

М. С. САХАРОВА, Н. Н. КРИВИЦКАЯ

ОБ АРСЕНОПИРИТЕ КАК ИНДИКАТОРЕ УСЛОВИЙ РУДООБРАЗОВАНИЯ

В настоящее время выяснение физико-химических условий рудообразования становится одной из важнейших проблем изучения рудных месторождений. В этой связи все больший размах приобретают исследования газово-жидких включений в минералах, изучение минералов-геотермометров и других минеральных индикаторов рудоотложения. Одним из важнейших аспектов подобных работ является выяснение зависимости химического состава минералов от условий кристаллизации. Широкой известностью пользуются работы по изучению железистости сфалеритов (Куллеруд, 1959; Сазонов, 1961; Годовиков, Птицын, 1965), об особенностях состава пирротина различного генезиса (Арнольд, 1966; Елисеев, 1958, и др.).

К числу минералов—геологических термометров—относится также арсенопирит. Согласно исследованиям Л. Кларка (1966), отношение серы к мышьяку (S/As), а также рентгенометрические параметры этого минерала находятся в зависимости от температуры кристаллизации. Арсенопирит пользуется широким распространением в рудных месторождениях и особенно типичен для золото-пирит-арсенопиритовых жил. Однако до последнего времени исследованию природного арсенопирита уделялось недостаточно внимания.

ОБЩИЕ ДАННЫЕ ОБ АРСЕНОПИРИТЕ ДАРАСУНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Нами исследовался арсенопирит из Дарасунского золоторудного месторождения Восточного Забайкалья. Месторождение представлено серией кварц-сульфидных жил восток-северо-восточного, северо-западного и близширотного простирания, вмещающихся габброидами нижнего палеозоя и серией среднепалеозойских пород гранитоидного состава. Оруденение связано с южнокиммерийским тектоно-магматическим циклом (Тимофеевский, 1962).

Руды месторождения характеризуются сложным полиминеральным составом (Сахарова, 1966). Широким распространением в них пользуются сульфиды железа — пирит, арсенопирит, халькопирит, пирротин, присутствуют сфалерит, галенит. Характерны значительное количество сульфосолей — блеклых руд, бурнонита, различных сульфовисмутитов и сульфоантимонитов свинца, присутствие теллуридов. Важная роль принадлежит самородному золоту. Комплекс нерудных минералов представлен кварцем, карбонатами (анкерит, кальцит), серицитом, турмалином и некоторыми другими.

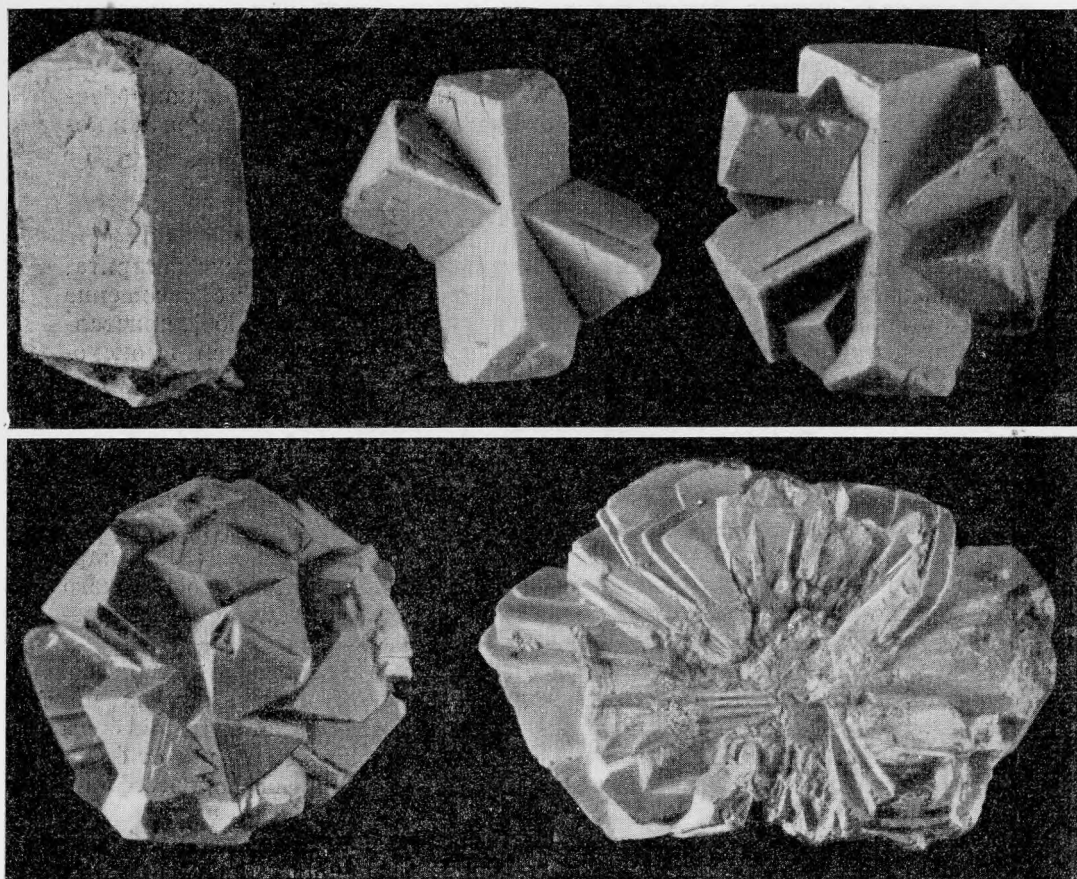


Рис. 1. Форма кристаллов арсенопирита и их сростки. Увел. 6

Арсенопирит развит в тесной ассоциации с пиритом и кварцем. Он присутствует во всех рудных телах месторождения и по распространенности в рудах уступает лишь пириту. Основная его масса локализуется в жилах, некоторая часть арсенопирита приурочена к серицитизированным зонам дробления (Сахарова, Некрасов, 1964). Кристаллизация основной массы арсенопирита связана с одной из ранних (пирит-арсенопиритовой) стадий минерализации. Незначительная роль принадлежит мелкоигльчатому арсенопириту второй генерации, отмечающемуся в тонких секущих сульфидные агрегаты прожилках, а также возникающих реакционным путем (Сахарова, 1966). В рудных жилах арсенопирит наблюдается в призальбантовых частях; его кристаллы обычно ориентированы перпендикулярно зальбандам жил, образуя друзовые агрегаты, щетки и сростки, нарастающие на кварц и мелкозернистые пирит-арсенопиритовые агрегаты. Кристаллы имеют призматический или шестоватый облик; их размер колеблется от нескольких миллиметров до 1—2 см.

Своеобразной морфологией отличаются кристаллы арсенопирита, развитые в составе метасоматических агрегатов. Они представлены как единичными кристаллами, так и двойниковыми и тройниковыми сростками крестообразного или «звездчатого» облика. Встречаются сростки, содержащие свыше десятка индивидуальных, обладающие сферическим обликом (рис. 1). Гониометрические измерения показали, что в рассматриваемых образованиях наиболее развиты грани (230) и (101), реже встречаются грани (012) и в единичных случаях — (010).

Хорошая огранка арсенопирита из метасоматических серицитовых зон, наличие внутри кристаллов включений серицита, рутила и ранее выделившегося пирита, приуроченность минерала к скрытым трещинам — все эти особенности типичны для метакристаллических образований (Генкин, 1963) и свидетельствуют о метасоматическом росте арсенопирита в подобных зонах.

ОТНОШЕНИЕ S/As В АРСЕНОПИРИТЕ

Одной из важнейших особенностей химического состава арсенопирита, тесно связанной с условиями его кристаллизации, является соотношение серы и мышьяка (S/As). Согласно исследованиям Л. Кларка (1966), кристаллизация искусственного арсенопирита, обогащенного мышьяком, происходит в более высокотемпературных условиях (свыше 600°), в то время как образованию разностей, богатых серой, благоприятствует более низкая температура, либо (при постоянном значении температур), увеличение давления. Л. Кларком также показана зависимость рентгенометрических параметров арсенопирита от соотношения S/As. При этом особую чувствительность к изменению рассматриваемого отношения обнаруживает линия с межплоскостным расстоянием, $d = 1,63$, индицируемая Л. Кларком (1966) как (131). По данным изменения указанного межплоскостного расстояния Л. Кларком построена диаграмма зависимости состава арсенопирита от температуры (рис. 2).

Исследование химического состава кристаллов арсенопирита (табл. 1), отобранных из различных рудных жил Дарасунского месторождения, показало, что все исследованные образцы характеризуются избытком серы (недостатком мышьяка). Отношение S/As в минерале колеблется от 1,020 до 1,381, закономерно возрастают на нижних горизонтах восточного фланга месторождения.

Исследование тех же образцов на рентгенодифрактометре (табл. 2) показало, что серно-мышьяковое отношение в минерале связано прямо-

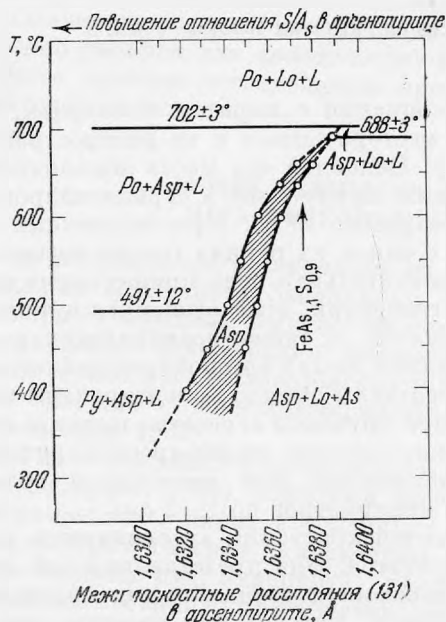


Рис. 2. Зависимость состава арсенопирита от температуры по данным измерений межплоскостных расстояний (131) для d_{131} (по Кларку, 1966)

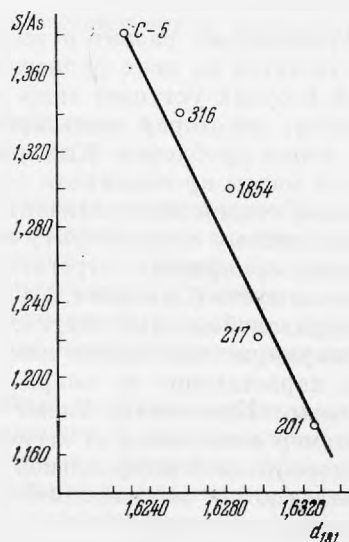


Рис. 3. Зависимость величины межплоскостного расстояния d_{131} от отношения S/As. Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 1

линейной зависимостью с величиной межплоскостного расстояния d (131) (рис. 3). Таким образом, выявленная Л. Кларком (1966) для искусственных арсенопиритов зависимость находит свое подтверждение на природных кристаллах.

Таблица 1

Химический состав арсенопирита, вес. %

Элемент	1	2	3	4	5	6
Fe	33,78	34,11	33,83	34,47	34,68	39,95
Cu	0,087	0,60	0,14	Сл.	0,38	Не опр.
Zn	0,26	Нег	0,48	»	0,28	»
Sb	Не опр.	0,042	0,0094	Не опр.	0,019	»
Bi	»	0,16	0,0065	»	0,015	»
Ag	»	0,0048	0,0034	0,007	0,022	»
Au	»	0,011	0,0035	0,026	0,0056	0,0042
As	44,38	41,43	41,54	41,69	39,61	38,85
S	19,83	21,90	21,97	23,24	23,13	22,91
H.о.	0,78	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Сумма	93,83	93,27	97,98	99,43	93,14	96,71
Формула минерала*	$Fe_{1,07}As_{0,98}S_{1,01}$	$Fe_{1,00}As_{0,92}S_{1,08}$	$Fe_{0,98}As_{0,98}S_{1,10}$	$Fe_{0,96}As_{0,87}S_{1,13}$	$Fe_{0,92}As_{0,86}S_{1,14}$	$Fe_{1,01}As_{0,84}S_{1,16}$
S/As	1,020	1,174	1,222	1,299	1,341	1,381
$d_{131}, \text{Å}$	Не опр.	1,6315	1,6271	1,6258	1,6245	1,6224

Аналитики К. И. Васильева, Л. В. Кочеровская

1 — обр. С-9, ж. Футбольная, гор. 266 м; 2 — обр. 201, ж. Медведевская, гор. 380 м; 3 — обр. 217, ж. Перспективная, гор. 210 м; 4 — обр. 1854, ж. Промежуточная, гор. 260 м; 5 — обр. 316, жила № 4, гор. 366 м; 6 — обр. С-5, ж. Медведевская, гор. 480 м.

* Пересчет на атомные количества выполнен после вычитания $ZnS \text{ Cu FeS}_2$.

Таблица 2

Результаты расчета дифрактограмм арсенопирита

Обр. 1854		Обр. 201		Обр. 1854		Обр. 201	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
10	3,66	15	3,65	15	1,627	18	1,632
10	2,84	10	2,85	15	1,609	22	1,612
—	—	6	2,81	10	1,583	10	1,588
100	2,66	100	2,68	—	—	7	1,542
—	—	8	2,55	15	1,528	8	1,533
60	2,42	50	2,44	15	1,340	10	1,345
10	2,19	8	2,20	5	1,296	6	1,299
10	2,09	12	2,10	5	1,274	6	1,278
—	—	5	2,01	5	1,216	7	1,219
10	1,934	10	1,948	—	—	8	1,109
50	1,815	30	1,818	5	1,068	6	1,070
10	1,751	20	1,758				

Примечание. В таблице приведен расчет дифрактограмм двух из пяти исследованных образцов. Все дифрактограммы хорошо соответствуют эталонным данным (Веггу, Thompson, 1962).

Величина отношения S/As в исследованных образцах арсенопирита, согласно данным Л. Кларка (1966), соответствует пониженному значению температуры кристаллизации и лежит в области ниже 400° (см. рис. 2). Однако следует указать, что полученные значения рентгеновских и частично химических характеристик не укладываются в указанную выше диаграмму и зависимость величин S/As и d (131) от температуры кристаллизации в природных гидротермальных арсенопиритах является иной.

Для выяснения температурного режима кристаллизации кварц-пирит-арсенопиритовой ассоциации Дарасунского месторождения нами исследовались температуры образования кварца, содержащего кристаллы арсенопирита и близкого к нему по времени образования. Температуру кристаллизации кварца изучали путем гомогенизации газовой-жидких включений и методом декрепитации в лаборатории термометрии МГУ.

Получены следующие результаты:

Температура кристаллизации арсенопирита по значению отношения S/As	Ниже 400° (6)
Температура кристаллизации кварца:	
по данным гомогенизации газовой-жидких включений (с поправкой +20°)	360—390° (3)
по методу декрепитации	340—420° (7)

Примечание. В скобках указано число исследований образцов.

Полученные данные показывают, что кристаллизация кварца, сопутствовавшего арсенопириту, видимо, отвечала интервалу температур 300—420°. Таким образом, значения температур кристаллизации арсенопирита, полученные по данным исследования серно-мышьякового отношения и температуры образования кварца, близки между собой. Значения температур хорошо согласуются с существующими представлениями об области устойчивости пирит-арсенопиритовой ассоциации. Изучение фазовых отношений в системе Fe—As—S (Кларк, 1966) показывает, что эти минералы могут сосуществовать в равновесии лишь при кристаллизации ниже $491 \pm 12^\circ \text{C}$ (см. рис. 2).

ЗОЛОТОНОСНОСТЬ И ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ

Среди других особенностей химического состава арсенопирита из Дарасунского месторождения следует в первую очередь отметить повышенную концентрацию золота. Вариационная кривая концентрации золота, построенная по данным спектрохимического изучения 72 мономинеральных образцов (рис. 4), показывает наличие одного четкого максимума, отвечающего интервалу содержаний 32—64 г/т, и свидетельствует о распределении золота в арсенопирите согласно с логарифмически нормальным законом.

Золото в арсенопирите присутствует в виде микроскопически различных выделений, а также в виде субмикроскопических частиц. Изучение зависимости концентрации золота от состава руд показывает, что содержание этого металла возрастает в участках наложения более поздней золотоносной ассоциации. Вне участков подобного наложения концентрация золота в арсенопирите низкая и не превышает первых г/т. Отложение золота на арсенопирите благоприятствует высокому значению электродного потенциала последнего минерала, способствующее выделению золота из растворов при электрохимическом взаимодействии сульфида с золотоносным раствором (Сахарова, Лобачева, 1967).

Концентрация кобальта и никеля в арсенопирите не превышает 0,1%. Отмечается некоторое увеличение содержаний этих элементов в арсенопирите из жил, вмещающихся породами габброидного состава, что, возможно, связано с извлечением указанных компонентов из вмещающих пород.

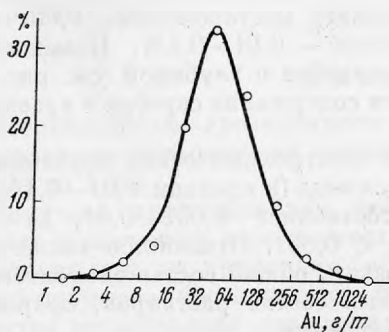


Рис. 4. Вариационная кривая концентрации золота в арсенопирите (по результатам 72 спектрохимических определений)

Горизонт, м	Bi		Ag	
	< 0,001	0,01-0,1	< 0,001	0,01-0,1
70				
160				
210				
260				
310				
360				
410				

Рис. 5. Концентрация Bi и Ag в арсенопирите западного участка Дарасунского месторождения (по данным 82 определений)

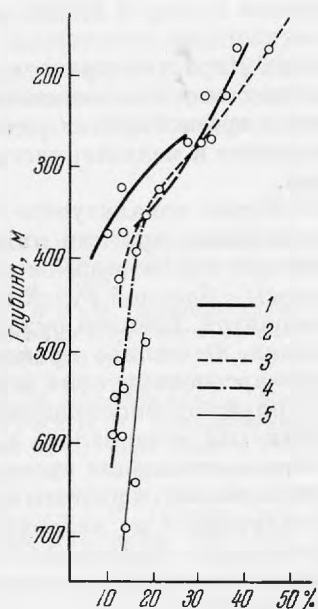


Рис. 6. Изменение с глубиной концентрации арсенопирита в рудных телах Дарасунского месторождения

1 — жила V Электрическая; 2 — жила IV Электрическая; 3 — жила II Электрическая; 4 — жила № 4; 5 — жила Медведевская

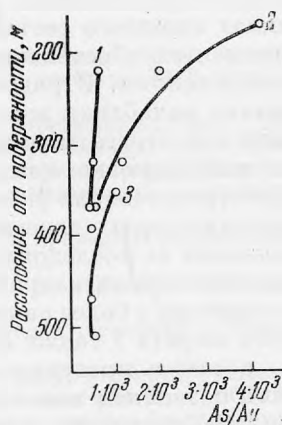


Рис. 7. Изменение с глубиной отношения As/Au в рудных телах Дарасунского месторождения

1 — жила IV Электрическая; 2 — жила II Электрическая; 3 — жила № 4

Характерна повышенная концентрация в минерале висмута и серебра. Среднее содержание висмута в целом по месторождению составляет 0,01—0,1%. При этом концентрация висмута в арсенопирите с глубиной возрастает, что отчетливо проявляется на примере западного участка месторождения (рис. 5). Концентрация серебра в исследованном минерале несколько варьирует, составляя на западном фланге месторождения 0,001—0,01%, а в его центральной и восточной частях — 0,01—0,1%. Намечается тенденция к увеличению концентрации серебра с глубиной (см. рис. 5), однако для первых 200 м от поверхности содержание серебра в арсенопирите также несколько повышено.

Помимо рассмотренных элементов спектрохимическим изучением в арсенопирите постоянно устанавливается медь (в среднем 0,01—0,1%). Среднее содержание (в %) марганца составляет 0,001—0,01, In < 0,001, Zn — 0,01—0,1, Pb — 0,01—0,1, Sb < 0,001. Отмечается также присутствие галлия и германия. Таким образом, общий состав элементов-примесей в арсенопирите отражает сложный состав растворов, сформировавшихся полиминеральные руды месторождения.

ПАРАГЕНЕТИЧЕСКАЯ АССОЦИАЦИЯ

На Дарасунском месторождении арсенопирит развит в составе кварц-пирит-арсенопиритовой ассоциации. Подобная ассоциация характерна для ряда известных золоторудных месторождений, например для Кочкарского на Южном Урале, для месторождения Колар в Индии и ряда других.

Минеральный парагенезис арсенопирита на Дарасуне проявлен весьма отчетливо. Он присутствует в жилах как простого, так и сложного состава. В первом случае в тесном парагенезисе с арсенопиритом развит серый полупрозрачный кварц шестоватого строения и мелкозернистый пирит II, тесно сростающийся с арсенопиритом.

В жилах сложного состава арсенопирит обычно локализуется в виде полос, несколько обособленных от полос, сложенных другими минеральными ассоциациями. В ряде случаев кварц-пирит-арсенопиритовые агрегаты слагают зальбанды жил, обрамляя полосы с блеклой рудой и халькопиритом или агрегаты со сфалеритом, бурнонитом, блеклой рудой и анкеритом, выполняющие центральные части жил. Отчетливо проявляется также пространственная разобщенность пирит-арсенопиритовых и пирротин-халькопиритовых агрегатов. Прожилки пирит-арсенопиритового состава отделены от последних перетертым глинистым материалом, а местами — зонками серицитизированных пород. Взаимоотношения арсенопиритовой ассоциации с более ранними (кварц-турмалиновой) и раннего крупнозернистого пирита I также отчетливо устанавливаются по наличию пересечений, а также пространственной разобщенности. Описанные взаимоотношения позволяют однозначно отделить парагенетическую ассоциацию арсенопирита от других, развитых на Дарасуне.

Арсенопирит на месторождении является основным носителем мышьяка. Доля мышьяка, связанного с другими минералами (блеклые руды и др.), невелика. Изучение распространенности арсенопирита в рудных жилах и пересчет данных опробования на мышьяк показывают, что в рудных жилах Дарасунского месторождения с глубиной понижается концентрация этого минерала (рис. 6). Подобное уменьшение содержания арсенопирита на нижних горизонтах происходит на фоне снижения общего количества сульфидов. При этом уменьшается распространенность галенита, блеклых руд, бурнонита, практически исчезают сульфоантимониты свинца. Вместе с тем относительная доля пирита в сульфидных агрегатах возрастает.

Другой отличительной особенностью минерального состава исследованных руд является изменение с глубиной отношения As/Au (рис. 7).

Пример изучения этого отношения в ряде жил месторождения показывает, что характер полученных кривых близок между собой и отношение As/Au в пределах исследованных глубин постепенно уменьшается при переходе от верхних горизонтов к нижним. Рассмотренная закономерность связана с изменением физико-химического режима рудоотложения в вертикальном разрезе рудных тел.

ВЫВОДЫ

1. Исследованные арсенопириты гидротермального происхождения характеризуются повышенным значением отношения S/As, изменяющимся от 1,02 до 1,38.

2. Получена прямолинейная зависимость между отношением S/As в минерале и значением межплоскостного расстояния d_{131} и, таким образом, подтверждена на природном объекте закономерность, выявленная для синтетического арсенопирита Л. Кларком.

3. Путем исследования отношения S/As в арсенопирите и температур образования кварца, содержащего включения арсенопирита, установлено, что кристаллизация последнего на Дарасунском месторождении протекала в интервале температур 420—340°.

4. Арсенопирит Дарасунского месторождения характеризуется повышенной концентрацией золота и является одним из основных его носителей в рудах. Распределение золота в арсенопирите отвечает логнормальному закону.

5. Содержание арсенопирита в рудных жилах месторождения закономерно уменьшается с глубиной.

6. Отношение концентраций мышьяка и золота (As/Au) в исследованных рудах с глубиной понижается.

ЛИТЕРАТУРА

- Арп о л ь д Р. Равновесные отношения между пирротинном и пиритом при температурах от 325 до 743° С.— Сб. «Проблемы эндогенных месторождений», вып. 3. Изд-во «Мир», 1966.
- Г е н к и л А. Д. Метакристаллы и избирательное замещение в рудах.— Докл. конференции «Проблемы постмагматического рудообразования», т. 1, Прага, 1965.
- Г о д о в и к о в А. А., П т и ц ы н А. Б. О вхождении железа в сфалерит в гидротермальных условиях.— Тезисы докл. II Всес. совещания по геотермобарометрии 20—25 сентября 1965 г. Новосибирск, 1965.
- Е л и с е е в Э. Н. Исследование химического состава природных пирротиннов.— Вестник ЛГУ, серия геол. и геогр., 1958, № 6, вып. 1.
- К л а р к Л. Фазовые отношения в системе Fe—As—S.— Сб. «Проблемы эндогенных месторождений». Изд-во «Мир», 1963, вып. 3.
- К у л е р у д Г. Система ZnS—FeS как геологический термометр.— Новости зарубежной геологии, 1959, вып. 16.
- С а з о н о в В. Д. К вопросу об определении температур отложения цинковых обманок по содержанию в них железа.— Труды Ин-та геол. АН Тадж. ССР, 1964, т. 4.
- С а х а р о в а М. С. Основные вопросы изоморфизма и генезиса блеклых руд.— Геология рудных месторождений, 1966, № 1.
- С а х а р о в а М. С., Л о б а ч е в а И. К. Электрохимическое исследование процесса отложения золота на сульфидах.— Геология рудных месторождений, 1967, № 5.
- С а х а р о в а М. С., Н е к р а с о в Е. М. Минералого-геохимическая характеристика и условия локализации новых типов золото-сульфидных руд Дарасунского месторождения.— Геология рудных месторождений, 1964, № 3.
- Т и м о ф е е в с к и й Д. А. Особенности геологического строения и структуры Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье). — Труды ЦНИГРИ, 1962, вып. 43.
- B e r g y L. a. T h o m p s o n R. X-ray powder data for ore minerals the Peacock atlas.— The Geological society of America. New York, 1962.