

УДК 550.428 (571.5)

## ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОТНОШЕНИЯ ПИРИТА, УГЛЕРОДА И ЗОЛОТА НА МЕСТОРОЖДЕНИИ СУХОЙ ЛОГ И ТИПОМОРФИЗМ ПОВЕРХНОСТИ ПИРИТА

© 2009 г. В. Л. Таусон, В. К. Немеров, Э. А. Развозжаева, А. М. Спиридонов, С. В. Липко, А. Е. Будяк

Представлено академиком М.И. Кузьминым 22.09.2008 г.

Поступило 16.10.2008 г.

Месторождение Сухой Лог расположено в центральной части Байкало-Патомского нагорья [1, 2] и приурочено к терригенно-углеродистым отложениям хомолхинской свиты. Промышленное прожилково-вкрапленное золотосульфидное оруденение месторождения представлено главным образом ассоциацией: пирит, кварц, железомagneзиальные карбонаты. Углеродистое вещество рассеяно во всей массе пород, а также концентрируется в промежутках между минералами либо по квиважным трещинам. Валовое содержание углерода во вмещающих сланцах колеблется в пределах 0.5–5.0 мас. % (до 7 мас. %). Основную массу рассеянного углеродистого вещества составляет нерастворимое углеродистое вещество (НУВ, кероген), присутствующее в породах в тонкорассеянной и высокодисперсной формах [3, 4].

Ранее было установлено [5], что при последовательном концентрировании НУВ на начальных стадиях оставалась устойчивой ассоциация  $C-FeS_2-Au$ , в то время как карбонатные и силикатные минеральные составляющие пород легко отделялись. При дальнейшем обогащении углерода (более 50 мас. %  $C_{орг}$ ) происходило отделение сульфидов и уменьшение содержаний Au. Для выяснения наметившейся тенденции в связях  $Au-FeS_2-C$  нами сделана попытка установить формы совместного нахождения этих компонентов в золотоносных пиритах из рудной зоны месторождения Сухой Лог.

Кристаллы сульфидов (пирит) отобраны из штуфных проб рудной зоны месторождения (пробы 42-54; 112р-135; 109р-153.8) (табл. 1). Они изучались с помощью современных методов и технологий физико-химического и аналитического исследования. Применялись методы электронной спектроскопии – рентгеновской фотоэлектрон-

ной (РФЭС) и оже-электронной (ОЭС), в обоих случаях сопровождаемые ионным травлением поверхности (прибор LAS-3000 фирмы “Riber”, методические подробности см. в [6]), сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), в основном в режиме атомно-силового микроскопа (АСМ) в контактной моде (мультимикроскоп СММ-2000 отечественного производства). При анализе распределения золота по отдельным кристаллам в пробах применяли способ, описанный в работе [7]. Золото определяется из отдельных кристаллов методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ААС ЭТА), предел обнаружения 0.3 ppb, точность определения  $\pm 12\%$ . Все эти методы оказалось возможным применить к ограниченному числу проб, в которых присутствовали идиоморфные, достаточно крупные кристаллы, обычно представленные гранями куба или кубооктаэдра со слабо развитой гранью {111}. Размеры изученных кристаллов составляли 1–1.5 мм, до 4–5 мм. Кристаллы характеризовались довольно грубой и часто неравномерной “пиритовой” штриховкой граней, расстояние между штрихами варьирует от ~0.01 до 0.05 мм.

Анализ спектров РФЭС  $S2p$  и  $Fe2p$  показывает, что поверхность пирита содержит высокие концентрации сульфокси-анионов, наиболее часто встречается сульфит-ион ( $SO_3^{2-}$ ), реже тиосульфат ( $S_2O_3^{2-}$ ) и сульфат ( $SO_4^{2-}$ ). Ионное травление на глубину порядка 200 нм существенно снижает содержание сульфокси-анионов и при этом почти

**Таблица 1.** Валовые содержания углерода, золота и серы в исходных пробах

№ обр.	Зона отбора	$C_{орг}$ , мас. %	Au, г/т	S, мас. %
42-54	Рудная	1.72	19.44	8.26
112р-135	То же	1.74	4.9	2.4
109р-153.8	»	1.50	8.7	4.3

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

**Таблица 2.** Количественные данные по формам нахождения золота в пробах пирита месторождения Сухой Лог (методика определения по [7])

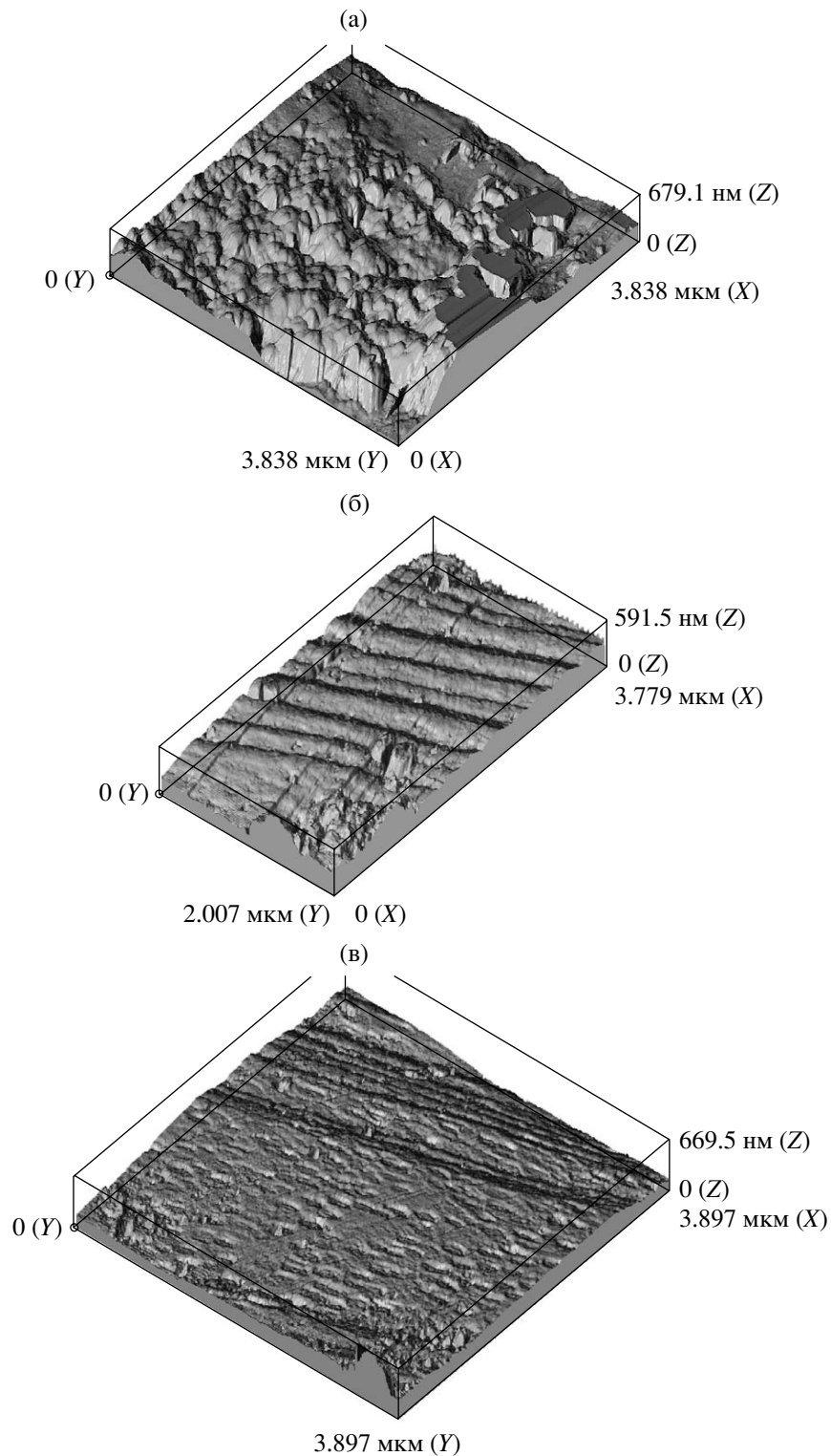
№ пробы	Число кристаллов в исходной выборке	Содержание Au, г/т			
		среднее по финальной выборке	структурная форма	собственная фазовая форма	кластеры, наночастицы, неавт. фазы
42-54	44	12.8	0.9	10.2	1.7
109p-153.8	45	9.8	0.9	6.8	2.1

не влияет на соотношение на поверхности других частиц серы – моно- и дисульфидных ионов ( $S^{2-}$  и  $S_2^{2-}$ ). Наличие двух последних (с преобладанием  $S^{2-}$ ) и появление пика Fe  $2p_{3/2}$  в районе 710 эВ указывают на присутствие на поверхности кристаллов пирита пирротиноподобной неавтономной фазы, представляющей собой слой переменного состава  $Fe^{2+}[S, S_2, S_n]^{2-}$  толщиной до 500 нм [8]. Хотя эта фаза может включать в свой состав сульфоксиданионы [8], данные травления показывают, что она, в большей мере, подстилает более тонкий поверхностный сульфоксидный слой. АСМ-изображение поверхности кристалла пирита с хорошо развитой, по данным РФЭС и ОЭС, неавтономной фазой представлено на рис. 1а. На рис. 1б показана наностриховка на грани пирита с высоким содержанием золота, которая демонстрирует фрактальность явления “пиритовой” стриховки, его существования на различных размерных уровнях. Расстояние между стрихами ~300 нм, глубина бороздок ~60 нм. На рис. 1в показаны упорядоченно расположенные овальные ямки (лунки) с соотношением большого и малого диаметров ~2 : 1. Ямки шириной 100–150 нм при глубине 20–30 нм, возможно, являются продуктами деятельности сульфатредуцирующих бактерий, поскольку находятся в пределах внешнего сульфоксидного слоя и не распространяются в подстилающий его слой сульфидной в основном неавтономной фазы. Как известно, ионы на поверхности находятся в “полурастворенном” состоянии и вполне могли использоваться какими-то видами бактерий для восстановления серы. Подобные образования (нанолунки и нанострихи) не наблюдались нами ранее при исследовании пиритов эндогенных месторождений – эпitherмальных золотосеребряных (Северное Приохотье, Приамурье), мезотермального золоторудного Зун-Холба (Восточный Саян), а также гидротермально синтезированных кристаллов [8].

Интересной особенностью пиритов Сухого Лога является поведение углерода. Обычно соединения углерода удаляются с поверхности при ее анализе, но в нашем случае при травлении кристаллов содержание углерода не удалось умень-

шить ниже ~30 ат. % даже в результате длительного травления (данные оже-спектроскопии, глубина травления до ~400 нм). Это говорит о парагенетической связи углерода и золотоносного пирита. На рис. 2 приведены оже-электронные спектры образца рудного пирита с содержанием золота 10 г/т до и после травления в течение 0.5 ч. Согласно РФЭС, на поверхности этого образца превалирует сульфит-ион. После травления сильно возрастет пик серы (рис. 2, внизу), но содержание углерода при этом почти не меняется. ОЭС-анализ свежего скола показывает присутствие 39 ат. % С и 3 ат. % N.

Поведение золота в кристаллах пирита изучено на примере двух проб, в которых оказалось возможным сделать достаточно представительные выборки кристаллов с естественной огранкой. Они резко отличаются от пиритов ранее изученных нами эндогенных месторождений – мезотермальных и эпitherмальных. Для последних зависимость концентрации равномерно распределенного Au от удельной поверхности среднего кристалла в выборке имела вид экспоненты, и экстраполяция к нулевой поверхности (на условно бесконечный кристалл) давала значения структурной составляющей на уровне 0.01–0.5 г/т [9]. В образцах Сухого Лога такая зависимость не наблюдается. Количественное определение золота в различных формах его нахождения в пирите выполнено по методике [7] путем анализа статистических выборок аналитических данных по отдельным кристаллам. Результаты представлены в табл. 2. Статистически достоверно выделяются три формы нахождения Au, причем структурная форма присутствует в довольно высокой, по сравнению с пиритами эндогенных золоторудных месторождений, концентрации 0.9 г/т. В данном случае из-за отсутствия зависимости содержания равномерно распределенного Au от удельной поверхности и невозможности отделить поверхностную составляющую мы не можем всю эту концентрацию расценивать как принадлежащую структуре пирита. Скорее всего, мы имеем дело с некоторым ультрадисперсным носителем золота, осевшим одновременно с пиритом и поэтому равномерно распределенным в нем. Это могут быть



**Рис. 1.** Трехмерные изображения характерных морфологических элементов поверхности пиритов Сухого Лога в атомно-силовом микроскопе. а – неавтономная фаза, б – нанострихи, в – нанолунки.

кластерные соединения золота с углеродом и другими органогенными элементами. В свою очередь, их трудно отделить от содержаний Au в форме наночастиц и неавтономных фаз, в кото-

рых элемент также распределен достаточно однородно. Как видно из табл. 2, содержания Au в этих формах составляют 25–44% от содержания Au в собственной фазовой форме (под которой

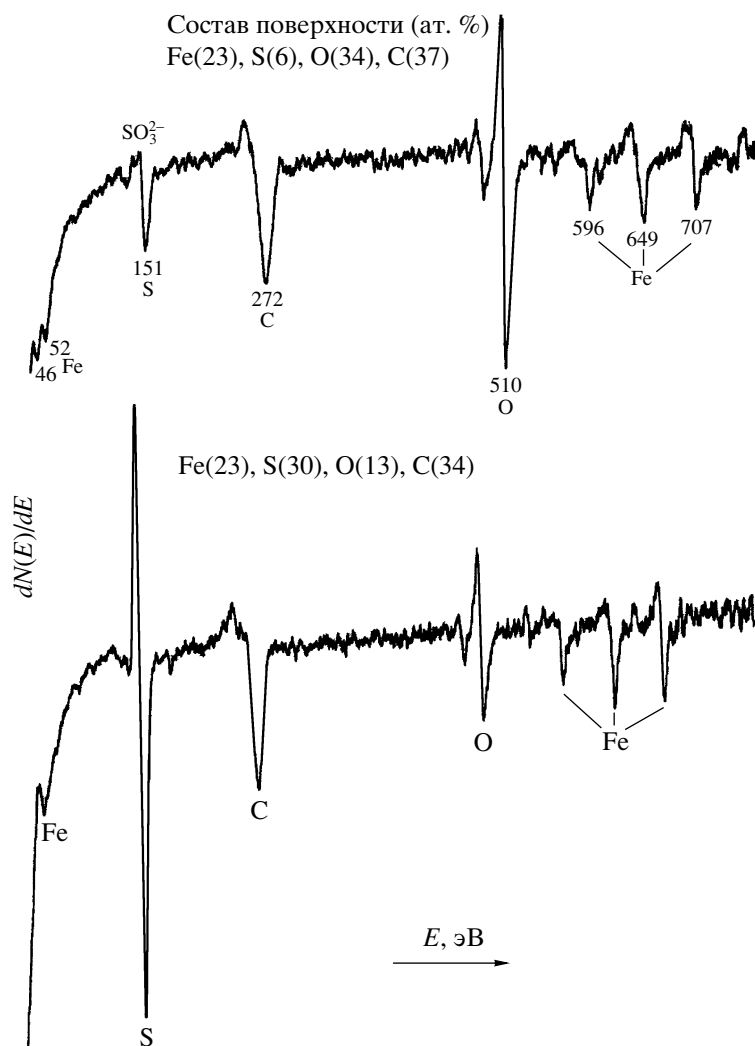


Рис. 2. Оже-электронные спектры образца золотоносного пирита (109p-153.8, табл. 2) до (вверху) и после (внизу) ионного травления  $\text{Ag}^+$  в течение 0.5 ч.

обычно понимаются частицы “свободного” элементного золота). Это может представлять проблему при извлечении металла, так как подобные формы “невидимого” золота, как правило, напрямую не цианируются [10].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют в пользу сингенетичности углеродистых фаз, пирита и золота в рудах месторождения Сухой Лог. Возможно, этим самым подтверждается участие металлоносных нефтидов в составе гидротермально-метасоматических флюидов при формировании жильково-вкрапленной рудной минерализации [3]. Нельзя исключать также роль бактериальных процессов на осадочно-гидротермальном этапе рудообразования [11], и наблюдаемые наноассоциаты могут являться реликтами диагенетического минералообразования. Это будет выяснено в предстоящем исследовании. Обнаружены специфические поверхностные нано-

структуры (нанолунки, нанощтрихи) пирита, не характерные для эндогенных пиритов и поэтому являющиеся типоморфными для пиритов Сухого Лога, как месторождения черносланцевой формации. Присутствие на поверхности пиритиноподобной неавтономной фазы представляет собой общее явление для пиритов любых обстановок и определяется физико-химическими условиями образования минерала (прежде всего, активностью серы), но значительное развитие сульфит-иона является типохимической чертой поверхности суходожского пирита, как и отмеченные выше особенности морфологии поверхности на наноразмерном уровне.

Сделанные нами наблюдения хорошо согласуются с данными работы [12], в которой отмечается тесная пространственно-временная связь серы и золота, подтверждаемая как на уровне микропарагенезов, так и изотопными исследованиями.

Представленные в настоящей работе результаты свидетельствуют в пользу существования единой рудообразующей системы, в которой золото, сера и углерод генетически связаны на уровне микропарагенезиса.

Авторы глубоко признательны Ю.В. Щеголькову за помощь в спектроскопических исследованиях.

Работа поддерживается РФФИ (гранты 06–05–64171, 08–05–00644) и СО РАН (интеграционными проектами 96, 119). Оборудование, на котором проводились СЗМ-измерения, было выделено Роснаукой в 2004 г. в рамках Программы поддержки приборной базы научных организаций.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буряк В.А., Хмелевская Н.М. Сухой Лог – одно из крупнейших золоторудных месторождений мира (генезис, закономерности размещения оруденения, критерии прогнозирования). Владивосток: Дальнаука, 1997. 156 с.
2. Кузьмин М.И., Ярмолюк В.В., Спиридонов А.М. и др. // ДАН. 2006. Т. 407. № 6. С. 793–797.
3. Немеров В.К., Спиридонов А.М., Развозжаева Э.А. и др. // Отеч. геология. 2005. № 3. С. 17–24.
4. Развозжаева Э.А., Немеров В.К., Спиридонов А.М. и др. // Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 6. С. 495–502.
5. Развозжаева Э.А. // Литология и полез. ископаемые. 1978. № 6. С. 144–145.
6. Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Гребенищикова В.И. // ДАН. 2004. Т. 399. № 5. С. 673–677.
7. Таусон В.Л., Лустенберг Э.Е. // Геохимия. 2008. № 4. С. 459–464.
8. Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Лустенберг Э.Е. и др. // Геохимия. 2008. № 6. С. 615–628.
9. Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Гребенищикова В.И. и др. Благородные и редкие металлы Сибири и Дальнего Востока: рудообразующие системы месторождений комплексных и нетрадиционных типов руд. Материалы науч. конференции. Иркутск: Изд-во ИГ СО РАН, 2005. Т. 2. С. 152–154.
10. Vaughan J.P., Kuyin A. // Miner. Mag. 2004. V. 68. P. 255–277.
11. Виниченко П.В. Биогеология и рудообразование. Иркутск: Сосновгеология, 2007. 127 с.
12. Русинов В.Л., Русинова О.В., Кряжев С.Г. и др. // Геология руд. месторождений. 2008. Т. 50. № 1. С. 3–46.