

## НЕЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ПОЗИЦИИ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В ЗОЛОТОСОДЕРЖАЮЩЕМ АРСЕНОПИРИТЕ ПО ДАННЫМ МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2003 г., В. В. Мурзин\*, В. А. Семенкин\*\*, С. Г. Суставов\*\*\*, Д. И. Кринов\*\*\*\*,  
А. П. Пикулев\*\*, О. Б. Мильдер\*\*

^Институт геологии и геохимии Уральского отделения РАН  
620151 Екатеринбург, Почтовый пер., 7;  
e-mail: [murzin@igg.uran.ru](mailto:murzin@igg.uran.ru)

\*\*Уральский государственный технический университет  
62002 Екатеринбург, УГТУ-УПИ;  
e-mail: [sva@etel.ru](mailto:sva@etel.ru)

\*\*\*Уральская государственная горно-геологическая академия  
620144 Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30

\*\*\*\*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
109017 Москва, Старомонетный пер., 35

Поступила в редакцию 07.12.2001 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии  $^{57}\text{Fe}$  изучены 8 проб арсенопирита из Кочкарского (Ю. Урал) и Нежданнинского (Сибирь) месторождений. Состав минерала характеризуется значительными вариациями содержания мышьяка и серы -  $\text{S}/\text{As} = 0.98-1.25$ . По данным INNA в арсенопирите содержится до 343.7 г/т Au, при этом в Нежданнинском месторождении более 95% его является химически связанным (Genkin et al., 1998). Мессбауэровские спектры  $^{57}\text{Fe}$  арсенопирита Кочкарского месторождения описываются суперпозицией трех квадрупольных дублетов, а в спектрах Нежданнинского месторождения присутствует, кроме того, синглетная компонента. По значениям  $I_s$  и  $Q_s$  (мм/с) ( $I_s = 0.238-0.276$ ,  $Q_s = 1.096-1.13$ ;  $I_s = 0.25-0.36$ ,  $Q_s = 0.59-0.79$  и  $I_s = 0.223-0.278$ ,  $Q_s = 1.32-1.55$ ) дублеты соответствуют или наиболее близки приведенным в литературе для арсенопирита  $\text{FeAsS}$ , пирита и/или марказита  $\text{FeS}_2$ , а также леллингита  $\text{FeAs}_2$ . В Кочкарском месторождении наблюдается закономерное увеличение  $I_s$  и уменьшения  $Q_s$  для всех трех позиций железа, описываемых дублетами, с ростом межплоскостного расстояния  $d_{202}$  и  $\text{S}/\text{As}$  арсенопирита. Предполагается, что каждую из них можно представить как совокупность полиэдров с определенным набором атомов S и As, "растворенных" в структуре арсенопирита и не образующих собственных минеральных фаз. Позиция железа, описываемая синглетом ( $I_s = 0.58-0.60$  мм/с), наиболее вероятна для изоморфного замещения его золотом.

Арсенопирит является квазистехиометрическим минералом, для которого характерны значительные отклонения химического состава от стехиометрического - обычно в пределах  $\text{Fe}_{1.0}\text{As}_{0.9}\text{S}_{1.1}$   $\text{Fe}_{1.0}\text{As}_{1.1}\text{S}_{0.9}$ , однако встречаются и более богатые серой или мышьяком. Состав арсенопирита уральских золоторудных месторождений стехиометричен или сера в нем преобладает над мышьяком  $\text{Fe}_{1.0}\text{As}_{1.03}\text{S}_{0.97}$  -  $\text{Fe}_{1.0}\text{As}_{0.70}\text{S}_{1.30}$ . Соотношение S и As в природном арсенопирите определяется термодинамическими ( $P$ ,  $T$ ) и физико-химическими (активность серы) условиями минералообразования и используется в качестве геотермометра и фугометра [2, 3].

Приводимые в литературе мессбауэровские параметры  $^{57}\text{Fe}$  арсенопирита, как правило, не привязаны к его химическому составу, а сам спектр представлялся как одиночный дублет с

изомерным сдвигом ( $I_s$ ) 0.25 мм/с и квадрупольным расщеплением ( $Q_s$ ) 1.05 мм/с при 300 К [4, 5]. Литературные данные о взаимосвязи мессбауэровских параметров арсенопирита со степенью его нестехиометричности нам не известны.

Установлено также, что этот минерал хорошо концентрирует золото как свободное, так и химически связанное (изоморфное) [6]. Для изоморфного вхождения золота в арсенопирит предлагались схемы:  $\text{Au}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$  [6],  $\text{Au} - \text{As}$  [7] или  $2\text{As}[\text{Fe}] - (\text{Au}, \text{Sb}) + \text{Fe}$  [8]. Ни одна из этих схем не обоснована в достаточной степени, хотя наиболее современные исследования методом мессбауэровской спектроскопии  $^{197}\text{Au}$  на природном и синтетическом материале [6, 9] указали на предпочтительность замещения золотом атомов железа. В некоторых работах установлена зависимость  $\text{As}/\text{S}$  в арсенопирите от уровня его золото-

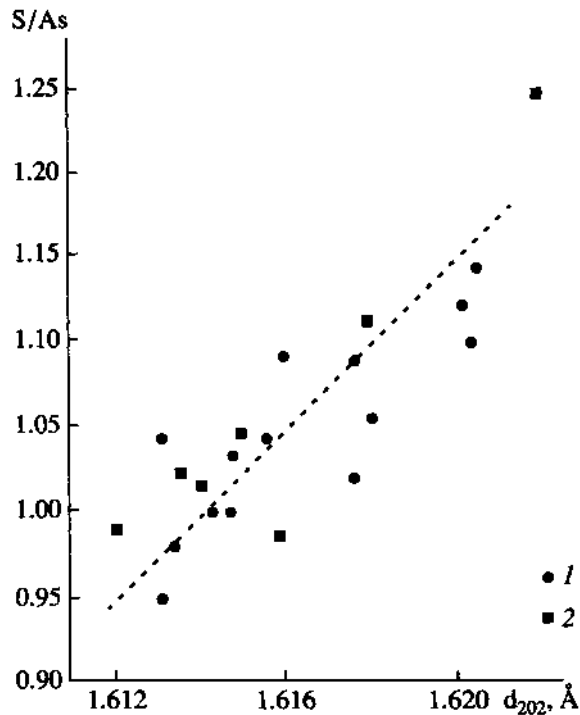


Рис. 1. Зависимость значений межплоскостного расстояния  $d_{202}$  и S/As арсенопирита Кочкарского рудного поля. 1 - по [13], 2 - данная работа.

ности, однако в одних случаях золото концентрируется в богатой мышьяком его разновидности [10,11], а в других - в богатой серой [12].

Данное исследование природного золотосодержащего арсенопирита проведено с целью уточнения электронного состояния атомов железа, которые наиболее вероятны для изоморфного замещения их атомами золота.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследования стал арсенопирит из Кочкарского (Ю. Урал) и Неждановского (Сибирь) месторождений, изученный методами мессбауэровской спектроскопии  $^{57}\text{Fe}$ , а также рентгеновским, нейтронно-активационным (INNA) и микрорентгеноспектральным анализами. Мессбауэровские спектры измерялись на прецизионном спектрометре СМ-2201 совместной разработки Уральского государственного технического университета и Института аналитического приборостроения РАН. Порошки проб смешивались с клеем БФ-6 и высаживались с плотностью 20 мг/см<sup>2</sup> на подложку из чистого алюминия. Измерения проводились в геометрии пропускания в режиме постоянного ускорения при комнатной температуре, а также для части образцов - при температуре жидкого азота. Скоростной диапазон  $\pm 3$  мм/с, калибровка по нитропруссиду натрия, зна-

чения изомерных сдвигов пересчитаны по  $\alpha\text{-Fe}$ . Полуширина линий калибровочного спектра 0.24 мм/с. Математическая обработка спектров осуществлялась с помощью пакета UNIVEM-4 (НИИ Физики, Ростов-на-Дону).

Съемка рентгеновских спектров производилась на дифрактометре ДРОН-2,0 в FeK $\alpha$  - излучении (аналитик С.Г. Суставов). Для интерпретации степени влияния нестехиометрии арсенопирита Кочкарского рудного поля на мессбауэровские параметры использовалась величина межплоскостного расстояния рентгеновской линии 202 ( $d_{202}$ ) которая обладает высокой чувствительностью к вариациям S/As и описывается уравнением регрессии:  $y = 17.073x - 26.542$ , где  $x$  - значение  $d_{202}$  в Å (рис. 1) [13]. Точность определения  $d_{202}$  составила  $\pm 0.0006$  Å.

## ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННЫХ ПРОБ

Изучены 6 проб арсенопирита с различными соотношениями S/As из Кочкарского золоторудного поля на Южном Урале (собственно Кочкарское и Ново-Троицкое месторождения) и 2 пробы из Неждановского месторождения в Сибири. Арсенопирит в Кочкарском рудном поле присутствует в рудах в виде отдельных кристаллов, гнездовых или прожилковых агрегатов в кварцевых жилах, березитизированных гранитоидах или измененных дайках - "табашках", имеющих кварцбиотитовый и кварц-амфибол-биотитовый состав. В южной части рудного поля (Ново-Троицкое месторождение) широко развиты густокрапленные кварц-арсенопиритовые руды шестоватого и радиально-шестоватого строения. Арсенопирит вместе с пиритом являются наиболее ранними сульфидами, подверженными в той или иной степени метаморфизму [13]. Наименее метаморфизованные кристаллы арсенопирита восточного фланга Ново-Троицкого месторождения имеют контрастное концентрически-зональное строение с зонами роста параллельными граням главных габитусных призм. Метаморфизованные агрегаты арсенопирита собственно Кочкарского месторождения обладают блочным, пятнистым строением, обусловленным снятием деформационных напряжений. Местами фиксируются процессы их грануляции. Арсенопирит из Неждановского месторождения представляет типичные для него руды, представленные кварц-серицит-карбонатными метасоматитами с рассеянной вкрапленностью сульфидов (пирита, арсенопирита). Более детальная характеристика его приведена в работе [12].

Химический состав зерен арсенопирита по данным рентгеноспектрального микроанализа приведен в табл. 1. Измерения проводились в нескольких точках в центральной и краевой частях зерен. В целом, изученные арсенопириты обладают значи-

Таблица 1. Средний химический состав арсенопирита

Номер образца	n*	Мас. %							Атомные %		S/As
		Fe	Co	Ni	As	Sb	S	Сумма	S	As	
Ш-117	10	35.35	0.06	0.07	44.82	0.03	21.31	101.64	35.00	31.53	1.11
ОК-2	5	34.60	0.16	0.07	45.24	0.06	19.58	99.70	33.22	32.85	1.01
ВВ-14	5	35.06	0.11	0.07	45.62	0.05	19.18	100.09	32.55	33.12	0.98
ВВ-20	5	34.95	0.21	0.10	45.49	0.05	19.12	99.91	32.50	33.10	0.98
С-35	5	34.53	0.05	0.07	41.96	0.06	22.46	99.13	37.24	29.77	1.25
233	11	35.08	0.05	0.05	42.13	0.04	22.50	99.85	37.05	29.69	1.25
11/31	4	34.80	0.05	0.05	41.59	0.03	22.14	98.66	36.91	29.68	1.24

\* Количество зерен арсенопирита, проанализированных рентгеноспектральным микроанализом в Институте геологии и геохимии УрО РАН, аналитик В.А. Вилисов. Условия анализа: Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 30 пА. Стандарты: CuKa, FeKa, SKa - CuFeS<sub>2</sub>, AsKa - InAs, SbLa - GaSb, NiKa и CoKa - 100% Ni, Co. Время экспозиции - 90-120 сек. Месторождения: Ш-117 - Ново-Троицкое; ОК-2, ВВ-14, ВВ-20 и С-35 - Кочкарское; 233 и 11/31 - Нежданинское.

тельными вариациями концентраций мышьяка и серы - 40.6-46.3 мас. % As (28.0-33.9 ат. %), 19.5-24.4 мас. % S (32.1-39.3 ат. %). Усредненные значения S/As в каждой пробе - 0.98-1.25. В качестве примесных компонентов в арсенопирите зафиксированы Co, Ni и Sb в суммарных количествах, не превышающих 0.5-0.6 мас. %. Отдельные зерна арсенопирита обнаруживают неоднородность их химического состава, достаточно хорошо коррелирующуюся с их строением. Блочные агрегаты зерен Кочкарского месторождения (пробы ОК-2, ВВ-14, ВВ-20, С-35), как правило, однородны по составу индивидуальных зерен, однако последние иногда значительно различаются между собой. Центральные части некоторых зерен несколько обогащены мышьяком и кобальтом по сравнению с краевыми (до 2 мас. % As и 0.1-0.3 мас. % Co). Концентрически-зональные кристаллы арсенопирита Ново-Троицкого месторождения (проба Ш-117) отчетливо зональны по концентрациям мышьяка и серы, но однородны по примесным компонентам - Ni и Co. При этом внутренние части одних кристаллов обогащены мышьяком по отношению к внешним, а других, напротив, обеднены им. Игольчатые кристаллы из Нежданинского месторождения, как правило, не зональны и лишь в одном из обр. 233 зафиксировано обогащение краевой зоны серой.

По данным INNA (аналитик А.Л. Керзин, ИГЕМ РАН) арсенопирит Кочкарского рудного поля содержит от 3.6 до 343.7 г/т золота и от 4.6 до 53.0 г/т серебра. При этом микроскопически, а также при электроннозондовом микроанализе частицы самородного золота или других золотых минералов нами не обнаружены. Содержание золота в арсенопирите проб 233 и 11/31 Нежданинского месторождения, определенное ионным микроанализом, составило, соответственно, 140.2 г/т и 129.1 г/т (по данным INNA 200-400 г/т), а методом мессбауэровской спектроскопии <sup>197</sup>Ai

установлено, что более 95% его является химически связанным [6].

## РЕЗУЛЬТАТЫ МЁССБАУЭРОВСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Полученные нами мессбауэровские спектры <sup>57</sup>Fe 6 проб арсенопирита Кочкарского месторождения с S/As = 0.98-1.25 (расчет по  $d_{202}$  дает S/As = 0.98-1.15) и 2 проб Нежданинского месторождения с S/As = 1.24-1.25 дублетоподобны. Линии спектров имеют несимметричную нелоренцеву форму, что свидетельствует о суперпозиционном их характере. Для проб Нежданинского месторождения они, кроме того, существенно различны по амплитуде. Присутствие магнитной сверхтонкой структуры спектров при комнатной температуре не выявлено (проводились дополнительные измерения в скоростных диапазонах а-Fe и а-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Спектры арсенопирита Кочкарского месторождения не описываются одним или суперпозицией двух дублетов и хорошо расшифровываются из модели, полагающей наличие трех квадрупольных дублетов с величиной квадрупольного расщепления сравнимой с полушириной линии поглощения (рис. 2). Для спектров проб Нежданинского месторождения введена, кроме того, синглетная компонента (рис. 3). При этом в моделях введено ограничение на относительную полуширину и амплитуду линий в пределах одной компоненты - они в каждом из дублетов равны.

Полученные исходя из указанных моделей мессбауэровские параметры, а также доли компонент, рассчитанные по соотношению площадей соответствующих им линий приведены в табл. 2. По значениям изомерного сдвига (Is) и, особенно, квадрупольного расщепления (Qs) дублеты соответствуют или наиболее близки к состоянию атомов железа в структурах арсенопирита FeAsS, пи-

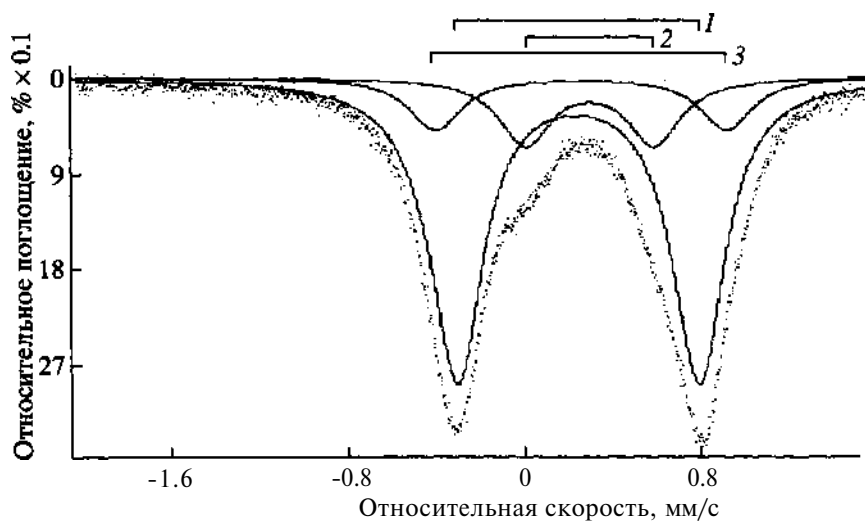


Рис. 2. Мёссбауэровский спектр Fe арсенирита обр. С-5 Кочкарского месторождения. 1-3 - дублеты.

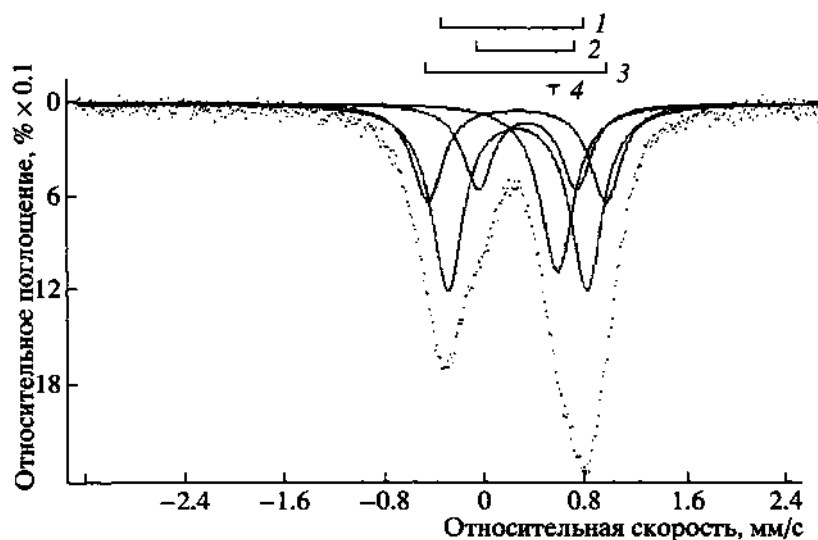


Рис. 3. Мёссбауэровский спектр  $^{57}\text{Fe}$  арсенирита обр. 11/31 Нежданинского месторождения. 1-3 - дублеты, 4 - синглет.

рита и/или марказита  $\text{FeS}_2$ , а также леллингита  $\text{FeAs}_2$  (соответственно позиции 1-3) (рис. 4). Трактовка состояния железа в позиции 4, описывающейся синглетом, будет обсуждена ниже.

Полученные данные могут объясняться как присутствием нескольких неэквивалентных структурных состояний (позиций) атомов железа в арсенирите, так и наличием фазовых смесей указанных минералов в различных количественных соотношениях. Поскольку визуальный отбор монофракций арсенирита под микроскопом не исключает попадание в пробу других минералов в виде мелких включений в его зернах, пробы последнего были дополнительно исследованы методом рентгенофазового анализа. При оцененной

чувствительности этого анализа в менее чем 5% линии иных минеральных фаз, кроме арсенирита, в рентгеновских спектрах зафиксированы не были. Исключение составляет проба С-35, в которой присутствуют лишь две наиболее характерные линии пирита очень слабой интенсивности. Включения иных фаз, кроме арсенирита, не были зафиксированы и при исследованиях срезов зерен арсенирита на оптическом и электронном микроскопах.

В пользу предположения о том, что каждой компоненте мёссбауэровских спектров соответствует соответствующая позиция (окружение) атомов железа в искаженной структуре арсенирита свидетельствует наличие прямолинейных

**Таблица 2.** Мёссбауэровские параметры железа Is и Qs (мм/с) для неэквивалентных позиций в арсенопирите и их доли (N, %)

Номер образца	$d_{202}$ арсенопирита	S/As расч. по $d_{202}$	S/As изм.	Позиция 1			Позиция 2			Позиция 3			Позиция 4	
				Is	Qs	N, %	Is	Qs	N, %	Is	Qs	N, %	Is	N, %
ВВ-14	1.6121	0.98	0.98	0.238 ± 0.001	1.115 ± 0.001	89.3	0.253 ± 0.003	0.695 ± 0.008	6.6	0.223 ± 0.005	1.55 ± 0.01	4.1	-	-
ОК-2	1.6140	1.01	1.01	0.241 ± 0.001	1.115 ± 0.002	81.8	0.296 ± 0.002	0.617 ± 0.005	13.0	0.248 ± 0.006	1.52 ± 0.03	5.2	-	-
ВВ-20	1.6160	1.05	0.98	0.241 ± 0.001	1.114 ± 0.001	86.4	0.294 ± 0.002	0.602 ± 0.004	8.9	0.271 ± 0.003	1.45 ± 0.01	4.7	-	-
Ш-117	1.6176	1.08	1.11	0.238 ± 0.001	1.104 ± 0.002	85.2	0.297 ± 0.003	0.594 ± 0.006	9.6	0.261 ± 0.005	1.44 ± 0.02	5.1	-	-
С-5	1.6188	1.10	-	0.241 ± 0.001	1.099 ± 0.002	78.5	0.304 ± 0.002	0.587 ± 0.003	14.7	0.264 ± 0.003	1.32 ± 0.01	6.8	-	-
С-35	1.6222	1.15	1.25	0.241 ± 0.001	1.096 ± 0.003	61.3	0.305 ± 0.001	0.608 ± 0.002	33.6	0.266 ± 0.003	1.33 ± 0.01	5.2	-	-
11/31	1.6140	-	1.24	0.276 ± 0.002	1.11 ± 0.02	41.3	0.36 ± 0.01	0.79 ± 0.01	17.9	0.278 ± 0.002	1.42 ± 0.03	21.3	0.600 ± 0.003	19.6
233	1.6129	-	1.25	0.268 ± 0.004	1.13 ± 0.04	47.9	0.33 ± 0.02	0.76 ± 0.03	18.5	0.270 ± 0.006	1.46 ± 0.08	20.1	0.58 ± 0.003	13.5

\* Образцы ВВ-14, ОК-2, ВВ-20, Ш-117, С-5 и С-35 - Кочкарское месторождение; обр. 11/31 и 233 - Нежданинское месторождение

зависимостей мёссбауэровских параметров компонент от величины межплоскостного расстояния  $d_{202}$  арсенопиритов Кочкарского месторождения (рис. 5). Особенно отчетливо такие зависимости проявляются для значений Is железа в позициях 2 (пиритовой) и 3 (леллингитовой), а также для значений Qs в позиции 3. В целом, с ростом межплоскостного расстояния  $d_{202}$  и, следовательно, отношения S/As наблюдается закономерное увеличение изомерного сдвига и уменьшения квадрупольного расщепления для всех трех позиций атомов железа в арсенопиритах Кочкарского месторождения. В арсенопирите Нежданинского месторождения наблюдается скачкообразное увеличение изомерного сдвига в позициях 1 и 2 и уменьшение квадрупольного расщепления в позиции 2 относительно таковых в Кочкарском месторождении.

В табл. 2 приведены также количественные соотношения атомов железа в различных позициях, определенные по площадям компонентов мёссбауэровских спектров. Как известно, площадь компоненты определяется двумя факторами - числом резонансных ядер и вероятностью эффекта Мёссбауэра. Если принять, что вероятность эффекта в дисульфидах примерно одинакова, то приведенные в таблице доли компонентов спектров будут в первом приближении отвечать долям атомов железа в той или иной позиции в структуре арсенопирита. В количественном отношении во всех изученных пробах преобладают атомы железа, находящиеся в собственно арсено-

пиритовой позиции 1 (41-89%). Доля железа в пиритовой позиции 2 увеличивается с 6.6 до 18.5% по мере возрастания S/As от 0.98 до 1.25, если исключить из выборки образец С-35, где эта доля (33.56%) завышена за счет присутствия в пробе собственной пиритовой фазы. Такие соотношения еще раз подтверждают, что происходит насыщение серой структуры арсенопирита, а не фиксация ее в самостоятельную богатую серой фазу - пирит или марказит. Доля атомов железа в позиции 3 в арсенопирите с S/As = 0.98-1.15 достаточно мала (4.1-6.8%) и не обнаруживает взаимосвязи с химическим составом. В пробах Нежданинского месторождения с S/As = 1.24-1.25 (по химическому анализу) она существенно выше - 20.1-21.3%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, величина изомерного сдвига (Is) ответственна за степень окисления, спиновое состояние и степень ковалентности атомов железа, а квадрупольное расщепление (Qs) - за степень окисления, спиновое состояние и степень искажения координационного полиэдра [15-17 и др.]. Большинство исследователей указывают, что железо в дисульфидах и диарсенидах железа находится в низкоспиновом состоянии  $Fe^{2+}$  [15, 18, 19], хотя другие считают для  $FeAsS$  более вероятным присутствие в них  $Fe^{3+}$  и комплексного радикала  $[AsS]^{3-}$  [12, 16, 17]. Тем не менее практически все исследователи признают, что анионный состав октаэдрического окружения атомов железа

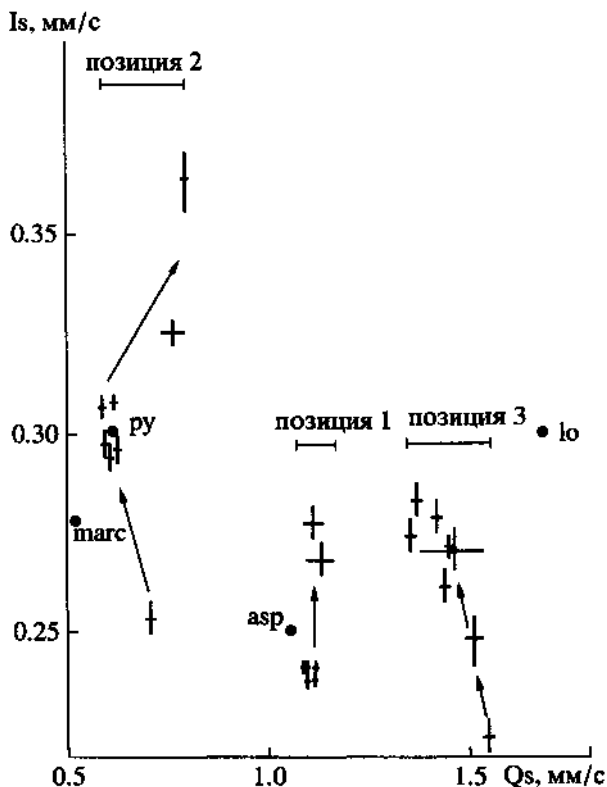


Рис. 4. Мёссбауэровские параметры железа в позициях 1-3 арсенопирита. Стрелками показано направление увеличения  $S/A_s$ . Параметры леллингита (lo), арсенопирита (asp) и пирита (py) по [4]; марказита (marc) по [14].

ответственен за степень искажения полиэдра и определяет различия значений квадрупольного расщепления в описываемых минералах. Последнее скачкообразно увеличивается от  $\sim 0.6$  мм/с в пирите и марказите (полиэдр из 6 атомов S) до 1.0-1.1 мм/с в арсенопирите (3 атома As и 3 атома S) и далее до 1.6-1.7 мм/с в леллингите (6 атомов As). Наиболее привлекательное объяснение этому дается в теории лигандного поля и заключается в степени участия части d-электронов атомов железа в связях катион-анион и особенностей распределения оставшихся d-электронов по  $t_{2g}$ -орбиталям [15,18,19]. Замещение атома серы мышьяком приводит к тому, что в каждой формульной единице оказывается на один электрон меньше, в результате чего один из d-электронов атома железа в арсенопирите и два d-электрона в леллингите вынуждены участвовать в связи катион-анион все более искажая координационный полиэдр.

В структуре пирита октаэдрические полиэдры соединяются лишь вершинами, что делает невозможным взаимодействие между соседними атомами железа. В марказите, арсенопирите и леллингите полиэдры имеют общие ребра, лежащие в плоскости (001), и для атомов железа, располо-

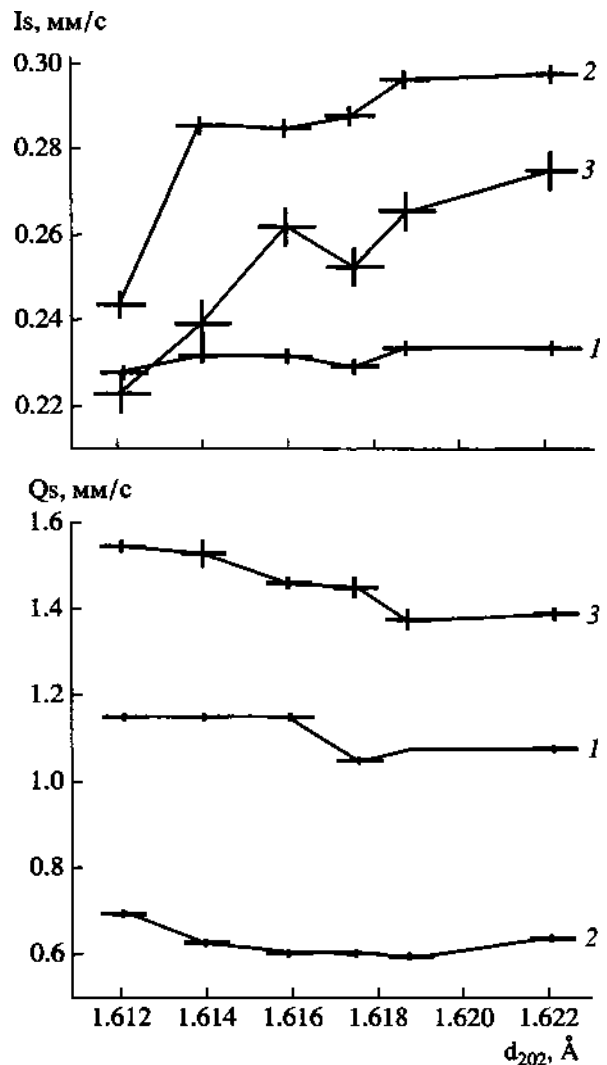


Рис. 5. Зависимость мёссбауэровских параметров железа в позициях 1-3 арсенопирита Кочкарского месторождения от межплоскостного расстояния  $d_{202}$

женных вдоль оси  $c$  в некоторых случаях такое взаимодействие становится возможным через это ребро. Характер этого взаимодействия в структурах описываемых минералов определяется различиями в размещении d-электронов на  $t_{2g}$ -орбиталях, ориентированной вдоль оси "с". Расположение последних таково, что в марказите атомы железа взаимно отталкиваются (d-оболочки заполнены), в леллингите взаимодействия их не происходит ( $t_{2g}$ -орбиталь вакантна), а в арсенопирите соседние атомы железа притягиваются из-за спаривания одного из d-электронов на  $t_{2g}$ -орбиталях (рис. 6). Следствием притягивания атомов железа является чередование вдоль оси "с" коротких (2.89 Å) и длинных (3.53 Å) расстояний металл-металл в арсенопирите. При этом валентность железа становится ниже, чем 2+. Данным же обстоятельством объясняется наиболее

низкое значение изомерного сдвига арсенопирита по сравнению с пиритом, марказитом и леллингитом [15].

Известно, что в изученном нами диапазоне химического состава арсенопирита наблюдается структурный переход от триклинной (псевдомонноклинной) у составов, близких к стехиометричным, к моноклинной (псевдоромбической) для составов, богатых серой [2, 20]. Повышение степени симметрии с ростом  $S/As$  и  $d_{202}$  проявленное в слиянии рефлексов 202, 121 и 012, наблюдалось также нами в арсенопиритах Кочкарского месторождения [21]. Граница перехода к псевдоромбической симметрии зафиксирована в образце с величиной межплоскостного расстояния  $d_{202} = 16222 \text{ \AA}$  и  $S/As_{\text{расч}} = 1.15$ , а при повышенном содержании в них Ni и Co (соответственно 1.2 и 1.7 мас. %) - в образце с  $d_{202} = 16222 \text{ \AA}$  и  $S/As = 1.25$ . В работе [22] рентгеновскими исследованиями граница перехода указана в интервале содержаний серы 35.2-36.2 ат. % ( $S/As = 1.12-1.18$ ). Этими же авторами предположено, что образование высокосернистого арсенопирита может быть обусловлено присутствием  $FeS_2$ , не раскристаллизовавшегося в самостоятельную минеральную фазу. Из образцов, изученных в настоящем исследовании, псевдоромбической симметрией характеризуется только образец С-35 ( $d_{202} = 16222 \text{ \AA}$ ,  $S/As_{\text{расч}} = 1.15$ ). Несмотря на то, что арсенопирит из Нежданинского месторождения характеризуется высоким отношением  $S/As = 1.24-1.25$  и низким уровнем содержания примесных компонентов (Ni+Co+Sb менее 0.2 мас. %), структура его отчетливо псевдомонноклинная. Одной из причин изменения симметрии арсенопирита рассматривается неравноценность атомов мышьяка и серы в гантелях  $[AsS]$  арсенопирита [23]. При этом в структуре минерала могут появляться гантели, имеющие состав  $[S_2]$  и  $[As_2]$ , а атомы железа разбиваются на две системы с разным окружением -  $4S+2As$  или  $4As+2S$ .

Выше сказанное позволяет принять следующую интерпретацию полученных нами значений мёссбауэровских параметров арсенопирита. Параметры собственно арсенопиритовой позиции 1 для проб с  $S/As = 1-1.15$  образуют на диаграмме Is-Qs (рис. 4) компактное поле вблизи значения, приводимого для арсенопирита ранее [4]. Дальнейшее увеличение  $S/As$  (пробы 11/31 и 233) сопровождается скачкообразным повышением изомерного сдвига (до 0.27-0.28 мм/с) при выдержанном квадрупольном расщеплении. Поскольку на рентгенограммах данных проб повышение симметрии не зафиксировано, то скачок мёссбауэровских параметров в данной позиции атомов железа, так же, как и в позиции 2, вряд ли можно связать с изменением симметрии структуры. Очевидно, существуют другие причины, влияющие на

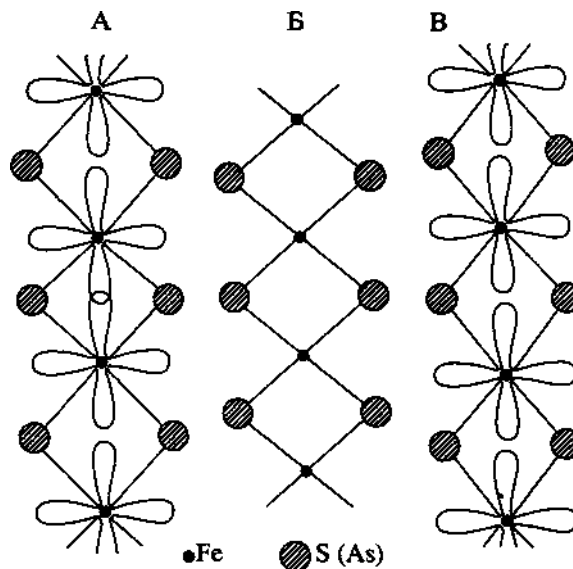


Рис. 6. Взаимодействие  $1z$ -орбиталей в направлении "с" в арсенопирите (А), леллингите (Б) и марказите (В) по [18].

ослабление электронной связи между атомами железа в этих позициях.

Мёссбауэровские параметры атомов железа в позиции 3 имеют в большинстве проб (с  $S/As = 1.05$  и более) промежуточные значения между арсенопиритом и леллингитом. Это состояние может описываться присутствием в структуре арсенопирита полиэдров, в которых число атомов мышьяка преобладает над числом атомов серы (например,  $4As+2S$ ), что лучше всего объясняет некоторое несоответствие высоких значений  $S/As$  в арсенопирите Нежданинского месторождения с высокой долей в нем железа в "леллингитовой" позиции 3 (20.1-21.3%). Для проб арсенопирита почти стехиометрического состава ( $S/As = 0.98-1.01$ ) характерны максимальные значения квадрупольного расщепления железа в позиции 3. В этих образцах возможно присутствие и собственно леллингитовых полиэдров (6 атомов мышьяка), но распределенных неупорядоченно, т.е. без образования кластеров с леллингитовой структурой.

Аналогично, судя по величине Qs, можно полагать, что полиэдры с железом в позиции 2 ("пиритовой") характеризуются преобладанием атомов серы над атомами мышьяка. Причем для всех проб арсенопирита с  $S/As = 1.0-1.1$  мёссбауэровские параметры практически идентичны таковым для состояния атомов железа в структуре пирита. Это означает, что железо в позиции 2 в этих пробах (9-15%) находится в полиэдрах, сложенных только атомами серы, однако сами полиэдры при этом не группируются в самостоятельную рентгеноразличимую фазу.

Арсенопирит Нежданнинского месторождения характеризуется в целом наибольшей степенью разупорядоченности в распределении атомов серы и мышьяка. В образцах 11/31 и 233 количество атомов железа, находящихся в наиболее упорядоченном арсенопиритовом состоянии (позиция 1), составляет менее 50%, в то время как значительная часть железа содержит в своем окружении большее число атомов мышьяка, нежели серы (позиция 3). Если учесть, что эти образцы максимально обогащены серой ( $S/As = 1.24-1.25$ ), то логично предположить, что синглетный компонент мёссбауэровского спектра обусловлен железом в слабо искаженных октаэдрических полиэдрах, сложенных атомами серы.

Чрезвычайно важным моментом в расшифровке положения атомов золота в структуре арсенопирита являются данные по мёссбауэровским параметрам  $^{197}\text{Au}$ , приведенные в работе [6] для изученных нами проб арсенопирита из Нежданнинского месторождения. В этой работе для химически связанного золота получен спектр с величиной изомерного сдвига  $Is = 3.54-3.58$  мм/с и очень маленькими или даже исчезающими величинами квадрупольного расщепления, что указывает на довольно симметричное анионное окружение атомов золота в структуре арсенопирита. Из зафиксированных нами нескольких позиций атомов железа только состояние его в позиции 4, описываемое синглетом и обнаруженное только в пробах 11/31 и 233, не противоречит данному условию. Полученные нами и имеющиеся в литературе данные пока не позволяют дать однозначную кристаллохимическую интерпретацию этой позиции железа. По величине изомерного сдвига (0.58-0.60 мм/с) она наиболее близка к октаэдрической позиции атомов железа в структуре пентландита -  $Is = 0.57-0.65$  мм/с [24]. Однако представляется более вероятным, что это железо, описываемое синглетом, находится в высокоспиновом состоянии в октаэдрическом окружении атомов серы, как это имеет место в грейгитте  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  (при комнатной температуре  $Is = 0.65-0.66$  мм/с) [15]. Высокая парамагнитность по отношению к грейгиту обусловлена тем, что в нашем случае отсутствует магнитная упорядоченность, свойственная шпинелям.

## ВЫВОДЫ

1) Природные арсенопириты изученного нами диапазона химического состава ( $S/As = 0.98-1.25$ ) характеризуются несколькими позициями атомов железа в своей структуре. Помимо собственно арсенопиритовой позиции 1, часть атомов железа имеет электронное состояние, отвечающее такому в пирите (позиция 2), близкое к состоянию в леллингитте (позиция 3), а также особое, характеризующееся на мёссбауэровских спектрах синг-

летом с изомерным сдвигом 0.58-0.60 мм/с относительно  $a\text{-Fe}$  (позиция 4).

2) Каждую из позиций 1-3 можно представить как совокупность полиэдров с соответствующим им набором атомов серы и мышьяка, "растворенных" в структуре арсенопирита и не образующих собственных минеральных фаз. Количество железа в позициях 2, 3 и 4 достигает, соответственно, 18.5, 21.3 и 19.6%.

3) Значения мёссбауэровских параметров  $Is$  и  $Qs$  железа в позициях 1-3 арсенопирита Кочкарского месторождения закономерно изменяются в пробах с различным отношением  $S/As$  (0.98-1.15) и величиной межплоскостного расстояния  $d_{202}$  (1.6121-1.6222 Å). Арсенопирит Нежданнинского месторождения ( $S/As = 1.20-1.24$ ) характеризуется наиболее высокими значениями изомерного сдвига  $Is$  в позициях железа 1 и 2.

4) Зафиксированная в арсенопирите Нежданнинского месторождения позиция 4 атомов железа наиболее вероятна для изоморфного их замещения атомами золота, однако полученные данные пока не позволяют дать ее однозначную кристаллохимическую интерпретацию.

*Исследования проводились при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 99-05-64280 и № 99-05-65640).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Суставов С.Г., Мурзин В.В., Иванов О.К., Литовко Д.Н.* Арсенопирит // Минералогия Урала: Арсениды и стибниды. Теллуриды. Селениды. Фториды. Хлориды и бромиды. Свердловск: УрО АН СССР, 1991. С. 4-12.
2. *Kretschmar U., Scott S.D.* Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application // *Can. Miner.* 1976. V. 14. № 3. P. 364-386.
3. *Sharp Z.D., Essene E.J., Kelly W.C.* A reexamination of the arsenopyrite geothermometer: pressure considerations and applications to natural assemblages // *Can. Miner.* 1985. V. 23. № 4. P. 517-534.
4. *Imbert P., Gerard A., Wintenberger M.* Etude des sulfures arseniosulfure et arseniure de fer naturels par effect Mossbauer // *C.R.* 1963. V. 256. P. 4391-4393.
5. *Гончаров Г.Н., Останевич Ю.М., Томилов СБ.* Исследование сульфидов железа с помощью эффекта Мёссбауэра // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1970. № 8. С. 79-88.
6. *Genkin A.D., Bortnikov N.S., Cabri L.J. et al.* A multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal gold deposits in Siberia, Russian Federation // *Economic Geology.* 1998. V. 93. № 4. P. 463-487.
7. *Boyle R.W.* The geochemistry of gold and its deposits // *Geol. Surv. Canada Bull.* 1979. № 280. P. 584.
8. *Johan Z., Marcoux E., Bonnemaison M.* Arsenopyrite aurifere: mode de substitution de Au dans la structure de  $\text{FeAsS}$  // *Compte Rendus Academie des Sciences, Paris.* 1989. T. 308. Ser. II. P. 185-191.



9. Wu X., Delbove F., Tourey J.C. Condition of formation of gold-bearing arsenopyrite: a comparison of synthetic crystals with samples from Chatelet gold deposit, Creuse, France // *Miner. Deposita*. 1990. V. 25. (Suppl.). P. 8-12.
10. Stankovic J., Jancula D. К typochemizmu arzenopyritu z niektorych lozisk na juznych svahoch Nizkych Tatier. *Miner. Slov.* 1981. V. 13. № 4. P. 373-377.
11. Boiron M.C., Cathelineau M., Trescases J. J. Conditions of gold bearing arsenopyrite crystallization in the Ville-ranges basin, Marche-Combrailles shear zone, France: a mineralogical and fluid inclusion study // *Econ. Geol.* 1989. V. 84. № 5. P. 1340-1362.
12. Генкин А.Д. Золотоносный арсенопирит из золоторудных месторождений: внутреннее строение зерен, состав, механизм роста и состояние золота // *Геология рудных месторождений*. 1998. Т. 40. № 6. С. 551-557.
13. Сустанов С.Г., Кайнов В.И. Арсенопирит Кочкарского рудного поля на Южном Урале // *Материалы по минералогии месторождений Урала*. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. С. 37-43.
14. Evans B J., Johanson R.G., Senfile F.E. et al. The Mussbauer parameters of pyrite and marcasite with different provenances // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1982. V. 46. № 5. P. 761-775.
15. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981. 575 с.
16. Марфунин А.С., Мкртчян Л.Р. Мёссбауэровские спектры Fe<sup>57</sup> в сульфидных минералах // *Геохимия*. 1967. № 10. С.1094-1103.
17. Гончаров Г.Н., Останевич Ю.М., Томилов С.Б. Исследование сульфидов железа с помощью эффекта Мёссбауэра // *Изв. АН СССР. Сер геол.* 1970. № 8. С. 79-88.
18. Nickel E.H. The application of ligand field concepts to an understanding of the structural stabilities and solid solution limits of sulfides and related minerals // *Chem. Geol.* 1970. V. 5. P. 233-241.
19. Holliger F. Crystal chemistry of the chalcogenides and pnictides of the transition elements // *Struct. Bonding*. 1968. 4. P. 83-229.
20. Morimoto N., Clark LA. Arsenopyrite crystal - chemical relations // *Amer. Miner.* 1961. V. 46. № 6. P. 1448-1469.
21. Сустанов С.Г., Мурзин В.В., Иванов О.К., Литовско Д.Н. Арсенопирит // *Минералогия Урала: Арсениды и стибниды. Теллуриды. Селениды. Фториды. Хлориды и бромиды*. Свердловск: УрО АН СССР, 1991. С. 4-12.
22. Тюкова Е.Э., Махоркина Т.И. Арсенопирит: зависимость параметров кристаллической структуры от состава // *Записки Всес. мин. об-ва*. 1990. Ч. 119. Вып. 1. С. 93-97.
23. Пущаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М.: Геоинформмарк, 2000. 292 с.
24. Knop O., Huang C.-H., Woodhams F.W.D. Chalcogenides of the transition elements. VII. A mossbauer study of pentlandite // *Amer. Miner.* 1970. V. 55. № 7-8. P. 1115-1130.