводниковым свойствам, при этом высокая золотоносность часто приурочена к пиритам с проводимостью обоих типов.

Рассматривая типоморфные особенности золотоносных сульфидов, М.И. Новгородова и соавторы [1980] выделяют в качестве одного из характерных признаков нестехиометричность состава, выражающуюся в отклонении от идеального соотношения  $Fe/S+As$  в арсенопирите и пирите, а также  $As/S$  в арсенопирите. В подавляющем большинстве образцов золотоносного арсенопирита и пирита соотношение  $Fe/S+As \geq 0,5$ , что свидетельствует о дефиците анионов. На примере пирита и арсенопирита показано, что для золотоносных кристаллов характерна тонкая внутренняя зональ-

ность. В пирите наблюдалась приуроченность микронных вкраплений самородного золота к поверхностям роста кристалла, границы зональности маркированы золотом, нередко проявляются контуры граней куба под выросшими зонами. Выделения тех же минералов, не имеющих повышенных концентраций золота, характеризуются наличием широких прямолинейных зон роста или отсутствием зональности. Обычным признаком золотоносных пиритов является также усложнение кристаллических форм: по мере повышения содержания Au отмечается переход от простых кубических к сложным комбинациям куба, пентагон-додекаэдра и, реже, октаэдра. По наблюдениям В.И. Красникова и соавторов [1983], формы кристаллов и типы проводимости взаимосвязаны, в частности, смена октаэдров и пентагон-додекаэдров кубами ведет к существенно дырочной или смешанной проводимости.

Косвенным указанием на возможность изоморфизма золота в пирите может служить устойчивая обратная корреляционная связь Au с Ni, Zn в золотоносном пирите, на которую указывает М.И. Новгородова [1980], поскольку прямые корреляции элементов в составе минерала указывают на образование ассоциативных группировок в структуре, вплоть до включений самостоятельных минеральных видов (Ag, Co, Sb), тогда как обратные корреляционные связи предполагают изоморфные замещения, а изоморфизм Ni в сульфидах широко известен. Вместе с тем, в указанной работе авторы не приводят уверенных суждений о форме нахождения тонкодисперсного золота в пирите и арсенопирите.

Изучавшиеся нами выделения пирита из продуктивной ассоциации золото-пиритовых руд месторождения Муртыкты представлены одиночными идиоморфными кристаллами кубического, изредка пентагон-додекаэдрического габитуса и их агрегатами. При травлении крупных форм (до 1 см в поперечнике) проявляется их внутренняя структурная неоднородность: в цементе мелкозернистого более позднего пиритового агрегата размещаются изометричные крупные зерна пирита ранней генерации. Распределение примесных элементов в пиритах обеих генераций существенно не различается, средние содержания их даны в таблице.

Все пириты имеют значительное нарушение стехиометрии, что в большинстве случаев может

быть отражено формулой  $Fe_{1-x}S_2$ , причем поздний пирит более нестехиометричен: дефицит железа в пирите поздней генерации на 1–1,5% превышает аналогичное отклонение в пирите I генерации. Для пирита поздней генерации характерны и более высокие содержания примесей, включая Au и Ag.

Выполненные рентгеноструктурные исследования золотоносных кристаллов пирита показали, что существует прямая взаимосвязь между параметрами кристаллической решетки (межплоскостные расстояния  $a_0$ ) и содержанием золота в кристаллах (рис. 1) [Салихов, Бердников, 1985]. Содержания золота (в условных единицах) показаны на рис. 1 в логарифмическом масштабе. Известно, что изоморфное вхождение элемента-примеси в минерал влияет на метрические характеристики элементарной ячейки (наиболее чувствительно к изоморфным замещениям значение межплоскостного расстояния). Результаты данного исследования подтверждают, что структурные параметры пирита — минерала-концентратора меняются в соответствии с содержанием в нем золота. Учитывая значительное нарушение стехиометрии (дефицит железа), исследованные пириты вероятнее всего проявляют дырочный тип проводимости, вхождение золота носит изоморфный характер (изоморфизм замещения).

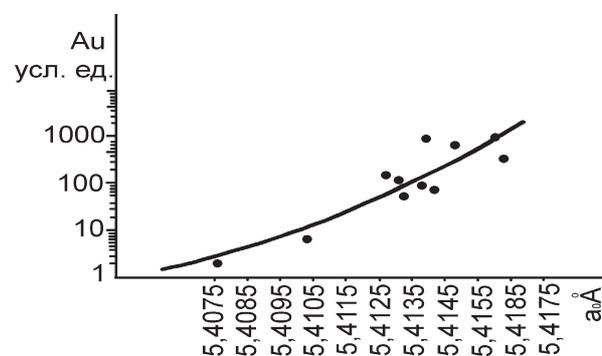


Рис. 1. Взаимосвязь между содержанием золота и величиной межплоскостных расстояний в пирите (месторождение Муртыкты)

Совершенно очевидно, что вышесказанное не исключает возможности скопления микрочастиц «невидимого» золота в объемных дефектах кристаллов пирита (совершенных природных

Таблица

Среднеарифметические содержания элементов-примесей в кристаллах пирита

Содержание в условных единицах		Содержание в масс. %					
Au	Ag	Cu	Pb	Zn	As	Ni	Co
1,27	6,07	0,19	0,10	0,09	0,12	0,17	0,003

Примечание: методы анализа — нейтронно-активационный и атомно-абсорбционный.

кристаллов практически нет), либо декорирования им линейных дефектов, границ зон роста и т. п. (при изучении дефектов в кристаллах золото нередко используется для искусственного декорирования последних).

Для подтверждения высказанных предположений о возможных структурных позициях золота в пирите необходимы корректные исследования, в которых учитывались бы особенности свойств и структуры кристаллов пирита: степень нестехиометрии, виды собственных и примесных структурных дефектов, валентности ионных групп, тип проводимости, эффект Холла, плотность минерала, состав и содержание примесей.

Учитывая дефектность структуры природных пиритов: нарушение стехиометрии, наличие примесей, различие в типах проводимости — вхождение золота возможно как в катионные узлы решетки (изоморфизм замещения), так и в интерстициальные («межузельные») положения (изоморфизм внедрения).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы MinUrals № ICA—2—СТ—2000—0100111.

#### *Литература:*

- Баринкова Н.Ю.** Термоэлектрические свойства арсенидопиритов и пиритов месторождения Скальное // Типоморфизм минералов — индикатор рудоносности. М.: ИМГРЭ, 1993. С. 94—101.
- Бортников Н.С., Кабри Л., Викентьев И.В. и др.** Невидимое золото в сульфидах из современных подводных гидротермальных построек // Докл. РАН. 2000. Т. 372. № 6. С. 804—807.
- Викентьев И.В.** Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд: Автореф. дис. ... д-ра г.-м. н. / МГУ. М., 2001. 45 с.
- Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С. и др.** Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1977. 184 с.
- Жмодик С.М., Лисицын А.П., Симонов В.А. и др.** Пространственное распределение Au в образцах океанических гидротермальных сульфидных руд (поля Логачев и Брокен Спур, САХ) // Металлогения древних и современных океанов — 2001. История месторождений и эволюция рудообразования / ИМ УрО РАН; ЮУрГУ. Миасс. 2001. С. 61—67.
- Кныш С.К.** Вертикальная зональность золотого оруденения в одном из районов Восточного Саяна по данным термобарогеохимии // Генетическая минералогия (по включениям в минералах) / ИГиГ СО АН СССР. Новосибирск. 1978. С. 111—118.
- Красников В.И., Фаворов В.А., Суматохин В.А. и др.** Методические рекомендации по использованию электрических свойств рудных минералов для изучения эндогенных месторождений. Л.: ВСЕГЕИ, 1983. 91 с.
- Летников Ф.А., Вилор Н.В.** Золото в гидротермальном процессе. М.: Недра, 1981. 224 с.
- Ляликов Ю.С., Радауцан С.И., Копанская Л.С. и др.** Аналитическая химия полупроводников. Кишинев: Штиинца, 1975. 217 с.
- Масленников В.В.** Эволюция минералообразования при формировании колчеданных месторождений // Металлогения древних и современных океанов — 2001 / ИМ УрО РАН; ЮУрГУ. Миасс. 2001. С. 54—60.
- Новгородова М.И., Гамянин Г.Н., Цепин А.И. и др.** Типоморфизм золотоносных сульфидов и их минеральных ассоциаций // Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980. С. 44—57.
- Ормонт Б.Ф.** Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1968. 487 с.
- Салихов Д.Н., Бердников П.Г.** Магматизм и оруденение позднего палеозоя Магнитогорского мегасинклиория. Уфа: БФАН СССР, 1985. 95 с.
- Таусон В.Л., Кравцова Р.Г.** Оценка примеси золота в структуре пирита эпитермальных золото-серебряных месторождений (Северо-Восток России) // Записки ВМО. 2002. Ч. СXXXI. № 4. С. 1—11.