

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЗОЛОТА, ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В АРСЕНОПИРИТАХ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НАТАЛКИНСКОЕ (СЕВЕРО-ВОСТОК РОССИИ)

© 2015 г. Р. Г. Кравцова*, В. Л. Таусон*, Е. М. Никитенко**

*ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1а

e-mail: krg@igc.irk.ru

**ОАО “Рудник им. Матросова”

685000 Магадан, ул. Пролетарская, 12

e-mail: Elena_mih-na@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2013 г.

Принята к печати 15.10.2013 г.

Впервые в арсенопиритах изученного золоторудного месторождения Наталкинское выявлено существование двух основных неминеральных форм нахождения (ФН) равномерно распределенных Au, Pt и Pd – структурной и поверхностно-связанной. Установлено, что природа высоких концентраций неминеральных ФН Au, Pt и Pd в арсенопирите, в основном, поверхностная. Собственных минеральных форм Pt и Pd не обнаружено, тогда как для Au самородная форма преобладает. Зерна самородного золота разного размера, главным образом мелкие, образуют сростки с арсенопиритом и кварцем, встречаются в них в виде тонкодисперсных включений. Иначе обстоит дело с Pt и Pd. Арсенопирит для этих элементов является вероятнее всего, основным минералом-концентратором. Предполагается, что для золотоносных арсенопиритов существует единый механизм поглощения примеси, связанный с активной ролью поверхности кристалла и поверхностных дефектов. В связи с этим, вполне реальными являются методы извлечения упорного Au без разрушения структуры минерала. Это необходимо учитывать, например, при обогащении руд, в состав которых входят сульфиды, в нашем случае арсенопирит.

Ключевые слова: золоторудное месторождение, арсенопирит, золото, платина, палладий, формы нахождения.

DOI: 10.7868/S0016752515090034

ВВЕДЕНИЕ

Исследование минеральных и неминеральных форм нахождения (ФН) рудных элементов с целью изучения генезиса месторождений полезных ископаемых является одной из важнейших задач геохимии эндогенного рудообразования. Наряду с собственно минеральной и микроминеральной составляющей, значительная доля исследований на современном этапе относится к проблеме так называемых невидимых ФН элементов в рудных минералах. При исследовании золоторудных месторождений до последнего времени основное внимание и у нас, и за рубежом уделялось тонкодисперсному невидимому золоту в сульфидных минералах, в основном в пирите (Кравцова, Соломонова, 1984; Кравцова, 1985, 2010; Кравцова, Андрулайтис, 1989; Cook, Chryssoulis, 1990; Генкин, 1998; Таусон, Кравцова, 2002, 2004; Palenik et al., 2004; Reich, 2005; Таусон и др., 2008, 2009, 2014 и др.). Такое невиди-

мое или “упорное” золото присутствует в рудах различных типов; оно устойчиво к традиционному цианированию. В настоящий момент из-за растущих цен на золото важность этой темы все возрастает. Востребованными стали исследования на количественной основе. Например, на разных по генезису и типу минерализации золоторудных месторождениях Северо-Востока России (Дукат, Дальнее, Ороц, Наталкинское, Дегдекан), Приамурья (Покровское), Восточной Сибири (Сухой Лог), Восточного Забайкалья (Амурские Дайки, Новинка), Восточных Саян (Зун-Холба), Западного Тянь-Шаня (Кочбулак, Кызылалмасай) показано существование двух основных ФН равномерно распределенного невидимого золота в пиритах – структурной и поверхностно-связанной. Последняя приурочена к наноразмерным неавтономным фазам на поверхности кристаллов пирита, причем нередко она является преобладающей

ФН (Таусон, Кравцова, 2002, 2004; Таусон и др., 2009, 2014). Микро- и наночастицы элементного золота (Au^0) могут возникать при постростовых преобразованиях этих фаз (Таусон и др., 2014).

В настоящее время круг изученных нами рудных минералов и элементов значительно расширился. Из сульфидов, кроме пирита нами изучены, хотя и в небольшом объеме, галенит (месторождение Зун-Холба) и арсенопирит (Амурские Дайки), из оксидов – магнетит (Новинка). Получены первые положительные результаты по распределению и ФН в пиритах таких сопутствующих золоту элементов как Ag, Sb, As, Bi, Cu, Mn, Ni, В. Даже такие еще малочисленные данные позволили предположить, что размерная зависимость содержания однократно распределенного Au и приуроченность значительной его части к поверхности кристаллов является общим свойством всех рудных минералов, а структурная и поверхностно-связанная формы, как основные равномерно распределенные ФН, могут быть характерны и для других рудных элементов (Таусон и др., 2014).

Полученные результаты показали перспективность выбранного направления изучения рудного вещества на нанометрическом уровне и необходимость продолжения таких работ, имеющих важное как теоретическое, так и практическое значение. Исследования были продолжены, и ниже приводятся данные изучения ФН Au, Pt и Pd в арсенопиритах золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-Восток России). Результаты определения структурного и поверхностно-связанного Au в арсенопиритах Наталкинского месторождения, а также Pt и Pd, приводятся впервые. Необходимо подчеркнуть, что, несмотря на постоянное присутствие в рудах месторождения Pt и Pd (0.1–0.2 г/т), собственных минеральных форм этих элементов не установлено.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Наталкинское золоторудное месторождение (поздний палеозой) приурочено к краевой части предполагаемого гранитного плутона в зоне Тенькинского глубинного разлома и связано с коллизийным этапом развития Яно-Колымской складчатой системы. Вмещающие толщи – это в основном, вулканогенно-осадочные породы. Месторождение характеризуется сложным полигенным и полихронным развитием и, по мнению большинства исследователей, метаморфогено-гидротермальным генезисом. Руды принадлежат к золото-кварцевой формации, к малосульфидному золото-кварц-арсенопиритовому типу.

Рудная минерализация уникального по масштабам месторождения, несмотря на все разнообразие, формирует однотипную по внутреннему

строению рудную залежь, состоящую из кварцевых, кварц-сульфидных, кварц-карбонатных жил и прожилков, прожилковых и прожилково-вкрапленных метасоматических обособлений. В целом залежь прослежена по простиранию на расстояние до 5 км при ширине 1 км. Вмещающие породы относятся к позднепермским отложениям, которые главным образом представлены аргиллитами, алевролитами, алевроглинистыми сланцами с редкими прослоями песчаников и гравелитов с повышенными содержаниями углерода.

На месторождении установлено более 70 минералов. Из нерудных образований главный минерал – это кварц (70–80%), затем карбонаты и полевые шпаты (20–30%), реже альбит и серицит. Среди рудных минералов самые распространенные – арсенопирит и пирит, затем пирротин, галенит, сфалерит, шеелит, халькопирит, самородное золото, ильменит и рутил (1–3%). Наиболее полно геология, минералогия, геохимические особенности и условия формирования месторождения даны в работе (Гончаров и др., 2002).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения структурной и поверхностно-связанной форм золота в рудных минералах В.Л. Таусоном с соавторами разработан метод статистических выборок аналитических данных для монокристаллов – СВАДМ (Таусон и др., 2001, 2002; Таусон, Лустенберг, 2008). Этот метод был в дальнейшем усовершенствован и успешно использован для изучения структурной и поверхностно-связанной форм сопутствующих золоту элементов, таких как Ag, Sb, As, Bi, Cu, Mn, Ni, В (Таусон и др., 2014). В настоящем исследовании метод СВАДМ использован для изучения ФН “невидимых” Au, Pt и Pd в природных арсенопиритах Наталкинского месторождения.

Определение Pt и Pd в растворах, полученных разложением отдельных кристаллов арсенопирита, проводилось после их предварительного экстракционного концентрирования и отделения от матрицы. В качестве экстрагента использовался тристирилфосфин – $(C_6H_5CH_2CH_2)_3P$. Экстракцию проводили из солянокислых растворов (0.5 М HCl). Концентрация экстрагента составила 0.05 М (в толуоле), а время контакта фаз 30 мин. Соотношение объемов водной и органической фаз 2 : 1. Экстракцию проводили в статическом режиме при комнатной температуре и без лабирующих добавок. Для измерения концентраций элементов использовалась органическая фаза. Измерения проводились атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией на спектрофотометрах фирмы “Perkin-Elmer” модель 503 и модель AAnalyst-200.

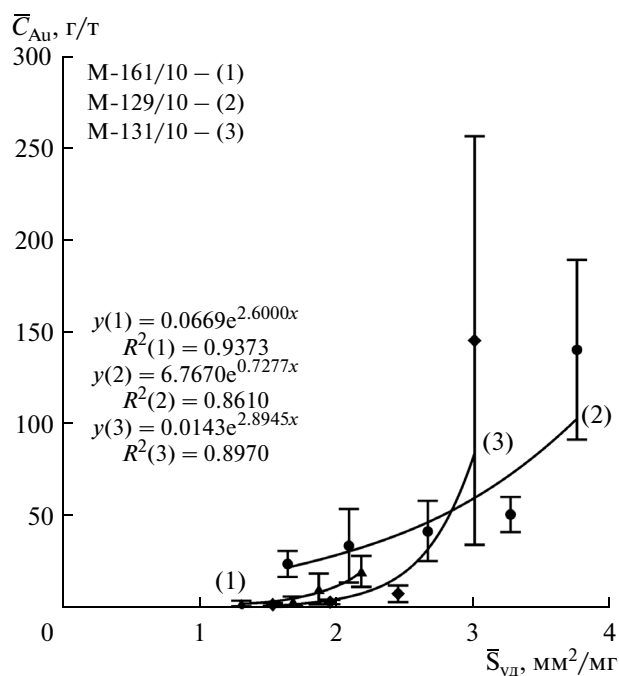


Рис. 1. Зависимости среднего содержания равномерно распределенного Au от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке для трех проб арсенопирита (М-161/10, М-129/10 и М-131/10), отобранных из рудных жил месторождения Наталкинское. Здесь и на рис. 2, 3 кривые представляют собой аппроксимацию точек экспоненциальными зависимостями, показанными слева от кривых. Предэкспоненциальный множитель является оценкой концентрации структурной составляющей примеси Au (на рис. 2 и 3 – соответственно, Pt и Pd).

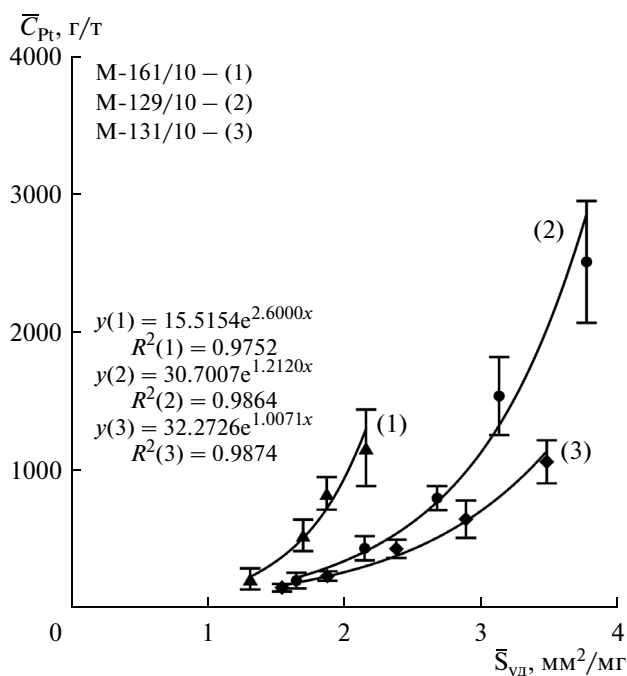


Рис. 2. Зависимости среднего содержания равномерно распределенного Pt от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке для трех проб арсенопирита (М-161/10, М-129/10 и М-131/10), отобранных из рудных жил месторождения Наталкинское.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты изучения содержания равномерно распределенных Au, Pt, Pd и соотношения их структурной и поверхностно-связанной форм в арсенопиритах Наталкинского месторождения представлены на рис. 1–3 и табл. 1. Во всех случаях получены высоко детерминированные ($R^2 = 0.86–0.99$) зависимости среднего содержания элемента в размерной выборке от удельной поверхности среднего кристалла в ней. Экстраполяция этих зависимостей к нулевой удельной поверхности, т.е. на условно бесконечный кристалл, дает следующие оценки содержаний структурной формы элементов: Au – 0.01–6.77, Pt – 15.5–32.3, Pd – 0.63–2.6 г/т. Средние держания поверхностно-связанной формы элементов даны в табл. 1 и составляют 6.1–30.4 (Au), 244–581 (Pt) и 26.6–82.1 (Pd) г/т.

Данные по изучению поверхности сульфидных минералов руд Наталкинского месторождения (пробы М-129/10 и М-161/10) методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) подтвердили присутствие на поверхности кристаллов арсенопирита Au и Pt. Были установлены микронные (1 мкм и менее) включения карбонатного

состава с содержанием Au до 1.09% и Pt до 0.81%. Исследование выполнено в Лимнологическом институте СО РАН на растровом электронном микроскопе FEI Company Quanta 200 с приставкой рентгеновского микроанализа EDAX (США).

Повышенное содержание Au, Pt и Pd в поверхностном слое изученных кристаллов арсенопирита пробы М-129/10 подтвердилось также с помощью метода ЛА-ИСП-МС (ИГХ СО РАН). Использовался квадрупольный ИСП-МС NexION 300D фирмы Perkin Elmer с платформой лазерной абляции NWR-213 с длиной волны лазера 213 нм, диаметр пятна лазера 5 мкм. По методике исследования, лазер выжигает на поверхности непрерывную канавку длиной 1 мм. Предварительный прожиг изучаемых образцов с последующим замером глубины канавки на сканирующем мультимикроскопе СММ-2000 (ИГХ СО РАН) в атомно-силовом режиме позволяет отстроить профиль по глубине образца. Для арсенопирита получена глубина анализа 100 нм за один проход лазера. На рис. 4 приведены графики распределения содержаний Au (а), Pt (б) и Pd (в) в поверхностном слое одного из изученных кристаллов арсенопирита.

Для Pt и Pd проявлена отчетливая тенденция концентрирования в первом поверхностном слое 0–100 нм кристалла арсенопирита. Для Au отмечена зависимость типа параболы, связанная, по-

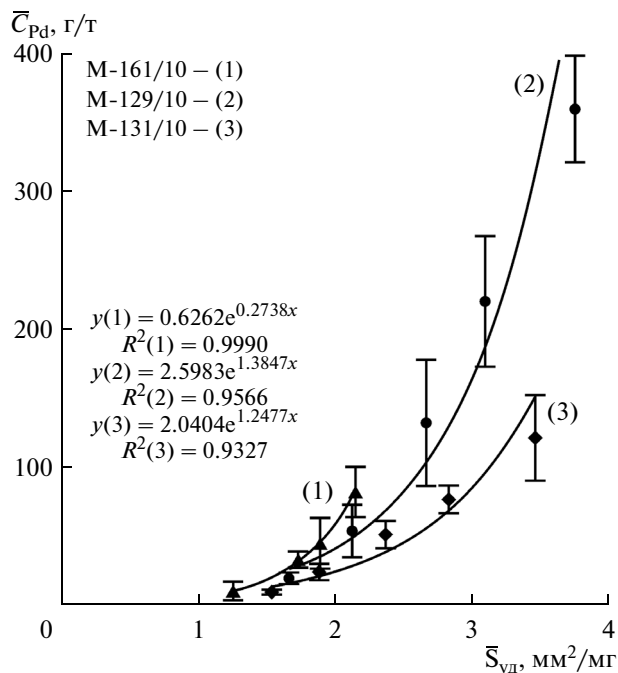


Рис. 3. Зависимости среднего содержания равномерно распределенного Pd от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке для трех проб арсенопирита (M-161/10, M-129/10 и M-131/10), отобранных из рудных жил месторождения Наталкинское.

видимому, с тем, что максимум концентрации вследствие поверхностного обогащения не единственный – кривая выходит на второй максимум, менее проявленный и связанный, возможно, с микро- или нановключениями Au⁰. Наличие микронных включений Au на поверхности арсенопирита

подтверждается данными исследований, выполненных методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа – РСМА (рис. 5). Определение выполнено в ИГХ СО РАН на микроанализаторе JXA-8200 (JEOL Ltd, Токуо, Япония) с использованием энергодисперсионного и волнового спектрометров и программ полуколичественного и количественного анализа, входящих в обеспечение ЭДС и ВДС микроанализатора.

Ассоциация самородное золото-арсенопирит является наиболее типичной для руд Наталкинское месторождения. Зерна самородного золота разного размера, в основном мелкие (10–70 мкм), образуют сростки с арсенопиритом, встречаются в виде тонкодисперсных включений (<10 мкм). Пробы изученных золотин изменяется незначительно, от 770‰ до 800‰. Наряду с тонкодисперсным и мелким золотом (<10 мкм и 10–70 мкм, соответственно) в ассоциации с арсенопиритом, установлены крупные золотины, размер которых достигает 250 мкм (рис. 5, табл. 2). Редко встречается примесная форма Au. В виде постоянной примеси в арсенопирите отмечен только Mo, в единичных точках – Ag (табл. 3).

Не может остаться незамеченным несоответствие численных данных по концентрациям платиноидов (особенно Pt), полученных атомно-абсорбционным определением в рамках аналитической технологии СВАДМ и методом ЛА-ИСП-МС. В связи с этим заметим прежде всего, что данные лазерной абляции являются сугубо предварительными. Кроме того, сопоставление методов ЛА-ИСП-МС и СВАДМ едва ли правомерно, так как первый характеризует очень локальный участок кристалла, а второй – всю монопробу арсенопи-

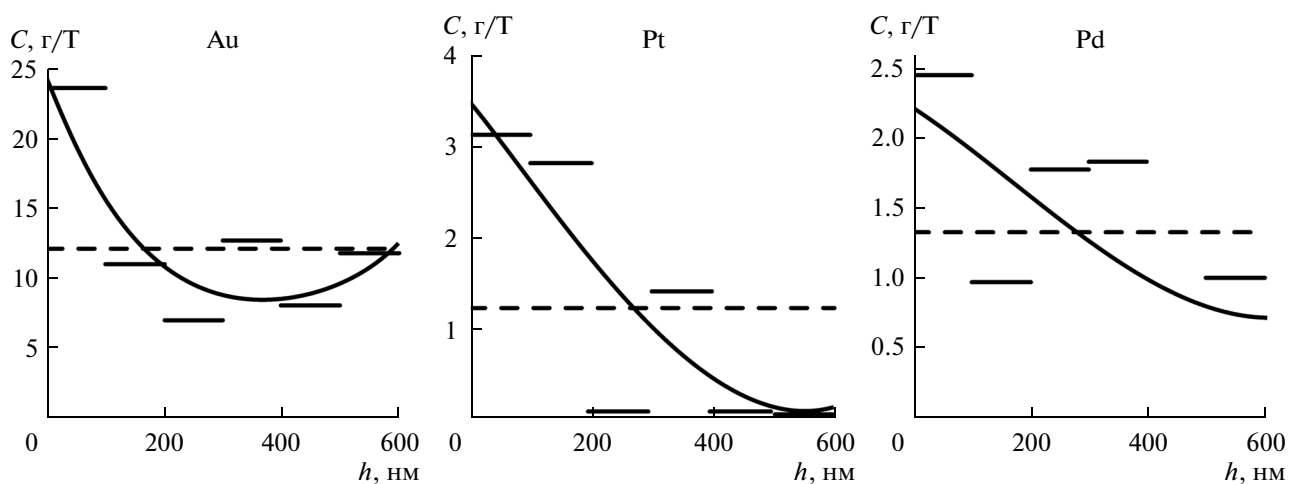


Рис. 4. Графики распределения содержаний Au, Pt и Pd в поверхностном слое кристалла арсенопирита по результатам ЛА-ИСП-МС анализа. Месторождение Наталкинское. Проба M-129/10. Пунктирной горизонтальной линией показано среднее содержание элемента во всем изученном слое (0–600 нм), сплошными жирными горизонтальными линиями показано среднее содержание элемента в слоях: 0–100 нм, 100–200 нм, 200–300 нм, 300–400 нм, 400–500 нм и 500–600 нм.

Таблица 1. Результаты анализа размерных выборок монокристаллов арсенипирита. Месторождение Наталкинское

Номер пробы	Число кристаллов (начал.-конеч. выборки)	Характеристики конечной выборки						Содержания, г/т*			
		число кристаллов	интервал масс, мг	\bar{m} , мг	\bar{r} , мм	$\bar{S}_{уд}$, мм ² /мг	$\bar{C}_{Au} \pm \Delta$, г/т	$\bar{C}_{общ}$	$\bar{C}_{равн}$	$C_{стр}$	$\bar{C}_{пов}$
Золото											
М-161/10	40-24	7	0.40–0.62	0.56	0.451	2.179	20.0 ± 8.4	18.9	6.0	0.07	6.12
		6	0.66–1.01	0.88	0.524	1.872	10.4 ± 8.4				
		5	1.03–1.39	1.23	0.587	1.681	3.7 ± 2.7				
		6	1.42–4.31	2.61	0.754	1.307	2.3 ± 1.5				
М-129/10	43-26	7	0.10–0.12	0.11	0.262	3.745	141 ± 49	55.9	37.3	6.77	30.43
		4	0.13–0.24	0.17	0.304	3.262	51.0 ± 9.5				
		5	0.27–0.37	0.31	0.371	2.664	41.9 ± 16.4				
		5	0.48–0.73	0.64	0.472	2.089	33.9 ± 20.0				
М-131/10	53-33	5	1.01–1.4	1.30	0.597	1.645	24.0 ± 7.0	62.6	19.6	0.01	17.05
		11	0.10–0.32	0.21	0.324	3.000	146 ± 111				
		7	0.34–0.52	0.40	0.404	2.448	7.8 ± 4.5				
		7	0.54–1.05	0.79	0.507	1.952	3.3 ± 1.1				
		8	1.07–2.15	1.61	0.642	1.536	1.9 ± 0.8				
Платина											
М-161/10	40-31	7	0.40–0.62	0.58	0.456	2.151	1168 ± 278	565	497	15.5	494
		8	0.66–1.01	0.90	0.529	1.866	838 ± 118				
		9	1.03–1.39	1.20	0.582	1.694	532 ± 114				
М-129/10	42-35	7	1.42–4.31	2.58	0.751	1.312	216 ± 75	669	606	30.7	581
		9	0.10–0.12	0.11	0.262	3.745	2519 ± 443				
		7	0.13–0.24	0.19	0.314	3.114	1543 ± 282				
		6	0.27–0.37	0.31	0.371	2.664	802 ± 87				
		8	0.48–0.73	0.59	0.459	2.143	438 ± 86				
		5	1.01–1.45	1.30	0.597	1.645	202 ± 58				
Платина											
М-131/10	53-39	9	0.10–0.17	0.14	0.284	3.456	1067 ± 157	320	274	32.3	244
		6	0.18–0.32	0.24	0.339	2.873	649 ± 136				
		8	0.34–0.52	0.43	0.412	2.369	436 ± 67				
		7	0.54–1.05	0.88	0.524	1.872	236 ± 35				
		9	1.07–2.15	1.58	0.637	1.541	152 ± 28				
Палладий											
М-161/10	40-24	8	0.40–0.62	0.58	0.456	2.151	82.8 ± 18.2	38.7	31.0	0.63	31.4
		5	0.66–0.98	0.85	0.518	1.894	45.5 ± 18.3				
		6	1.00–1.32	1.12	0.569	1.734	33.6 ± 5.9				
М-129/10	41-31	5	1.38–4.31	2.87	0.777	1.262	10.9 ± 6.8	96.7	83.2	2.6	82.1
		9	0.10–0.12	0.11	0.262	3.745	361 ± 39				
		6	0.13–0.24	0.20	0.321	3.091	221 ± 47				
		5	0.27–0.37	0.31	0.371	2.664	133 ± 46				
М-131/10	52-38	6	0.48–0.73	0.60	0.461	2.125	54.4 ± 19.1	31.8	28.4	2.04	26.6
		5	1.01–1.45	1.25	0.590	1.671	20.3 ± 4.3				
		8	0.10–0.17	0.14	0.284	3.456	122 ± 31				
		6	0.18–0.32	0.26	0.350	2.827	77.4 ± 10.2				
		8	0.34–0.52	0.43	0.412	2.369	51.9 ± 9.9				
		8	0.54–1.05	0.87	0.523	1.886	24.8 ± 6.0				
		8	1.07–2.15	1.58	0.637	1.541	10.2 ± 1.8				

* $\bar{C}_{общ}$ – общее среднее содержание $\frac{\sum C_i m_i}{\sum m_i}$, $\bar{C}_{равн}$ – среднее содержание равномерно распределенного элемента по всем выборкам, $C_{стр}$ – содержание структурной формы (экстраполяция $\bar{S}_{уд}$ к нулю), $\bar{C}_{пов}$ – среднее содержание поверхностно-связанной формы.

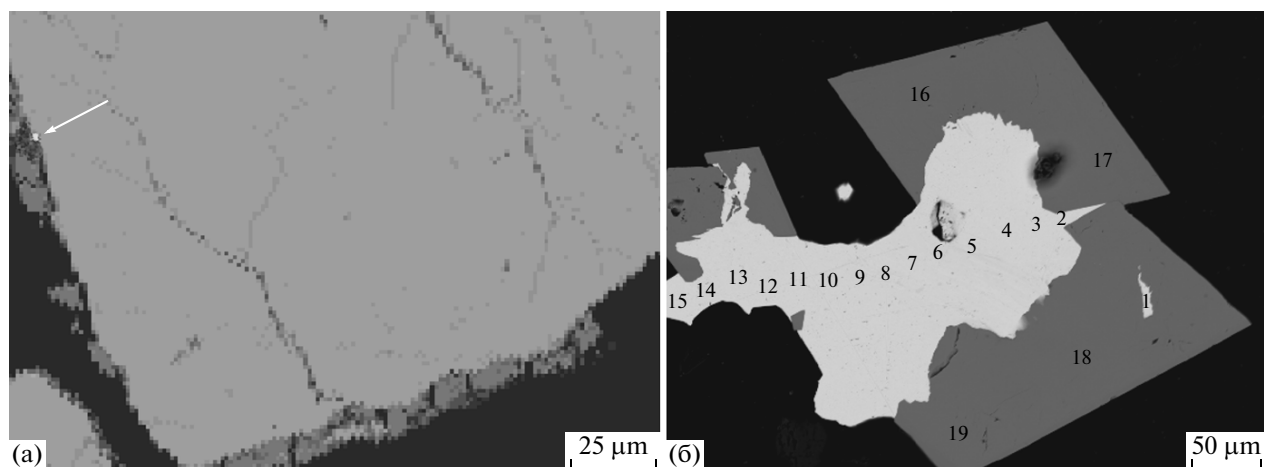


Рис. 5. Изображения в обратно-рассеянных электронах, выполненные на микроанализаторе JXA-8200 (JEOL Ltd, Токио, Япония): а – фрагмент кристалла арсенопирита (серое) с включением тонкодисперсного золота (яркая белая точка размером 1–2 мкм) на грани зерна (показано стрелкой), полуколичественное определение с помощью ЭДС по программному обеспечению прибора; б – тонкодисперсное включение золота (т. 1) и крупное самородное золото (т. 2–15) в ассоциации с кристаллами арсенопирита (т. 16–19), 1–19 – точки замеров (см. табл. 2), количественное определение с помощью ВДС по программному обеспечению прибора.

рита, представленную минимум 40 кристаллами. Соответственно, количество анализируемого вещества измеряется в первом случае пикограммами, а во втором – десятками миллиграмм. Возможно также, что слой кристалла FeAsS, сильно обогащенный платиноидами, еще более тонок или неоднородно распределен по кристаллам, и поэтому существует большая погрешность в определении его истинной толщины. Сделанные предположения будут в дальнейшем проверены.

Тот факт, что арсенопириты являются концентраторами Au, Pt и Pd, подтверждается данными атомно-абсорбционного анализа этих элементов из навесок 10–20 мг. Предварительные данные по содержаниям Au, Pt и Pd в монофракциях арсенопирита, отобранных из руд месторождения Наталкинского, приведены в табл. 4. Максимальные концентрации Au (до 1383 г/т) приурочены к мелкой фракции (<0.25 мм), подтверждая данные о преобладании в ассоциации с арсенопиритом тонкодисперсного и мелкого золота (<10 мкм и 10–70 мкм, соответственно), которым эти фракции, как правило, резко обогащены. Относительно равномерное распределение концентраций Pt (23.0 г/т – 62.4 г/т) и Pd (2.3 г/т – 9.5 г/т) в разных фракциях арсенопирита (<1 мм, 0.25–0.5 мм и <0.25 мм), возможно, объясняется неминеральной формой нахождения Pt и Pd в арсенопирите.

Обогащение поверхности пирита рядом примесных элементов (As, Cd, Cu, Zn) ранее было установлено методом ЛА-ИСП-МС в рудных хвостах Zn–Cu-месторождения Кристинеберг, Северная Швеция (Öhlander et al., 2007). Представляется вполне вероятным, что рудные хвосты Наталкинского

месторождения могут быть сильно обогащены Au, Pt и Pd в составе мелких фракций арсенопирита.

В ЭПГ-содержащих медно-никелевых месторождениях магматического генезиса платиноиды обычно входят в структуры основных сульфидов (пирротина и пентландита) и в меньших количествах – в составы своих собственных минералов. As-содержащие минералы, образовавшиеся из сульфидного расплава, являются мощными коллекторами ЭПГ и Au, причину чего объясняют (в самом общем виде) сильным сродством As к ЭПГ (Dare et al., 2007). Сохраняется ли это свойство As в постмагматических системах, пока неизвестно. Основываясь на приведенных выше данных для Наталкинского месторождения, это, по-видимому, справедливо и для арсенопиритов, кристаллизующихся на гидротермальном этапе. Об этом говорят высокие содержания структурных форм Pt и Pd (15.5–32.3 и 0.6–2.6 г/т соответственно). В табл. 5 приводятся межатомные расстояния в структурах некоторых сульфидов и арсенидов Fe и Pt. Платарсит и сперрилит имеют структуру пирита (Szymański, 1979), межатомные расстояния Fe–S, Pt–S, As с одной стороны и S–S, As,S–As,S с другой различаются на 7 и 10% соответственно, а в случае арсенопирита последняя величина еще меньше и составляет всего лишь 1.7% (табл. 5). Для Pd такие фазы пока неизвестны. Во всяком случае, его изоморфные возможности в арсенопирите выглядят более ограниченными.

Причина сильного обогащения Pt и Pd поверхности представляется подобной той, которая предлагается для Au в пиритах (Таусон и др., 2011, 2014). Она может быть связана с химической модификацией и структурной реконструкцией поверх-

Таблица 2. Элементный состав тонкодисперсного включения золота в кристалле арсенопирита и крупного зерна самородного золота в ассоциации с кристаллами арсенопирита

<i>n</i>	Ag	As	Fe	Au	S	Σ
1	20.954	<0.35	<0.33	79.046	<0.28	100
2	22.880	<	<	77.120	<	100
3	19.988	<	<	80.012	<	100
4	21.575	<	<	78.425	<	100
5	22.280	<	<	77.720	<	100
6	22.990	<	<	77.010	<	100
7	20.683	<	<	79.317	<	100
8	19.834	<	<	80.166	<	100
9	21.239	<	<	78.761	<	100
10	22.220	<	<	77.780	<	100
11	20.600	<	<	79.400	<	100
12	19.591	<	<	80.409	<	100
13	21.422	<	<	78.578	<	100
14	22.301	<	<	77.699	<	100
15	20.102	<	<	79.898	<	100
16	<0.49	50.744	30.026	<0.54	19.230	100
17	<	49.499	30.471	<	20.030	100
18	<	50.103	30.213	<	19.683	100
19	<	49.805	30.530	<	19.665	100

Примечание. *n* – Точки замеров на рис. 5, содержания элементов даны в мас. %, “<” – ниже предела обнаружения. Измерения интенсивностей излучения и расчеты концентраций выполнены на микроанализаторе JXA-8200 (JEOL Ltd, Токуо, Япония) с помощью энергодисперсионного спектрометра по программному обеспечению прибора. Se, Hg, Sb, Pb, Zn, Cu, Bi, Pt, Pd, Os, Ir, Ru, Rh, Ce, La – не обнаружены, остальные элементы – не определялись.

Таблица 3. Элементный состав арсенопиритов. Месторождение Наталкинское

<i>n</i>	Mo	Ag	As	Fe	Au	S	Σ
1	0.29	<0.10	50.49	34.26	0.36	15.19	100.59
2	0.26	<0.10	51.09	33.74	<0.14	15.98	101.08
3	0.27	<0.10	49.08	33.01	0.36	17.45	100.17
4	0.29	<0.10	46.43	34.33	<0.14	20.48	101.53
5	0.24	0.85	43.80	31.30	4.21	20.46	100.86
6	0.29	<0.10	46.85	33.76	<0.14	20.58	101.50
7	0.31	<0.10	48.78	30.56	<0.14	20.78	100.45
8	0.27	<0.10	49.74	31.38	<0.14	18.08	98.47

Примечание. *n* – Точки замеров в кристаллах арсенопирита, содержания элементов даны в мас. %, “<” – ниже предела обнаружения. Измерения интенсивностей излучения и расчеты концентраций выполнены на микроанализаторе JXA-8200 (JEOL Ltd, Токуо, Япония) с помощью волнового спектрометра по программному обеспечению прибора.

ностного слоя кристалла в неавтономную фазу. Поскольку поле устойчивости арсенопирита примыкает к полю пирита, то согласно принципу непрерывности фазообразования на минеральных поверхностях и соответствию химических форм элементов на них (Таусон, 2009), поверхностная неавтономная фаза может иметь дефектную структуру пирита. Такую же структуру имеет и платарсит (табл. 5), что и обеспечивает вхождение Pt в состав поверхностной фазы.

Необходимо особо подчеркнуть, что две формы нахождения равномерно распределенных Au, Pt и Pd в арсенопиритах – структурная и поверхностно-связанная – установлены впервые. По

всей вероятности, равномерно распределенные Au, Pt и Pd, представляют собой формы элементов, химически связанных в структуре арсенопирита и в структуре, находящейся на поверхности кристаллов наноразмерной неавтономной фазы. Последняя предположительно существует в очень тонком поверхностном слое кристалла (~100 нм). Исследования этой фазы методами электронной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии в настоящее время продолжаются.

Структурная ФН Au, Pt и Pd, в первую очередь Au, несмотря на более низкую концентрацию по сравнению с поверхностной ФН, также исключительно важна. По аналогии с пиритом, только она

Таблица 4. Содержания Au, Pt и Pd (г/т) в разных фракциях кристаллов арсенопирита по данным атомно-абсорбционного анализа. Месторождение Наталкинское

№№ пп	Номер пробы	Характеристика проб	Au	Pt	Pd
1	M-129/10	Арсенопирит (–1 мм)	3.3	23.0	3.5
2	M-131/10	Арсенопирит (+0.5 мм ...–1 мм)	4.3	24.2	2.8
3	M-131/10	Арсенопирит (+0.25 мм ...–0.5 мм)	1.5	25.5	2.3
4	M-131/10	Арсенопирит (+0.14 мм ...–0.25 мм)	3.2	29.3	3.6
5	M-161/10	Арсенопирит (–1 мм)	1.3	26.9	3.7
6	M-161/10	Арсенопирит (+0.5 мм...–1 мм)	19.0	47.1	6.3
7	M-161/10	Арсенопирит (+0.25 мм ...–0.5 мм)	28.4	62.4	9.5
8	M-161/10	Арсенопирит (+0.14 мм ...0.25 мм)	1383	43.6	6.2

Таблица 5. Структурные особенности некоторых сульфидов и арсенидов железа и платины

Минерал, формула, структура	Связь	Длина связи, нм
Пирит FeS ₂ Pa3	S–S	0.226
	Fe–S	0.208
Арсенопирит FeAsS P2 _{1c}	Fe–S	0.225
	Fe–As	0.235
	S–As	0.233
Платарсит Pt(As,S) ₂ Pa3	Pt–As,S	0.242
	As,S–As,S	0.229
Сперрилит PtAs ₂ Pa3	Pt–As	0.249
	As–As	0.241

может быть использована как индикатор активности элемента в гидротермальном растворе. Ранее, на примере пирита было показано, что только структурная составляющая примеси Au в пирите может применяться для оценки его содержания в среде минералообразования. Данные по структурной форме Au дают возможность делать сравнительные оценки содержания этого элемента в рудообразующих флюидах, формирующих золоторудные месторождения (Таусон и др., 2011, 2014).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, несмотря на относительно небольшое число проб в выборке, казалось бы, недостаточное для всестороннего изучения рудной минерализации такого месторождения-гиганта, как Наталкинское, на наш взгляд, получены достаточно интересные и в теоретическом, и практическом отношении результаты.

Впервые в арсенопиритах изученного золоторудного месторождения выявлено существование двух основных неминеральных ФН равномерно распределенных Au, Pt и Pd – структурной и поверхностно-связанной. Установлено, что природа высоких концентраций неминеральных ФН Au, Pt и Pd в арсенопирите, также как в пирите, в ос-

новном, поверхностная. Собственных минеральных форм Pt и Pd не обнаружено, тогда как для Au самородная форма является основной по массе вещества, хотя и не единственной. Так поверхностно-связанная ФН Au со средними содержаниями ~6–30 г/т присутствует в том или ином количестве практически во всех кристаллах арсенопирита, что может составить значимую часть от его суммарных содержаний в рудах. Иначе обстоит дело с Pt и Pd. Арсенопирит для этих элементов является если не единственным, то, вероятнее всего, основным минералом-концентратором.

Подтверждается и способность арсенопиритов быть концентраторами микроэлементов, особенно склонных к эндохриптии, то есть вхождению в состав минерала, обусловленному дефектами его кристаллической структуры (включая поверхность). Это важный момент, который необходимо учитывать и в практическом отношении, например, при обогащении руд, в состав которых входят сульфиды, в нашем случае арсенопирит. Для золотоносных арсенопиритов, также как для пиритов, по-видимому, существует единый механизм поглощения примеси, связанный, в основном, с активной ролью поверхности кристалла и поверхностных дефектов. В связи с этим, вполне реальными являются методы

извлечения упорного Au без разрушения структуры минерала.

Тонкодисперсное и ультрадисперсное золото, размер частиц которого не превышает 10 мкм, часто недоступно для прямого цианирования. Извлечение его ведет к усложнению и удорожанию технологии. Но природа такого золота различна. Разделение форм Au в сульфидных на объемную и поверхностную составляющие позволяет подойти к решению двух задач. Во-первых, оценить количество Au, которое не может быть в принципе извлечено из минерала без полной дезинтеграции его структуры. Это позволяет предсказывать возможные потери металла в хвостах и не добиваться высокой полноты извлечения там, где это не оправдано экономически. Во-вторых, определить оптимальный размер зерна при измельчении руды, который соответствует размеру первоначально сформировавшихся субиндивидов минерала, который несет полезный компонент. Это позволит сэкономить энергию и время, не переизмельчая материал, если известно, что основное количество элемента связано с поверхностью таких зерен.

Авторы благодарны за помощь в аналитических исследованиях Н.В. Брянскому (ЛА-ИСП-МС), Л.А. Павловой (РСМА), С.В. Липко (СЭМ), Т.М. Пастушковой, Т.С. Краснощекковой и Т.М. Вороновой (атомно-абсорбционное определение золота, платины и палладия). Всем им авторы искренне признательны.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 11-05-00214а, № 12-05-00144а, № 14-05-00361), и ИП СО РАН (проект № 48).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Генкин А.Д. (1998) Золотоносный арсениопирит из золоторудных месторождений: внутреннее строение зерен, состав, механизм роста и состояние золота. *Геология рудных месторождений* **40**(6), 551-557.

Кравцова Р.Г. (1985) Элементы-примеси в пиритах золото-серебряных месторождений. *Геология и геофизика* (3), 71-76.

Кравцова Р.Г. (2010) Геохимия и условия формирования золото-серебряных рудообразующих систем Северного Приохотья. Новосибирск: Академич. изд-во "Гео", 292 с.

Кравцова Р.Г., Андрулайтис Л.Д. (1989) Формы нахождения Au, Ag, Hg и особенности их распределения в рудах и ореолах золото-серебряных месторождений Северо-Востока СССР. *Докл. АН СССР* **307**(2), 438-441.

Кравцова Р.Г., Соломонова Л.А. (1984) Золото в пиритах руд и метасоматитов золото-серебряных месторождений вулканогенных полей Северного Приохотья. *Геохимия* (12), 1867-1872.

Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Липко С.В., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е. (2008) Неавтономная нанофаза на поверхности гидротермального пирита и ее геохимическое значение. *Докл. РАН* **423**(6), 801-806.

Таусон В.Л., Кравцова Р.Г. (2002) Оценка структурной составляющей примеси золота в пиритах эпitherмальных

ных золото-серебряных месторождений (Северо-Восток России). *Записки ВМО* **131**(4), 1-11.

Таусон В.Л., Кравцова Р.Г. (2004) Типохимизм поверхности минералов: особенности состава поверхности (на примере золотоносного пирита эпitherмального месторождения). *Геология и геофизика* **45**(2), 222-227.

Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е., Липко С.В. (2009) Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. II. Природный пирит. *Геохимия* (3), 245-258.

Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Смагунов Н.В., Спиридонов А.М., Гребенщикова В.И., Будяк А.Е. (2014) Структурное и поверхностно-связанное золото в пиритах месторождений разных генетических типов. *Геология и геофизика* **55**(2), 370-380.

Palenik C.S., Utsunomiya S., Reich M., Kesler S.E., Wang L., Ewing R.C. (2004) "Invisible" gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit. *Amer. Miner.* **89**(10), 1359-1366.

Reich M., Kesler S.E., Utsunomiya S., Palenik C.S., Chrysosoulis S.L., Ewing R.C. (2005) Solubility of gold in arsenian pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(11), 2781-2796.

Cook N. J., Chrysosoulis S. L. (1990) Concentrations of "invisible gold" in the common sulfides. *Canad. Miner.* **28**(1), 1-16.

Гончаров В.И., Ворошин С.В., Сидоров В.А. (2002) Наталкинское золоторудное месторождение. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 250 с.

Таусон В.Л., Бессарабова О.И., Кравцова Р.Г., Пастушкова Т.М., Смагунов Н.В. (2002) О разделении форм нахождения золота в пиритах путем исследования статистических выборок аналитических данных. *Геология и геофизика* **43**(1), 57-67.

Таусон В.Л., Лустенберг Э.Е. (2008) Количественное определение форм нахождения золота в минералах методом анализа статистических выборок аналитических данных. *Геохимия* (4), 459-464.

Таусон В.Л., Салихов А., Матшуллаат Й., Смагунов Н.В., Бессарабова О.И., Меньшиков В.И., Пархоменко И.Ю. (2001) О возможности аналитического определения структурной составляющей примеси золота в сульфидных минералах. *Геохимия* (9), 951-960.

Öhlander B., Müller B., Axelsson M., Alakangas L. (2007) An attempt to use LA-ICP-SMS to quantify enrichment of trace elements on pyrite surfaces in oxidizing mine tailings. *J. Geochem. Exploration* **92**(1), 1-12.

Dare S.A.S., Barnes S.-J., Prichard H.M., Fisher P.C. (2010) The timing and formation of platinum-group minerals from the Creighton Ni-Cu-platinum-group element sulfide deposit, Sudbury, Canada: early crystallization of PGE-rich sulfarsenides. *Econ. Geol.* **105**(6), 1071-1096.

Szymański J.T. (1979) The crystal structure of platarsite, Pt(As,S)₂ and a comparison with sperrylite, PtAs₂. *Can. Mineral.* **17**(4), 117-123.

Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Краснощеккова Т.С., Лустенберг Э.Е., Белозерова О.Ю. (2011). Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе "минерал-гидротермальный раствор". I. Аккумуляция золота пиритом. *Геохимия* (6), 595-604.

Таусон В.Л. (2009) Принцип непрерывности фазообразования на минеральных поверхностях. *Докл. РАН* **425**(5), 668-673.