

УДК 549.324.62:536

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ АРСЕНОПИРИТА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ НИЖЕ 300°C

© 2004 г. Е. Э. Тюкова, С. В. Ворошин

Представлено академиком В.И. Гончаровым 16.06.2004 г.

Поступило 16.06.2004 г.

Состав и ассоциации арсенопирита хорошо изучены экспериментально и теоретически в температурном интервале 358–700°C [1, 2]. Поведение этого минерала при температуре ниже 300°C, которая характерна для многих гидротермальных процессов, пока не имеет однозначной интерпретации. Ниже 358°C арсенопирит не синтезирован, и все физико-химические исследования сводятся к теоретическим расчетам [3], экспериментам по изучению поведения природного арсенопирита в растворах и воздушных средах с различными физико-химическими параметрами [4, 5], интерпретации данных об условиях образования природных ассоциаций [6]. В природе, в заведомо низкотемпературных парагенезисах, арсенопирит не встречается, поэтому правомерен вопрос о существовании нижнего предела устойчивости этого минерала при температуре около 250°C [7]. Задача настоящей работы – проведение термодинамических расчетов устойчивости арсенопирита в средне- и низкотемпературной области, базирующихся на наблюдаемых природных взаимоотношениях минералов.

Для природных образцов типичны ассоциации арсенопирита либо с пиритом (\pm пирротин), либо с леллингитом (\pm пирротин). На золото-кварцевом месторождении Игуменовское установлена четырехфазная ассоциация арсенопирита, леллингита, пирротина и пирита [8]. Необычным здесь является сонахождение пирита и леллингита, которые граничат без явных признаков замещения одного минерала другим. Брекчиевидные кварцевые жилы, содержащие эту ассоциацию, расположены в зоне дальнего экзоконтакта гранитоидного массива Улахан. Сульфидная вкрапленность в кварце представлена идиоморфными кристаллами арсенопирита и их агрегатами, насыщенными в центральных частях удлиненными зернами леллингита. Наблюдаются также агрегаты пирита и леллингита, между которыми иногда локализована

зона, сложенная арсенопиритом (рис. 1). Пирит в ряде случаев занимает крайнее положение в исследуемых агрегатах и характеризуется элементами кубической огранки и тонкозональным строением. Пирротин присутствует в арсенопирите и леллингите в виде мелких (0.01 мм) изометричных включений. Встречаются также крупные (до 0.4 мм) обособления пирротина, локализованные по краям сростаний пирита, арсенопирита и леллингита и в дефектах этих агрегатов. Можно говорить минимум о двух генерациях пирротина: 1) сингенетичном другим фазам системы Fe–As–S; 2) более позднем, цементирующем агрегатные сростания этих фаз. Кристаллизация пирита, вероятно, также не одноактна.

Арсенопирит характеризуется отсутствием явной зональности и узким интервалом состава: $As_{\min} = 33.4$; $As_{\max} = 37.6$; $As_{cp} = 34.8$ ат. %; $D = 0.6$; $N = 46$. Содержание серы в леллингите изменяется от 2.7 до 4.6 ат. % ($N = 9$), содержание As в пирите колеблется в пределах от 0.2 до 1.0 ат. % ($N = 14$) (табл. 1), причем пирит на контакте с леллингитом менее мышьяковистый (0.4–0.5 ат. %), чем на контакте с арсенопиритом (0.6–1.0 ат. %).

Температура гомогенизации газовой-жидкой включений во вмещающем кварце в непосредственной близости с сульфидным агрегатом, рассчитанная по 38 замерам, составляет $258 \pm 5^\circ\text{C}$ (для $p = 0.95$), с неопределенной ошибкой интерпретации [7]. Кварц в исследованном препарате равномернозернистый, насыщен гетерогенными включениями: существенно газовыми, газовой-жидкими, жидкими и газовой-жидкими с твердой фазой. Преобладают газовые включения.

Геологическая ситуация, в которой обнаружена четырехфазная ассоциация, допускает несколько путей ее образования: 1) в результате термального воздействия на ранее существовавший арсенопирит или его ассоциацию с пиритом; 2) пространственное совмещение более позднего пирита с ассоциацией арсенопирит + леллингит + пирротин; 3) равновесная кристаллизация всех четырех фаз. Проанализируем эти варианты.

Образованию полисульфидной ассоциации в результате метаморфизма мономине-

Северо-Восточный комплексный
научно-исследовательский институт
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Магадан

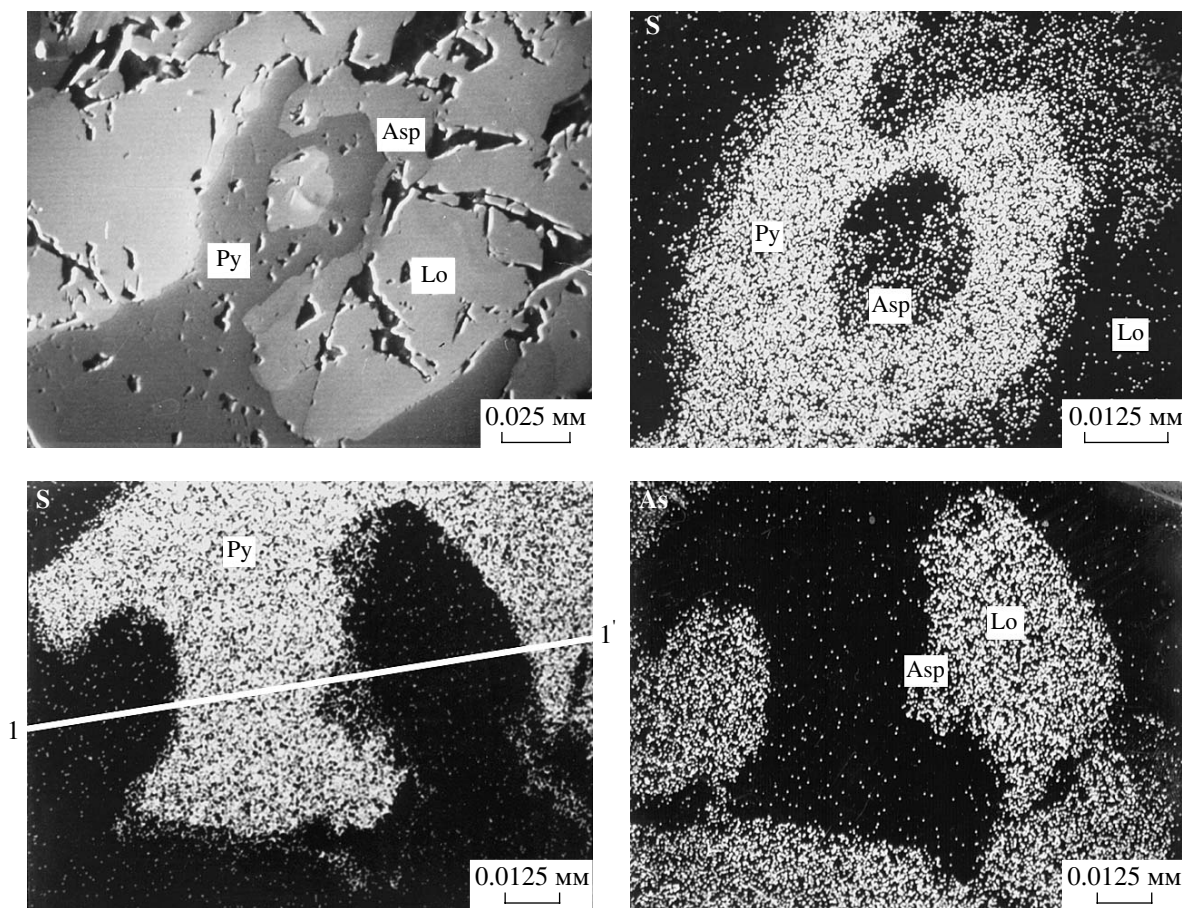


Рис. 1. Взаимоотношения пирита, арсенопирита и леллингита в образце с Игуменовского месторождения. Микрофотографии двух разных участков полированного шлифа в обратно-рассеянных электронах и характеристических лучах серы и мышьяка. Линией показан профиль сканирования 1–1', отображенный на рис. 2.

рального арсенопирита противоречит устойчивый состав фаз без реакционных каемок в пограничных областях (рис. 2). Лишь в некоторых случаях зону арсенопирита между леллингитом и пиритом можно трактовать как реакционную (см. рис. 1). При нагревании синтетического арсенопирита до температуры 692°C (при 1035 бар) в течение 6 ч [1] арсенопирит разлагается полностью на леллингит + пирротин + стекло As, S состава. В опытах Н. Чакраборти [5] при разложении арсенопирита в восстановительных условиях при взаимодействии с углекислым газом при 525–600°C происходит образование арсенида железа. При повышении парциального давления газа мышьяка вместо FeAs образуется FeAs₂. В изученном образце арсенопирит присутствует, т.е. либо реакция прошла не до конца, либо ассоциация образовалась другим путем.

Метаморфизм пирит-арсенопиритовой ассоциации также маловероятен. В эксперименте Л. Кларка [1] при нагревании ассоциации пирит + арсенопирит свыше 491°C в продуктах реакции разложения пирит и арсенопирит никогда не находились в физическом контакте, они всегда были разделены слоем пирротина. Со-

став арсенопирита в ранее изученной, заведомо метаморфизованной природной ассоциации с пиритом на Дегдеканском месторождении колеблется в значительных пределах ($As_{min} = 26.3$; $As_{max} = 40.1$; $As_{cp} = 34.5$ ат. %; $D = 4.1$; $N = 142$), а леллингит не контактирует с пиритом [9]. Арсенопирит из рассматриваемой ассоциации имеет устойчивый состав (см. табл. 1) и все фазы имеют физический контакт друг с другом.

В пользу существования ранней арсенопирит-леллингитовой ассоциации свидетельствует значительное содержание As в арсенопирите. Чрезвычайно высокая устойчивость арсенопирита к ретроградным преобразованиям не позволила бы быстро уравновесить уже завершивший кристаллизацию минерал с вмещающей средой при новых, более низкотемпературных условиях. В то же время сравнительно крупнокристаллические сращения пирита и леллингита в четырехфазовой ассоциации не имеют признаков одновременной кристаллизации.

Одновременная кристаллизация арсенопирита, пирита и леллингита возможна в случае существования нижнего температурного предела ус-

Таблица 1. Состав сосуществующих фаз по профилям сканирования

№ точки	Минерал	Мас. %				Ат. %		
		Fe	As	S	Сумма	Fe	As	S
Профиль сканирования 1-1'								
1	Lo	27.9	72.7	1.3	101.9	33.08	64.24	2.68
2	Asp	33.6	47.2	18.4	99.2	33.32	34.89	31.78
3	Lo	27.9	72.4	1.6	101.9	32.96	63.75	3.29
4	Pу	46.3	0.5	52.4	99.1	33.57	0.27	66.16
4	Pу	45.8	0.5	52.7	99	33.20	0.27	66.53
4	Pу	45.9	0.4	52.3	98.6	33.43	0.22	66.35
4	Pу	46.3	0.4	52.1	98.8	33.71	0.22	66.07
5	Pу	45.9	1.2	53	100.1	33.00	0.64	66.36
5	Pу	46.4	1.3	52.5	100.2	33.43	0.70	65.87
5	Pу	45.9	1.2	53	100.1	33.00	0.64	66.36
Профиль сканирования 2-2'								
1	Asp	34.2	47.2	18.2	99.6	33.83	34.80	31.36
1	Asp	33.6	48.4	18.1	100.1	33.20	35.65	31.15
1	Asp	34	47.7	18.1	99.8	33.64	35.17	31.19
1	Asp	34.1	47.8	18	99.9	33.74	35.25	31.02
1	Asp	33.7	48.2	18.5	100.4	33.09	35.27	31.64
2	Asp	33.8	48.1	18	99.9	33.46	35.49	31.04
2	Asp	33.7	48.4	18.3	100.4	33.15	35.49	31.36
2	Asp	34.2	48.3	18.1	100.6	33.62	35.39	30.99
2	Asp	33.9	48.2	17.3	99.4	33.91	35.94	30.15
3	Lo	28.1	70.1	1.9	100.1	33.59	62.45	3.96
3	Lo	28.5	70.7	2	101.2	33.66	62.23	4.11
3	Lo	27.2	69.9	2.2	99.3	32.72	62.67	4.61
4	Lo	28	71.4	1.9	101.3	33.13	62.96	3.92
4	Lo	27.7	71.2	1.9	100.8	32.95	63.12	3.94
4	Lo	27.1	71.1	1.7	99.9	32.63	63.81	3.57
4	Lo	27.7	71.1	1.6	100.5	33.18	63.48	3.34
5*	Pу	45.7	0.9	52.6	99.2	33.12	0.49	66.39
5*	Pу	46	0.7	52.4	99.1	33.38	0.38	66.24
6**	Pу	46	1.9	51.8	99.7	33.42	1.03	65.55
6**	Pу	46.3	1.6	51.8	99.7	33.62	0.87	65.51
6**	Pу	46	1.2	52.8	100.1	33.13	0.64	66.23
6**	Pу	45.9	1.4	52.8	100.2	33.04	0.75	66.21
6**	Pу	45.6	1.4	51.8	98.8	33.32	0.76	65.92

Примечание. Pу – пирит, Lo – леллингит, Asp – арсенопирит, * – контакт с леллингитом; ** – контакт с арсенопиритом. Профиль сканирования 1-1' показан на рис. 1, 2-2' находится за пределами микрофотографий. "Самебах", аналитик В.Я. Борхоев, СВКНИИ ДВО РАН. Условия съемки: $U = 20$ кэВ, ток в пучке 50 нА, ток на препарате 30 нА, сечение пучка 2-5 мкм, время интегрирования сигнала – 5 с. Аналитические линии для всех элементов K_{α} . Эталоны (мас. %) – арсенопирит (Asp 200): As – 43.49; S – 21.54; Fe – 34.77; пирит: Fe – 46.55; S – 53.45.

тойчивости арсенопирита [7]. Подтверждением данного положения могли бы служить находки либо ассоциации самородного мышьяка с пирро-тином, либо пирита с леллингитом (рис. 3). Авторы не обнаружили в литературе достоверных данных о существовании в природе какой-либо из них. П. Бартон [10] указывает на то, что "пирротин не совместим с кристаллическим мышьяком", не уточняя при этом температурный диапазон.

Ассоциация пирит + леллингит часто рассматривается как "запрещенная", поскольку пирит совместно с самородным мышьяком образуется при замещении арсенопирита в кислых растворах, а леллингит замещает арсенопирит в щелочной среде [4]. В то же время отмечается, что на поздних стадиях разнотипных месторождений в ассоциации с самородным мышьяком встречается как пирит, так и леллингит [4], что свидетельствует о

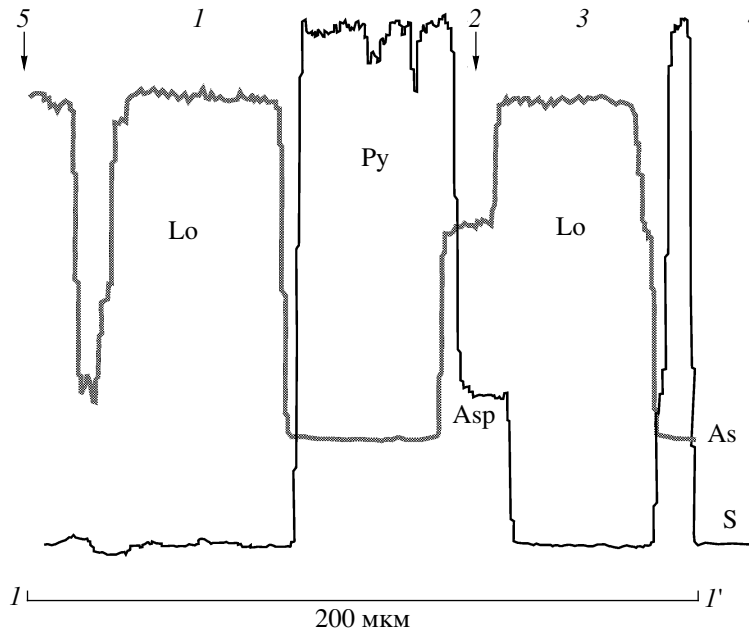


Рис. 2. Профиль сканирования по линии I-I' (см. рис. 1); цифры – точки анализов в табл. 1.

возможности существования ассоциации пирита с леллингитом.

Таким образом, расчеты теоретической возможности образования ассоциации леллингита с пиритом становятся важным аргументом для интерпретации природных ассоциаций. Возможно несколько способов расчета предполагаемой инвариантной точки пирит + арсенопирит + леллингит для бинарной системы пирит–леллингит.

Расчет методом минимизации свободной энергии Гиббса. Равновесное состояние изоморфной смеси определяется стремлением к минимуму ее свободной энергии ΔG . Поведение изоморфной смеси состава x_1 мольных долей первого компонента и x_2 мольных долей второго компонента управляется термодинамическими функциями смешения – разностями термодинамических функций твердого раствора и механической смеси компонентов того же состава:

$$\Delta G_{см}(x_1, x_2) = \Delta G_{тв.р-р}(x_1, x_2) - x_1 \Delta G_1 - x_2 \Delta G_2, \quad (1)$$

(ΔG компонентов реакции $FeAs_2 + FeS_2 = 2FeAsS$ приведено в табл. 2). Подставляя значения 1, 2, 3 из табл. 2 в уравнение (1), получаем $T_{кр} = 158$ К ($-115^\circ C$). Если использовать значение ΔG_{Asp} , полученное по данным [12], т.е. 4, 2, 3 из табл. 2, то $T_{кр} = 411$ К ($138^\circ C$). Если к данным Г. Покровски и др. [12] добавить точку П. Бартона [10] (ΔG_{Asp} для 298 К), то ΔG_{Asp} примет вид 5 (см. табл. 2), а $T_{кр} = 637$ К ($364^\circ C$). Таким образом, рассчитанные по разным константам минимальные температуры существования твердого раствора FeAsS составляют -115 ; 138 и $364^\circ C$.

Расчет, основанный на энергетической теории гетеровалентных замещений. Способ, предложенный В.С. Урусовым [13], основан на кристаллохимической модели определения термодинамических функций смешения. Критическая температура $T_{кр}$ в рамках теории регулярных растворов была определена в 1937 г. Р. Беккером [13] и связана с энергией смешения Q соотношением

$$T_{кр} = Q/2kN \text{ или } T_{кр} = Q/4, \quad (2)$$

при значениях Q в кал/моль.

Знание Q позволяет предсказать в этом приближении область несмесимости для любой бинарной системы. Энергия смешения Q или теплота смешения $\Delta H_{см}$ ($Q = \Delta H_{см}$) для FeAsS, в данном

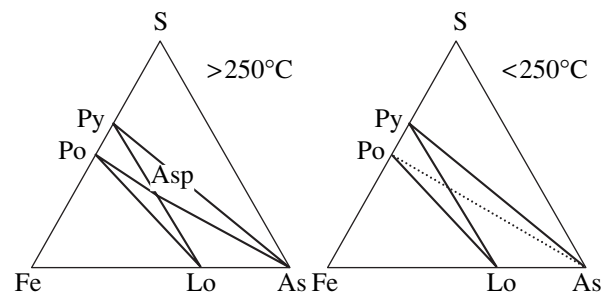


Рис. 3. Варианты фазовых взаимоотношений в системе Fe–As–S: выше $250^\circ C$ (конноды арсенопирит – пирит и арсенопирит – леллингит) и ниже $250^\circ C$ (конноды пирит – леллингит и пирротин – самородный мышьяк).

Таблица 2. Изменение ΔG для фаз в системе Fe–As–S (в Дж/моль, К)

ΔG_{Asp}	ΔG_{Lo}	ΔG_{Py}	Источник
$-169452 + 68.1997T$ (1)	$-43304.4 - 29.7067T$ (2)	–	[10]
–	–	$-300494.88 + 196.9837T$ (3)	[11]
$-71661 - 160.4T$ (4)	–	–	Данная работа*
$-55248 - 185.4T$ (5)	–	–	Данная работа**

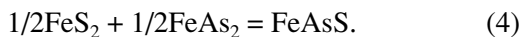
Примечание. Уравнения рассчитаны по методу наименьших квадратов с использованием данных: * [12]; ** [10] и [12].

случае для гетеровалентного изоморфизма S^{2-} и As^{3-} , будет определяться по формуле [13]

$$\Delta H_{\text{см}} = 2x_1x_2(x_1z_2^2 + x_2z_1^2)cnm(\Delta R/R)^2, \quad (3)$$

где x_1, x_2 – мольные доли компонентов соединения; z_1, z_2 – абсолютное значение зарядов, замещающих друг друга ионов; R_1, R_2, R_3 – межатомные расстояния соответственно Fe–S, Fe–As, As–S; $R = x_1R_1 + x_2R_2 + R_3$; ΔR – разность R_2 и R_1 ; m – число атомов в формуле соединения; n – координационное число; c – константа, характеризующая степень ковалентности соединения.

Мы рассматриваем образование одной молекулы арсенопирита из 1/2 мольной доли пирита и 1/2 мольной доли леллингита:



Подставляя в формулу (3) значения $z_1 = 2$; $z_2 = 3$; $R_1 = 2.25 \text{ \AA}$; $R_2 = 2.35 \text{ \AA}$; $R_3 = 2.33 \text{ \AA}$; $\Delta R = 0.10 \text{ \AA}$; $m = 3$; $n = 6$ [14]; $c = 40$ ккал для дисульфидов со структурой типа пирита с анионом $[S_2]^{2-}$ [13, стр. 64]; $R = 1/2 \cdot 2.25 + 1/2 \cdot 2.35 + 2.33 = 4.63 \text{ \AA}$; $(\Delta R/R)^2 = 0.000484$, получаем $\Delta H_{\text{см}} = 2.265$ ккал/моль и, в соответствии с формулой (2),

$$T_{\text{кр}} = 566.2 \text{ K} (293.2^\circ\text{C}).$$

Если принять $n = 4$ согласно [15], тогда по формуле (2)

$$T_{\text{кр}} = 377.5 \text{ K} (104.5^\circ\text{C}).$$

При расчете $(\Delta R/R)^2$ через объем элементарной ячейки получается абсурдное значение $T_{\text{кр}} = 9672^\circ\text{C}$.

Таким образом, проведенные несколькими способами расчеты предполагаемой инвариантной точки пирит + арсенопирит + леллингит плохо согласуются между собой, что является следствием невысокой точности существующих термодинамических констант для арсенопирита при температурах ниже 300°C . Тем не менее, значения 138; 364; 293.2 и 104.5°C достаточно близки к оценке нижнего температурного предела образования арсенопирита в природных образцах, установленного по температурам гомогенизации газовой-жидких включений вмещающего кварца, которая составляет около

250°C [7]. Такой результат, с учетом отсутствия достоверных находок в природе низкотемпературного арсенопирита (ниже 200°C), подтверждает возможность существования инвариантной точки в системе Fe–As–S в низкотемпературной области.

Авторы выражают признательность В.К. Симаковой за полезное обсуждение работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clark L.A. // Econ. Geol. 1960. № 55. Pt. 1. P. 1345–1381; Pt. 2. P. 1631–1652.
2. Kretschmar U., Scott S.D. // Canad. Miner. 1976. V. 14. P. 364–386.
3. Кольцов А.Б. // Вестн. ЛГУ. 1983. № 12. С. 10–17.
4. Пальянова Г.А., Колонин Г.Р. // Геохимия. 1991. № 10. С. 1481–1491.
5. Chakraborti N., Lynch D.C. // Metal. Trans. B. 1983. V. 14 B. P. 239–251.
6. Козлов Вл.К., Тюкова Е.Э., Козлов Вик.К., Борходоев В.Я. Субсолидусные фазовые взаимоотношения арсенопирита ниже 400°C в псевдобинарной системе пирит–леллингит. Деп. ВИНТИ. М., 1986. № 5171-В 86. 26 с.
7. Тюкова Е.Э., Козлов Вл.К. Новая инвариантная точка в системе Fe–As–S. Деп. ВИНТИ. М., 1986. № 5141-В 86. 12 с.
8. Тюкова Е.Э. Минералогия-генетические особенности месторождений Пионерского рудного узла (Северо-Восток СССР). Магадан. 1989. Ч. 1. 58 с.; Ч. 2. 36 с.
9. Ворошин С.В. // Геология руд. месторождений. 1988. № 4. С. 30–37.
10. Barton P.B. // Geochim. et cosmochim. acta. 1969. V. 33. P. 841–857.
11. Toulmin P. III., Barton P.B., Jr. // Geochim. et cosmochim. acta. 1964. V. 28. P. 641–671.
12. Pokrovski G.S., Kara S., Roux J. // Geochim. et cosmochim. acta. 2002. V. 66. № 13. P. 2361–2378.
13. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 250 с.
14. Шуй П.Т. Полупроводниковые рудные минералы. Л.: Недра, 1979. 288 с.
15. Костов И., Минчева-Стефанова Й. Сульфидные минералы. М.: Мир, 1984. 279 с.