

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В КОНЦЕНТРИРОВАНИИ НЕКОГЕРЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: ЗОЛОТО В ПИРИТАХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ГЛИН ТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ ЮЖНОЙ КАМЧАТКИ

© 2015 г. В. Л. Таусон*, С. Н. Рычагов**, В. В. Акимов*, С. В. Липко*, Н. В. Смагунов*,
И. Н. Герасимов*, Р. Г. Давлетбаев**, Б. А. Логинов***

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

664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1а

e-mail: vltauson@igc.irk.ru

** *Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН*

683006 Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийна, 9

e-mail: rychnsn@kscnet.ru

*** *"Национальный исследовательский университет "МИЭТ"*

124498 Москва, Зеленоград, проезд 4806, 5

e-mail: b-loginov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.06.2013 г.

Принята к печати 19.10.2013 г.

Микроскопическими, физико-химическими и аналитическими методами изучены кристаллы пирита из гидротермальных глин термальных полей Южной Камчатки. В глинах Верхне-Кошелевского и Восточно-Паужетского термальных полей основным минералом-концентратором золота является пирит. Он содержит равномерно распределенное золото в объеме кристаллов (0.07–0.25 г/т) и в поверхностно-связанной форме (0.8–6.8 г/т). Четкие зависимости содержания равномерно распределенного золота от топологической площади поверхности единичных кристаллов и отсутствие связи с “валовой” удельной поверхностью по БЭТ исключают чисто сорбционный механизм поглощения Au поверхностью кристаллов пирита, поскольку в этом случае концентрация микроэлемента должна быть пропорциональна фактической, а не геометрической поверхности. В отличие от высокотемпературных гидротермальных систем, в условиях геотермальных полей золото становится высококогерентным элементом в пирите. Это может быть объяснено изменением механизма роста кристаллов, переходом к росту путем присоединения коллоидных и субколлоидных частиц. Низкотемпературные пириты гидротермальных глин имеют ряд типохимических особенностей, важных для практики поиска месторождений золота, связанных с современными или древними геотермальными системами. Они отличаются от более высокотемпературных пиритов древних золоторудных месторождений развитием на поверхности сульфоксидных форм серы вместо моносльфидной формы, а также менее упорядоченной и плотной структурой, пористым строением и глобулярной морфологией поверхности.

Ключевые слова: термальные поля, Камчатка, пирит, золото, формы нахождения, поверхность, типоморфизм, типохимизм.

DOI: 10.7868/S0016752515110072

ВВЕДЕНИЕ

Гидротермальные глины, залегающие на поверхности геотермальных полей, представляют собой своеобразные природные лаборатории, “эксперименты” в которых проходили при вполне определенных параметрах температуры и давления в системах высокого уровня сложности (Рычагов и др., 2010). Они представляют значи-

тельный интерес как источник информации о флюидном режиме рудообразующих гидротермально-магматических систем островных дуг и поведении различных элементов в этих системах. Особенности такого поведения нередко выглядят экзотическими. Например, в определенных условиях мобильность приобретает титан, традиционно относимый к элементам с наименьшей геохимической подвижностью. Будучи некогерентным

для пирита элементом, титан наряду с некоторыми другими элементами, входит в состав пленочных наночастиц толщиной в несколько нанометров на поверхности кристаллов, где его содержания достигают 5 ат. % (Рычагов и др., 2012). Золото также формально является некогерентным элементом в пирите (Таусон и др., 2011), однако мы не раз указывали на условность этого понятия в тех случаях, когда речь заходит о дефектах кристаллической структуры минеральных фаз (Таусон, 2005). Один и тот же элемент может, как совместимый, поглощаться объемом дефектного кристалла в форме структурной примеси, либо, при отсутствии определяющих дефектов, накапливаться на поверхности, обнаруживая несовместимость с той же, но свободной от дефектов кристаллической матрицей. Формы нахождения микроэлементов при минералого-геохимических исследованиях необходимо учитывать ввиду двойственного характера их коэффициентов распределения, которые могут на порядок отличаться для структурной и поверхностно-связанной форм элемента (Таусон и др., 2011).

При изучении глин термальных полей в районе Южной Камчатки были получены данные о содержаниях золота в глинах и монофракциях пирита в различных разрезах Нижне-Кошелевского и Паужетского геотермальных месторождений и термопроявлений Камбального вулканического хребта (Рычагов и др. 2008). При этом содержания золота в пирите оказывались как значительно выше, так и ниже таковых в глинах, либо были сопоставимыми. Размах концентраций Au в пирите составил более двух порядков величины – от 0.001 до 0.2 г/т. Причина такой высокой дисперсии содержания Au в пирите непонятна и едва ли может быть связана с вариациями состава терм. Но она сопоставима с дисперсией выборочных средних для кристаллов пирита разных размерных фракций и может иметь ту же природу. Например, в хорошо изученных на больших выборках пиритах из околорудных метасоматитов золоторудного месторождения Зун-Холба (Вост. Саян) средние содержания равномерно распределенного Au возрастают от 0.15 до 116 г/т при уменьшении среднего размера кристалла (ребра куба) от 1.7 до 0.4 мм (Tauson and Lipko, 2013). Предполагается, что пирит, образующийся в зоне гипергенеза геотермальных месторождений, имеет большое значение в аккумуляции и перераспределении полиметаллов, золота, ртути и других элементов (Рычагов и др., 2008). Но валовые содержания не позволяют определенно ответить на вопрос о роли пирита в концентрировании Au и, следовательно, об эффективности субаквального сульфидного геохимического барьера с золото-полиметаллической специализацией. Причина, очевидно, в том, что валовые содержания ничего не говорят о механизме поглощения золота минеральной фазой. Поэтому в

настоящем сообщении основное внимание уделяется роли поверхностных явлений в концентрировании Au и соотношению механизмов поглощения Au объемом кристаллов пирита в качестве структурной формы и их поверхностью в качестве поверхностно-связанной формы в составе наноразмерных пленочных фаз.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы гидротермальных глин отбирали с помощью проходки шурфов до глубины 2.4 м через каждые 20 см. Химический состав глин определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (прибор “S4 PIONEER”) в аналитическом центре ИВиС ДВО РАН. Минеральный и химический составы глин детально рассматривались ранее (Рычагов и др., 2008; 2012). Пробы глин из каждого слоя разрезов отмывали до серого шлиха. Тяжелая фракция шлиха более чем на 90% состояла из пирита; в небольших количествах присутствовали кварц и магнетит. Достаточное количество кристаллов пирита разного размера и высокого качества, требуемых для применения метода статистических выборок аналитических данных для монокристаллов (СВАДМ) (Таусон и др., 2011; Tauson and Lipko, 2013), наблюдалось не для всех проб. В большинстве случаев причиной непригодности был малый размер индивидов и наличие в пробах, в основном, сростков мелких кристаллов ($\leq \sim 0.1$ мм) и поликристаллических агрегатов с плохо выраженной формой индивидов. Размеры и основные габитусные формы кристаллов пирита указаны в табл. 1.

При изучении поверхности кристаллов применяли методы сканирующей зондовой микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследования методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проведены на сканирующем мультимикроскопе СММ-2000 отечественного производства в ИГХ СО РАН, методом туннельной микроскопии (СТМ) – на таком же микроскопе в ИВиС ДВО РАН. АСМ-изображения получены в контактной моде, радиус закругления сканирующей иглы равен 30 нм, максимальная контролируемая разрешающая способность в плоскости XY около 2.5 нм, по направлению Z – 1 нм. При получении СТМ-изображений использовалась игла из платиновой тянутой проволоки высокой чистоты с радиусом закругления острия на уровне 1 нм, расстояние между иглой и образцом во время сканирования составляет 1–2 нм. Удельная поверхность и пористость определены на отечественном приборе Сорбтометр-М (ИГХ СО РАН) для нескольких образцов, относительно пригодных для этой цели по массе и чистоте материала. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) получены на приборе LAS-3000 фирмы “Riber” (Франция) в ЦНИГРИ. Для возбуждения спектров использовали

Таблица 1. Характеристика проб шлихового пирита из гидротермальных глин термальных полей Юж. Камчатки, содержащих достаточный для использования метода СВАДМ набор монокристаллов

Номер пробы	Место отбора	Глубина отбора (см)	Характеристики кристаллов пирита		
			Размер по ребру (мм)	Форма	Поверхность
ВК-1/09-2	Верхне-Кошелевское термальное поле, центр. часть участка, шурф	30–50	≤0.5	{100}, {100} + {111}	Чистая; штриховки граней нет или она очень грубая
ВК-1/09-3	То же	50–70	≤0.6	{100}, {100} + {111}, реже {hkk}	Чистая; штриховка на отдельных гранях
ВПП-1/08-2 шх	Восточно-Паужетское термальное поле, шурф	25–50	От ≤0.6 (в основном) до 1.5	{100} (основная), реже {100} + {111}	Часто бурая (окисленная), штриховка грубая
ВПП-1/08-3 шх	То же	50–70	От ≤0.6 (в основном) до 1	То же	Чистая; штриховка грубая, неравномерная
ВПП-1/08-4 шх	»	70–90	От ≤0.5 (в основном) до 1.5, сращения мелких блоков в единый кристалл	»	То же
ВПП-1/08-5 шх	»	90–110	От ≤0.5 (в основном) до 1.5	»	»

немонокристаллизованное рентгеновское излучение AlK_{α} (1486.6 эВ). В качестве внутреннего стандарта для учета электростатического заряжения использовали линию углерода C 1s с энергией связи для углеводородов (контаминантов) 285.0 эВ. Сканирование отдельных спектральных линий осуществляли с шагом 0.1 эВ. Были получены спектры как исходных кристаллов, так и после их ионного травления Ag^{+} в течение 0.5 ч со скоростью ~6 нм/мин. Обработку пиков осуществляли с помощью программы CasaXPS. Особенности микроструктуры кристаллов пирита изучали рентгено-дифракционным методом на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы “BRUKER” в ИГХ СО РАН. Определяли параметр элементарной ячейки и характеристики тонкой структуры – размер кристаллитов (блоков) и уровень микродеформаций решетки.

Для определения форм нахождения Au использовали метод СВАДМ (Таусон и др., 2011; Tauson and Lipko, 2013). Отдельные кристаллы пирита разного размера анализировали на Au методом атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовым атомизатором после их растворения в HCl + KClO₃ при нагревании. Анализ проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Perkin-Elmer Model 503, оснащенный дейтериевым корректором фона и графитовой печью HGA-74, работающей в режиме потока аргона. Предел обнаружения Au составляет 0.3 мкг/л (0.3 ppb), а точность определения ±12%. Выборки кристал-

лов формировали согласно следующим правилам: 1) кристаллы представлены полногранными формами с чистыми поверхностями, наименее загрязненными силикатным и прочим несulfидным материалом; 2) как можно больше индивидуальных (но не за счет потери качества!) по возможности в более узком размерном (“массовом”) интервале; 3) не менее 4 размерных выборок в каждой анализируемой пробе при определении структурной составляющей примеси Au; 4) масса кристалла должна быть не меньше 0.1 мг; для рассмотрения принимаются только результаты, в 3 и более раза превышающие предел обнаружения Au. Этим требованиям отвечали не все пробы. Наиболее достоверные результаты получены для двух проб из Верхне-Кошелевского термального поля и четырех проб из Восточно-Паужетского термального поля. Поскольку нас интересуют только две формы нахождения Au – структурная и поверхностно-связанная – обратим внимание на разделение и определение концентраций золота, обусловленных именно этими формами. Исходная выборка содержала от 44 до 79 кристаллов разного размера. При обработке результатов анализа кристаллов весь массив данных разделяли на интервалы по их массам таким образом, чтобы все интервалы содержали примерно одинаковое число кристаллов. Придерживались правила минимального разброса масс в каждом из них, принимая во внимание, как качество внутренней статисти-

ки выборок, так и представительность размерных фракций. Затем определяли среднее содержание для каждого интервала и среднеквадратичное отклонение (s). Значения $>1s$ отбрасывали как не соответствующие критерию равномерного распределения. Отрицательные отклонения ($<-1s$) оставляли в выборке, поскольку кристалл, в принципе, может содержать как угодно низкую концентрацию структурной примеси. После этого определяли новое среднее и стандартную погрешность среднего $\pm\sigma$. В заключительной стадии использовали процедуру отделения структурной формы от форм, связанных с поверхностью. Для этого вводили критерий, по которому каждое значение концентрации C_{Au} в данном интервале размеров (масс) кристаллов должно быть исключено, если оно превышает величину $\bar{C}_{Au} + 30\%\bar{C}_{Au}$, определяющую возможные вариации содержания структурной формы (Таусон и Лустенберг, 2008). Затем находили среднее содержание равномерно распределенного Au в каждой размерной выборке ($\bar{C}_{Au} \pm \Delta$), соответствующее значение средней массы кристалла (\bar{m}) и удельную поверхность среднего кристалла в размерной выборке: $\bar{S}_{уд} = l\bar{r}^2/\bar{m}$. Форму кристалла аппроксимировали кубом с ребром \bar{l} (l – коэффициент формы).

При достаточном количестве размерных фракций (≥ 4) появляется возможность определения структурной примеси Au путем построения для таких выборок зависимостей в форме $\bar{C}_{Au} = ke^{n\bar{S}_{уд}}$. Экстраполяция \bar{C}_{Au} к нулевой $\bar{S}_{уд}$ приводит к значению $\bar{C}_{Au} = k$, характеризующему виртуальный кристалл бесконечной массы. Оно отвечает содержанию структурного золота в пирите с точностью на уровне $\pm 30\%$ отн. (Таусон и Лустенберг, 2008). Сорбционное и вообще связанное с поверхностью золото также распределено по кристаллам однородно (хотя и не по их объемам). Оценка его содержания производится по следующей формуле: $\bar{C}_{пов} = \frac{\sum(\bar{C}^B - C_{стр})n^B\bar{m}^B}{\sum n^B\bar{m}^B}$, в которой $\bar{C}^B = \bar{C}_{Au}$ – среднее содержание равномерно распределенного Au в каждой размерной выборке в n числом кристаллов и средней массой кристалла \bar{m} (Таусон, Лустенберг, 2008; Таусон и др., 2011).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом СВАДМ определены содержания структурного ($C_{стр}$) и поверхностно-связанного ($\bar{C}_{пов}$) золота в пирите (табл. 2). Значения $C_{стр}$ получены из графиков, приведенных на рис. 1. Они отражают высоко детерминированные зависимости среднего содержания равномерно распределенного

Au в размерной фракции от удельной поверхности среднего кристалла в ней ($R^2 = 0.934-0.997$). Такого рода четкие зависимости не могут быть следствием простой адсорбции Au на поверхности пирита. В этом легко убедиться, сравнивая данные для двух образцов с заметно различающимися удельными поверхностями по БЭТ, но вместе с тем, обнаруживаемыми сходные зависимости $\bar{C}_{Au} - \bar{S}_{уд}$, а также обратную закономерность в поведении Au по сравнению с той, которую можно было бы ожидать исходя из характеристик поверхности (табл. 2, 3). Микроскопические параметры поверхности двух образцов пиритов представлены в табл. 4 по данным анализа АСМ-изображений, полученных при разных увеличениях. Поверхность имеет глобулярное и пористое строение (рис. 2–4); глобулы и частицы уплощенной формы; встречаются как плотно упакованные, так и “рыхлые” поверхностные структуры. СТМ-изображения позволяют получить дополнительную информацию о строении поверхности кристаллов пирита: наиболее типичными являются колломорфные почковидные, глобулярные, псевдоглобулярные и слоистые микро- и наноструктуры (рис. 5). На отдельных участках поверхности выделяются структуры, имеющие ультрамикроскопическую слоистость: толщина слоев оценивается в первые нанометры. Структурные характеристики изученных образцов пирита отличаются мало (табл. 5). Параметр элементарной ячейки составляет 0.54158 ± 0.00001 нм, размеры блоков (областей когерентного рассеяния) варьируют от 170 до 230 нм, что не противоречит данным АСМ (табл. 4), уровень микроискажений структуры низкий, в принципе, ожидаемый для низкотемпературных объектов, не содержащих повышенных концентраций примесей. В табл. 6 приведены данные РФЭС пиритов Восточно-Паужетского термального поля. Качество спектров всех проанализированных образцов оставляет желать лучшего ввиду поверхностных загрязнений и трудностей отбора необходимого количества кристаллов правильной формы высокого качества и близкого размера. При интерпретации спектров (табл. 6) использовали данные работ (Таусон и др., 2008; Tauson et al., 2012). Существует некоторая неоднозначность, вызванная не всегда удовлетворительным качеством спектров и трудностью создания одинаковых условий при травлении. Тем не менее, можно констатировать, что покрытие поверхности пирита является, в основном, сульфоксидным, железо присутствует в двух- и трехвалентной форме, сера – в сульфатной и сульфитной. “Пиритное” Fe, связанное с дисульфид-ионом, в ряде случаев появляется только после травления (рис. 6), то есть поверхность достаточно плотно покрыта сульфоксидными фазами толщиной $\leq 100-200$ нм. Некоторая неясность с образцом ВПП-1/08-4, в котором пик Fe(II)-S₂ заметно уменьшается после травления, может быть связа-

Таблица 2. Результаты анализа размерных выборок монокристаллов пирита ($\{100\}$) из гидротермальных глин Верхне-Кошелёвского (пробы ВК) и Восточно-Паужетского (ВПП) геотермальных полей Юж. Камчатки

Номер пробы	Число крист. (начал.-конеч. выбор.)	Характеристики конечной выборки						Содержания Au, г/г*		
		число крист.	интер. масс, мг	\bar{m} , мг	\bar{r} , мм	$\bar{S}_{уд}$, мм ² /г	$\bar{C}_{Au} \pm \Delta$, г/г	$\bar{C}_{общ}$	$C_{стр}$	$\bar{C}_{пов}$
ВК-1/09-2	50–36	8	0.11–0.23	0.18	0.330	3.630	6.0 ± 1.6	6.2	0.13	2.6
		9	0.24–0.27	0.26	0.373	3.211	3.2 ± 1.2			
		9	0.28–0.44	0.38	0.424	2.839	3.0 ± 0.9			
		10	0.45–0.7	0.56	0.482	2.489	1.6 ± 0.4			
ВК-1/09-3	52–33	9	0.07–0.14	0.12	0.288	4.148	18.1 ± 4.2	13.4	0.25	6.8
		8	0.15–0.22	0.19	0.336	3.565	11.2 ± 3.2			
		8	0.23–0.31	0.29	0.387	3.099	4.9 ± 1.2			
		8	0.34–0.75	0.51	0.467	2.566	3.9 ± 1.3			
ВПП-1/08-2 шх	52–35	9	0.16–0.3	0.28	0.383	3.143	4.4 ± 0.9	1.6	0.12	0.9
		8	0.31–0.62	0.52	0.470	2.549	2.4 ± 0.6			
		8	0.64–1.87	1.59	0.683	1.760	0.98 ± 0.15			
		10	1.9–4.57	3.07	0.850	1.412	0.57 ± 0.06			
ВПП-1/08-3 шх	44–34	8	0.14–0.26	0.20	0.342	3.509	7.2 ± 2.1	1.8	0.11	0.8
		9	0.3–0.52	0.38	0.424	2.839	3.0 ± 0.8			
		8	1.13–2.45	1.69	0.697	1.725	0.93 ± 0.15			
		9	2.9–7.26	4.59	0.972	1.235	0.46 ± 0.05			
ВПП-1/08-4 шх	59–42	10	0.1–0.14	0.12	0.288	4.148	10.1 ± 4.9	5.4	0.07	2.0
		10	0.15–0.2	0.17	0.324	3.705	7.3 ± 1.4			
		8	0.23–0.34	0.26	0.373	3.211	4.8 ± 1.2			
		6	0.37–0.86	0.56	0.482	2.489	1.7 ± 0.4			
		8	1.02–2.85	1.73	0.702	1.709	0.49 ± 0.05			
ВПП-1/08-5 шх	79–57	8	0.11–0.2	0.17	0.324	3.705	6.4 ± .9	3.0	0.17	1.3
		11	0.22–0.29	0.25	0.368	3.250	4.0 ± 0.6			
		13	0.32–0.48	0.40	0.431	2.787	2.8 ± 0.5			
		8	0.55–0.89	0.72	0.524	2.288	1.6 ± 0.4			
		9	0.95–1.39	1.19	0.620	1.938	0.87 ± 0.14			
		8	1.46–5.96	2.61	0.805	1.490	0.86 ± 0.33			

* $\bar{C}_{общ}$ – общее среднее содержание $\frac{\sum C_i m_i}{\sum m_i}$; $C_{стр}$ – содержание структурной формы (при экстраполяции \bar{C}_{Au} к нулевой $\bar{S}_{уд}$), $\bar{C}_{пов}$ – среднее содержание поверхностно-связанной формы Au.

на с преобразованием сульфита и (или) тиосульфата при травлении, о чем говорит сильно возросшее содержание сульфата Fe(III). Возможно и Fe(III) в некоторых образцах образовалось в результате травления поверхности ионами Ag^+ вследствие окисления Fe^{2+} ион-радикалом S^- (Таусон и др., 2008). Характерной особенностью изученных образцов является отсутствие моносльфидной формы серы с энергией связи ~161 эВ, пик которой хорошо проявлен во всех высокотемпературных гидротермальных пиритах (Таусон и др., 2008; Tauson and Lipko, 2013).

В табл. 7 приведены результаты расчета содержания Au в гидротермальных глинах, которые могут быть обеспечены исключительно пиритом. За основу взяты данные табл. 2 и аналитические определения валовых содержаний серы в образцах. Считали, что вся сера обусловлена присутствием пирита. Поскольку в системе могут находиться и другие формы серы, приведенные в табл. 7 оценки следует считать максимальными. При этом мы не разделяем формы серы в поверхности, принадлежащие собственно пириту (S_2^{2-}) и поверхност-

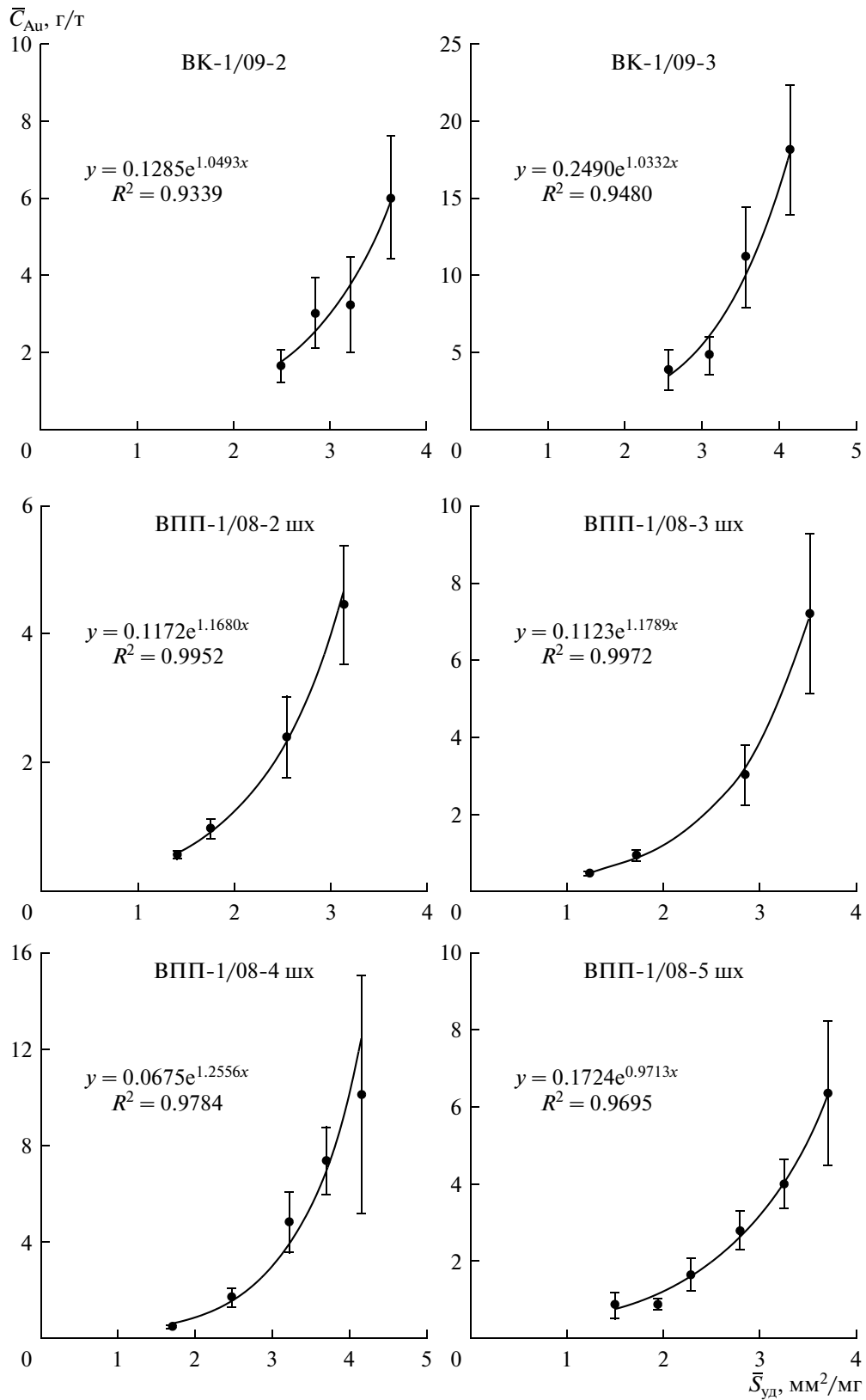


Рис. 1. Зависимости среднего содержания равномерно распределенного Au от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке для пиритов Верхне-Кошелевского (VK) и Восточно-Паужетского (ВПП) термальных полей.

Таблица 3. Физико-химические свойства образцов пирита

Образец	Фракция шлиха, мм	Навеска, г	Удельная поверхность по БЭТ, мм ² /мг		Уд. объем пор, мм ³ /мг	Сред. размер пор, нм
			одноточечный	многоточечный		
ВК-1/09-3	0.63–0.2	6.6092	580	576	0.001	22
ВПП-1/08-2 шх*	0.63–0.2	3.9847	6410	—	0.003	Не опр.

* Загрязнен мелкими частицами нерудных минералов.

Таблица 4. Характеристики поверхности кристаллов пирита и объектов на ней по данным атомно-силовой микроскопии

Образец	Параметры поверхности и объектов, нм*				
	средне-квадратичная шероховатость	глобули и частицы		поры	
		размер по латерали (XY)	высота (Z)	диаметр	глубина
ВК-1/09-2	$\frac{8-17}{11}$	$\frac{100-900}{400}$	$\frac{10-90}{30}$	$\frac{90-600}{280}$	$\frac{12-45}{25}$
ВПП-1/08-2 шх	$\frac{4-10}{6}$	$\frac{80-270}{160}$	$\frac{10-30}{20}$	$\frac{40-130}{75}$	$\frac{10-35}{20}$

* От—до и среднее.

Таблица 5. Рентгенометрические характеристики кристаллов пирита

Образец	a_0 , нм	D , нм	$\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle} \times 10^3$
ВК-1/09-2	0.54156	220	0.2
ВК-1/09-3	0.54159	230	0.2
ВПП-1/08-2 шх	0.54158	170	0.1
ВПП-1/08-3 шх	0.54158	190	0.1
ВПП-1/08-4 шх	0.54158	200	0.2
ВПП-1/08-5 шх	0.54157	210	0.2

Примечание. a_0 — параметр элементарной ячейки при нормальных условиях, определенный с погрешностью ± 0.00001 нм; D — размер блоков (областей когерентного рассеяния), определенный с погрешностью ± 10 нм; $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle} \times 10^3$ — относительная среднеквадратичная величина микроискажений структуры.

ным фазам (SO_3^{2-} , SO_4^{2-}), полагая, что они принадлежат неавтономным фазам, неотделимым от пирита, по определению (Таусон и др., 2008; Tauson and Lipko, 2013). Как видно в табл. 7, валовые содержания Au, установленные в глинах, могут быть объяснены присутствием одного только Au-содержащего пирита. Важно отметить, что одна лишь структурная (объемная) форма может обеспечить от ~5 до 60% валового содержания Au. Как и ожидалось (см. Введение), большое значение имеет распределение кристаллов пирита по размерам. Самые мелкие фракции содержат больше Au (табл. 2), но суммарная масса их кристаллов

мала. Более крупные фракции увеличивают содержание Au и за счет структурной формы, но поверхностная составляющая ($\bar{C}_{\text{пов}}$) преобладает и в этом случае.

В литературе неоднократно указывали на тесную взаимосвязь между активными геотермальными системами и эпитермальными месторождениями драгоценных металлов (Williams-Jones and Heinrich, 2005; Pope et al., 2005). Поэтому представленные в настоящей работе данные по формам Au интересно сопоставить с полученными тем же методом результатами для эпитермальных Au–Ag ме-

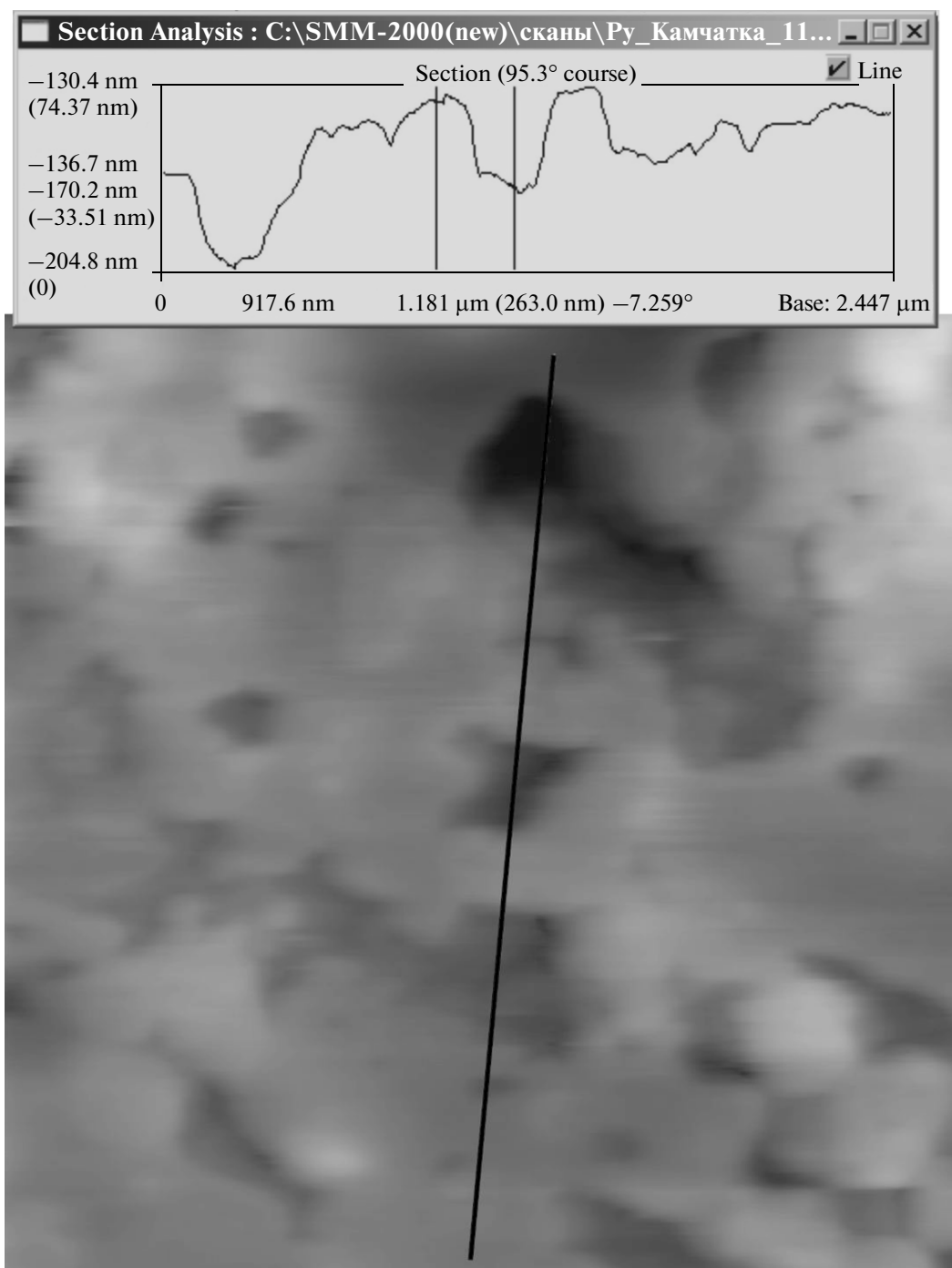


Рис. 2. АСМ изображение поверхности пирита образца ВК-1/09-2.

Размер изображения $2.578 \times 2.578 \times 0.122$ мкм. Профиль трассирует две крупные поры глубиной более 30 нм.

сторождений Северо-Востока РФ и мезотермального золоторудного месторождения Зун-Холба (Вост. Саян) (Tauson and Lipko, 2013). Соотношение структурной и поверхностно-связанной форм Au в пиритах гидротермальных глин Юж. Камчатки варьирует в интервале 0.04–0.14. В балансе форм, представляющих равномерно распределенное (невидимое) золото, структурной форме принадлежит

от 3 до 12%, тогда как поверхностной – от 88 до 97%. Содержания структурного Au (0.07–0.25 г/т) в целом заметно ниже, чем в пиритах из рудных тел (0.17–4.8 г/т), но выше, чем в пиритах из околорудных метасоматитов (0.01–0.02 г/т). Содержания поверхностно-связанной формы Au в пиритах рудных месторождений варьируют в широких пределах – от 1.5 до 60 г/т. В пиритах гидротермаль-

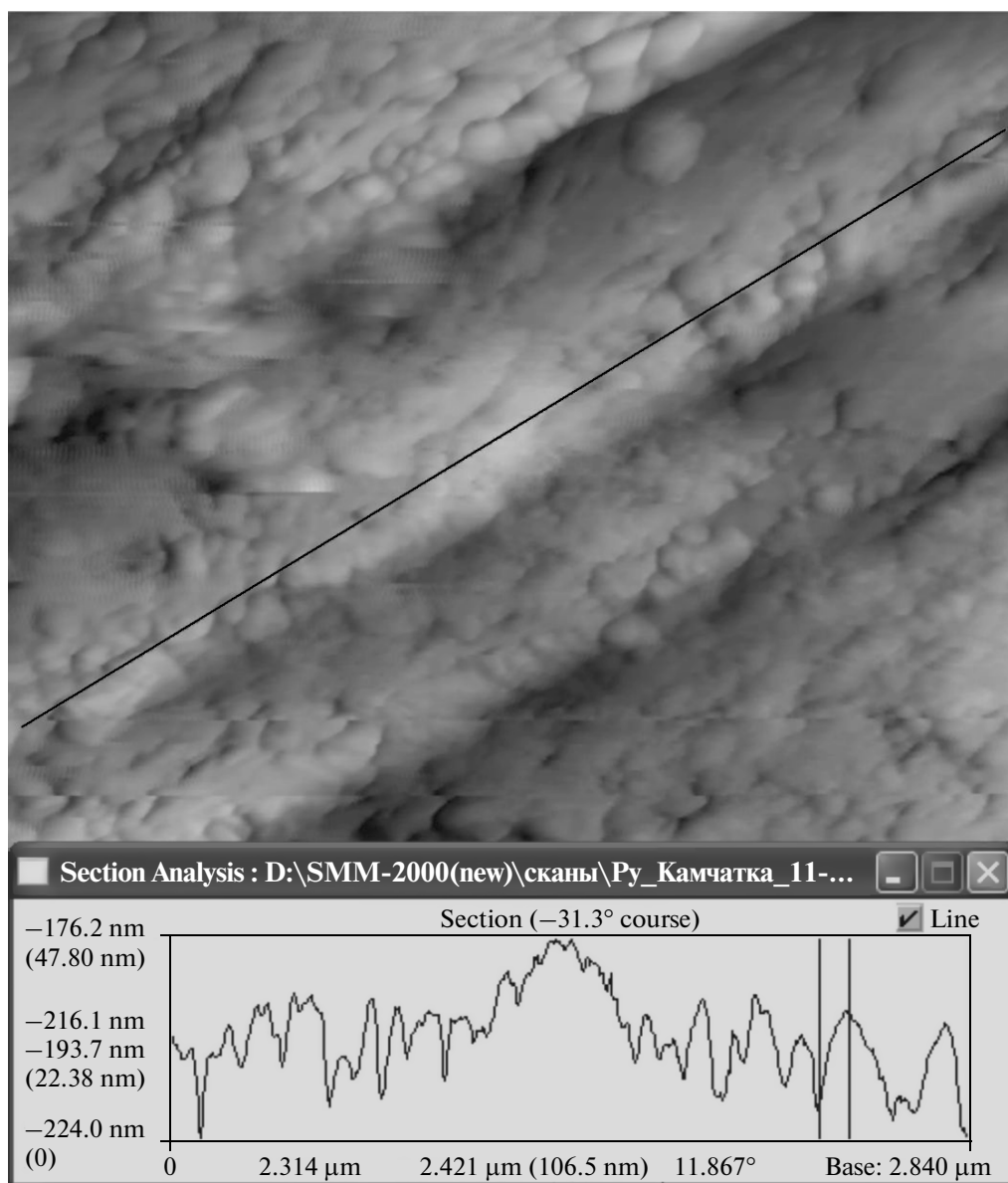


Рис. 3. АСМ изображение поверхности пирита образца ВПП-1/08-2 шх.

Размер изображения $2.5 \times 2.5 \times 0.098$ мкм. Видна глобулярная структура поверхности с разным размером глобул, в среднем около 200 нм.

ных глин Камчатки эти пределы более узкие — от 0.8 до 6.8 г/т. В околорудных метасоматитах источником рудных компонентов (Au, Fe, S), по-видимому, являются вмещающие породы, на которые воздействует бедный Au поверхностный раствор, нагретый глубинным источником тепла в предрудную стадию. Если в результате такого воздействия образуется пирит с содержанием структурного Au 0.01–0.02 г/т, то несколько более высокие концентрации Au в пиритах гидротермальных глин могли бы указывать на участие в процессе минералообразования глубинного (магматического) флюида, в котором содержания Au выше, чем в поверхностных водах. Однако в действительности эти концентрации

оказываются очень низкими. Приведенные в работе (Рычагов и др., 2008) данные по содержаниям Au в гидротермах Нижне-Кошелевского геотермального месторождения ($1.8\text{--}4.5 \times 10^{-3}$ мкг/л или $\sim 1.8\text{--}4.5 \times 10^{-6}$ г/т) указывают на очень высокие факторы аккумуляции Au пиритом, на уровне $n \times 10^4$ для структурной и $n \times 10^5$ для поверхностной формы Au. То есть по сравнению с более высокими параметрами — 450°C, 1 кбар (Таусон и др., 2011), Au не просто становится в пирите совместимым элементом, но и приобретает очень высокую степень когерентности (коэффициент распределения структурной формы $D_{\text{Au}}^{\text{стр}}$ повышается от $\sim 10^{-1}$ до $\sim 10^4$, т.е. на 5 порядков

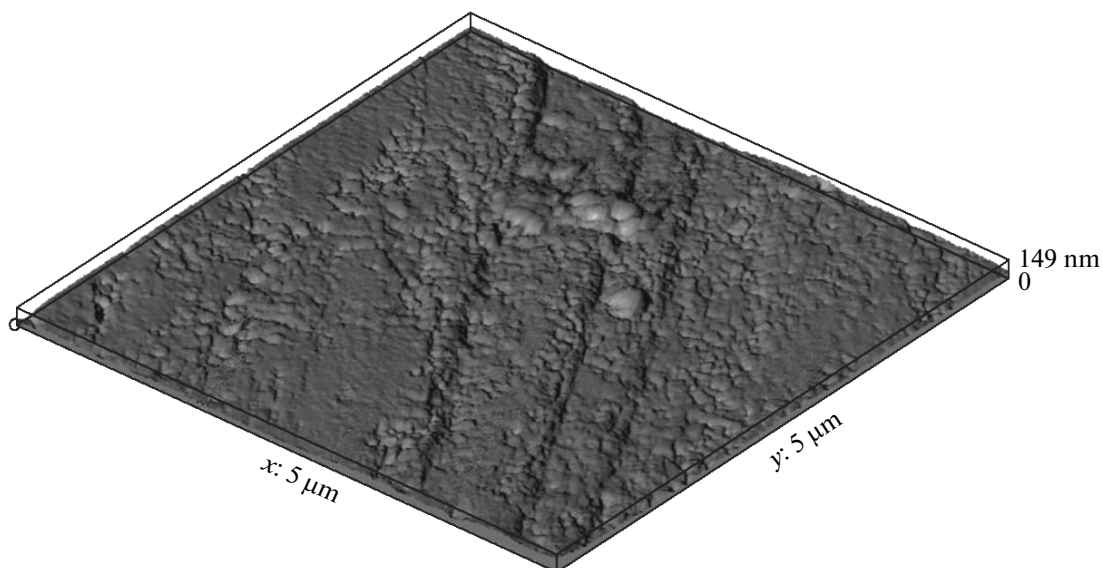


Рис. 4. 3D АСМ изображение поверхности образца ВПП-1/08-2 шх. Размер изображения $5 \times 5 \times 0.149$ мкм.

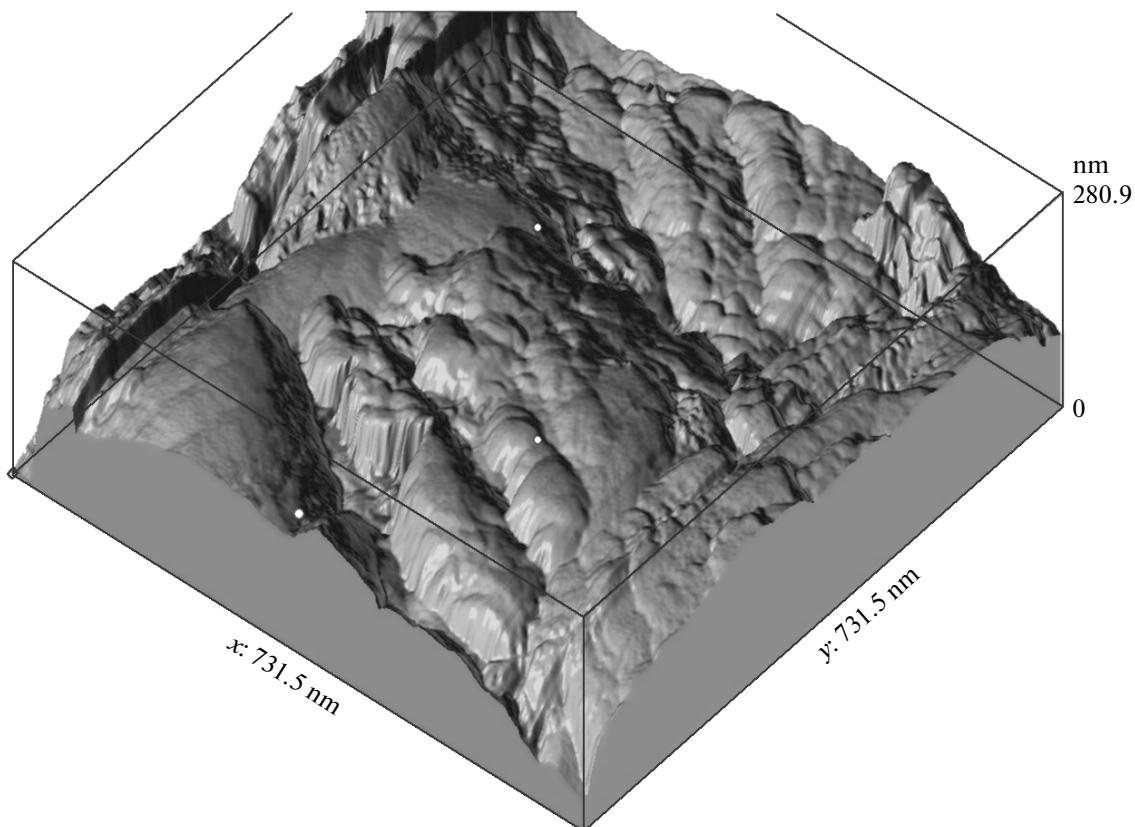


Рис. 5. СТМ изображение поверхности кристалла пирита, образованного в гидротермальных глинах Верхне-Кошелёвского термального поля. Размеры сканированной поверхности $731.5 \times 731.5 \times 280.9$ нм.

величины). За счет аккумуляции Au поверхностью, $D_{\text{Au}}^{\text{вал}}$ возрастает еще примерно на порядок. Подобные результаты по фракционированию Au в твердую фазу получены при изучении горячих источников в районе Вайотапу, Новая Зеландия, Сев. Ост-

ров (Pore et al., 2005). Здесь фактор аккумуляции составил от $\sim 10^6$ до 10^8 . Наблюдавшиеся вариации содержания Au составляли от $\sim 10^{-7}$ до 3.7×10^{-4} г/г в жидкой фазе и от 9.2 до 543 г/г в осадке. Такие результаты объясняли влиянием процессов адсорб-

Таблица 6. Данные РФЭС пиритов Восточно-Паужетского термального поля

Образец	Фотоэлектронный пик	$E_{св}$, эВ	Полуширина, эВ	Отнесение пика**	Мол. доля ***
ВПП-1/08-2 шх	Fe 2p _{3/2}	711.5	3.0	Fe(II)–S, –O; Fe(II)–SO ₃	0.72
		714.0	3.5	Fe(III)–SO ₄	0.28
		163.4	2.7	S ₂ ²⁻	0.34
	S 2p _{3/2}	166.1	4.0	SO ₃ ²⁻	0.19
		169.2	4.0	SO ₄ ²⁻	0.47
То же*	Fe 2p _{3/2}	707.3	2.9	Fe(II)–S ₂	0.33
		710.0	4.0	Fe(II)–S, –O	0.42
		713.1	3.5	Fe(III)–SO ₄	0.25
	S 2p _{3/2}	162.7	3.0	S ₂ ²⁻	0.63
		168.5	3.2	SO ₄ ²⁻	0.37
ВПП-1/08-3 шх	Fe 2p _{3/2}	707.1	4.0	Fe(II)–S ₂	0.2
		711.5	3.8	Fe(II)–S; Fe(II)–SO ₃ , –SO ₄	0.8
		162.1	2.2	S ₂ ²⁻ , S ₂ ²⁻	0.28
	S 2p _{3/2}	164.1	2.6	S _n ²⁻ , SO ₃ ²⁻	0.4
		168.7	2.7	SO ₄ ²⁻	0.32
То же*	Fe 2p _{3/2}	708.6	2.8	Fe(II)–S ₂	0.15
		711.5	4.0	Fe(II)–S, –O; Fe(II)–SO ₄	0.61
		714.5	3.6	Fe(III)–SO ₄	0.24
	S 2p _{3/2}	163.7	3.7	S ₂ ²⁻	0.56
		168.7	2.5	SO ₄ ²⁻ –Fe(II)	0.25
		170.7	2.4	SO ₄ ²⁻ –Fe(III)	0.19
ВПП-1/08-4 шх	Fe 2p _{3/2}	708.2	3.7	Fe(II)–S ₂	0.16
		711.2	4.0	Fe(II)–S; Fe(II)–SO ₃	0.73
		713.9	2.4	Fe(III)–SO ₄	0.11
	S 2p _{3/2}	162.1	3.4	S ₂ ²⁻ , S ₂ ²⁻	0.33
		167.5	3.1	S ₂ O ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	0.52
		169.0	2.0	SO ₄ ²⁻	0.15
То же*	Fe 2p _{3/2}	707.4	3.1	Fe(II)–S ₂	0.05
		709.5	4.7	Fe(II)–S, –O; Fe(II)–SO ₄	0.25
		712.7	3.0	Fe(III)–SO ₄	0.7
	S 2p _{3/2}	163.5	2.0	S ₂ ²⁻	0.3
		168.6	3.0	SO ₄ ²⁻ –Fe(II)	0.49
		170.2	2.0	SO ₄ ²⁻ –Fe(III)	0.21
ВПП-1/08-5 шх	Fe 2p _{3/2}	709.8	2.3	Fe(II)–S, –O; Fe(II)–SO ₄	1
	S 2p _{3/2}	163.3	3.0	S ₂ ²⁻	0.57
		168.9	3.3	SO ₄ ²⁻	0.43
То же*	Fe 2p _{3/2}	708.1	3.0	Fe(II)–S ₂	0.44
		710.4	3.0	Fe(II)–S, –O	0.34
		712.9	2.9	Fe(III)–SO ₄	0.22
	S 2p _{3/2}	163.5	3.3	S ₂ ²⁻	0.71
		169.0	3.8	SO ₄ ²⁻	0.29

* Травление ионами Ag⁺ в течение 0.5 ч.** С учетом атомных концентраций химических форм Fe и S. S_n²⁻ – полисульфид– (n > 2), S₂²⁻ – дисульфид-, S²⁻ – сульфид-ион; Fe(II)–S, –O – связи в сульфиде и оксиде Fe(II).

*** Сумма форм каждого из элементов (Fe и S) принята за 1.

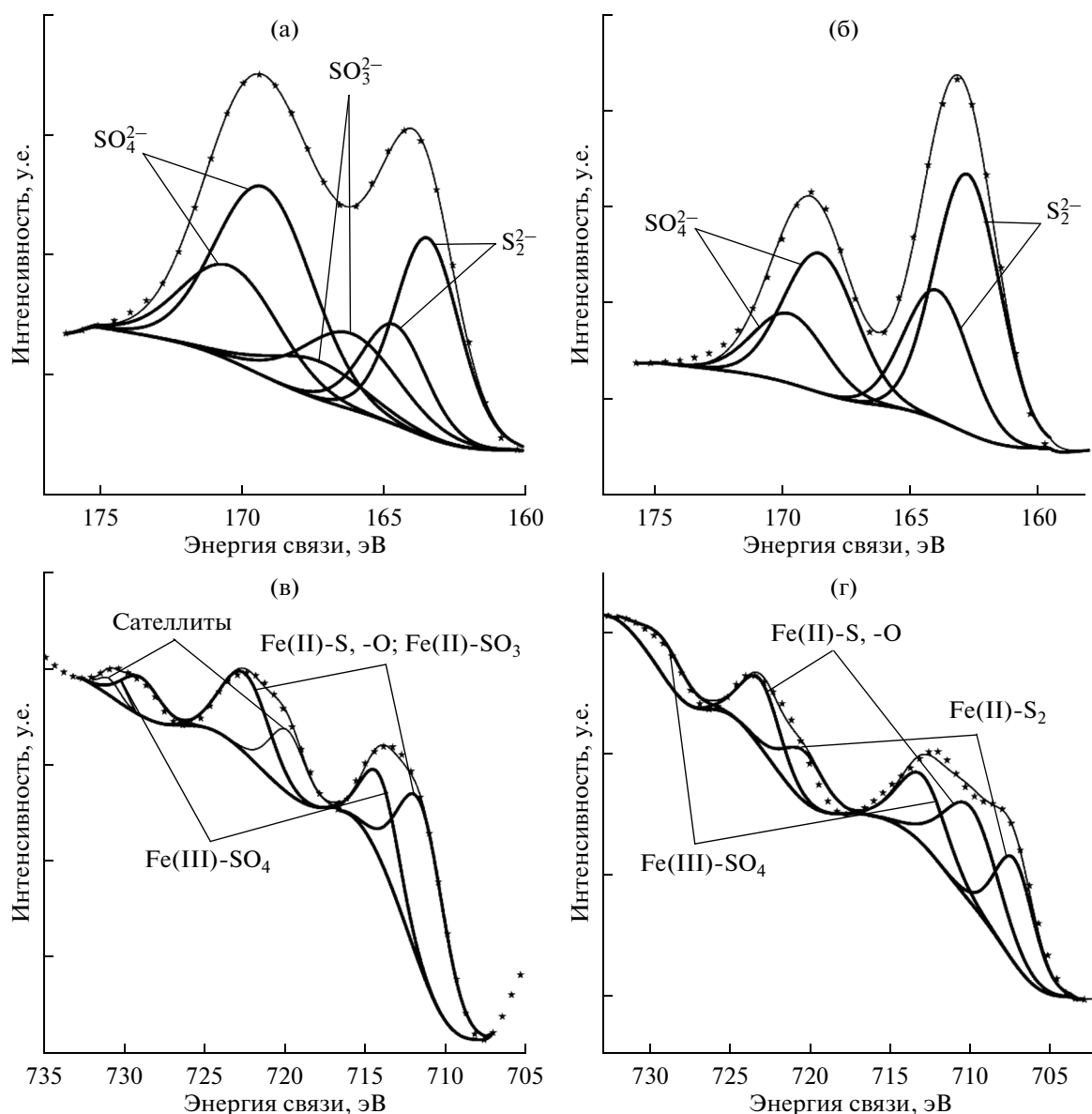


Рис. 6. Рентгеновские фотоэлектронные спектры S 2p (а, б) и Fe 2p (в, г) образца ВПП-1/08-2 шх.

а, в – исходный образец, б, г – после травления Ag^+ в течение 0.5 ч.

Отнесение пиков см. в табл. 6. Линии с точками – эксперимент и аппроксимация. Жирные линии – разложение спектров. Сателлиты (в табл. 6 не указаны), по-видимому, относятся к примеси оксида Fe в высокоспиновом состоянии на поверхности.

ции Au и его соосаждения с сульфидами As и Sb, хотя и отмечали недостаточное количество этих сульфидов для доведения содержаний Au в растворе до таких низких значений. Важным является также заключение о том, что влияние указанных процессов на глубине не может быть исключено (Pore et al., 2005). Следовательно, в зону отбора пробы попадает уже частично разгрузившийся флюид. Судя по составам флюидных включений, содержания Au в магматогенных гидротермальных флюидах могут составлять несколько грамм на тонну (Williams-Jones and Heinrich, 2005).

Вопрос о том, почему из обедненного флюида кристаллизуются пириты (наст. работа) и другие минералы (Pore et al., 2005) с повышенными содержаниями Au, в том числе его структурной формы, представляет значительный интерес как для теории эпitherмального рудообразования, так и для практики поиска месторождений золота, связанных с современными или древними геотермальными системами. По нашему мнению, в низкотемпературных близповерхностных условиях принципиально меняется механизм роста кристаллов пирита. Рост происходит путем присо-

Таблица 7. Валовые содержания S и Au в гидротермальных глинах изученных проб и содержания Au, обусловленные пиритом

Номер пробы	S, мас. %	FeS ₂ , мас. %	Au, г/т		
			анализ	расчет*	
				стр.	пов.
ВК-1/09-2	3.97	7.42	Не опр.	0.01	0.19
ВК-1/09-3	6.45	12.06	»	0.03	0.82
ВПП-1/08-2 шх	2.1	3.93	0.01	0.005	0.03
ВПП-1/08-3 шх	2.73	5.1	0.01	0.006	0.04
ВПП-1/08-4 шх	1.71	3.2	0.02	0.002	0.06
ВПП-1/08-5 шх	0.48	0.9	0.04	0.002	0.01

* Содержания, обусловленные структурной и поверхностной формами Au.

единения коллоидных и субколлоидных частиц, что приводит к формированию блочной микро-структуры кристаллов. Если размеры блоков близки к среднему диаметру таких ростовых единиц (~50–100 нм), то расчеты для 100°C показывают повышение концентрации Au в блочном кристалле на 2–3 порядка величины, в зависимости от размера блоков и характеристик дислокационных межблочных границ (Таусон и др., 1996). Соответственно, на два-три порядка выше будет и коэффициент распределения Au между пиритом и жидкой фазой, если последнюю считать резервуаром неограниченной емкости по отношению к кристаллическим фазам (что в открытой проточной системе выполняется). Важно подчеркнуть два момента. Во-первых, Au входит в структуру кристалла, хотя и в дефектные ее участки, подверженные влиянию упругих полей дислокационных стенок. Во-вторых, эффект растет с понижением температуры (Урусов и др., 1997), поэтому поглощенный таким путем металл не может быть впоследствии “сброшен” в форме, например, Au⁰ при охлаждении системы. Это может произойти только при продолжительном нагреве кристаллов, отжиге дислокаций и разрушении межблочных границ. Другой важной особенностью является вхождение Au в состав поверхностных наноразмерных фаз. Они могут поглощать металл, оказывающийся избыточным при конфигурировании элементарных единиц роста (коллоидных и субколлоидных частиц) в блоки кристаллической структуры с помощью дислокаций. При этом на поверхность могут выводиться и другие элементы, адсорбированные на этих частицах (например, титан). Характеристики и составы поверхностных образований резко отличаются от ранее наблюдавшихся на пиритах из гидротермальных

экспериментов и рудных месторождений различного типа (Таусон и др., 2008; Tauson and Lipko, 2013). В них больше проявлена сульфоксидная (сульфатная и сульфитная), а не моносльфидная составляющая серы, их структура менее упорядоченная, менее плотная, строение пористое, преимущественная морфология глобулярная (табл. 4, рис. 2–5). Таким образом, следует говорить о типохимических особенностях поверхности низкотемпературных (~60–100°C) пиритов гидротермальных глин. Этот вывод важен для поисковой минералогии. Как мы видели выше, Au-содержащий пирит в значительной мере (если не полностью) обеспечивает содержания золота, наблюдаемые в глинистых и кремнистых осадочных породах термальных полей (табл. 7). Выделенный из этих пород, он вполне может быть принят за рудный пирит или за пирит околорудных метасоматитов. Анализ форм нахождения Au также не установит заметных отличий в их распределении от пиритов золоторудных месторождений. Поэтому первостепенное значение приобретают такие характеристики кристаллов как морфология и состав поверхности, параметры субмикроскопической структуры. Без их учета не исключено выявление ложных аномалий, не связанных с высокотемпературными гидротермальными флюидами, имеющими потенциал рудной минерализации. Подобная ситуация имеет место в случае обогащения металлами сублиматов высокотемпературных фумарол (Kavalieris, 1994).

Возвращаясь к проблеме очень высоких значений коэффициентов аккумуляции Au, заметим, что согласно данным табл. 6, размеры блоков кристаллов пирита больше 100 нм и составляют 170–230 нм. Это значит, что объяснить повыше-

ние $D_{Au}^{вал}$ на 5–6 порядков только дислокационным захватом вряд ли возможно. Непротиворечивая гипотеза, способная объяснить оба наблюдения – высокий фактор аккумуляции в объеме и фракционирование Au в поверхность – состоит в том, что золото сорбируется поверхностью коллоидных частиц FeS_2 в форме кластеров, состоящих из нескольких атомов. Они концентрируются в областях растяжения кристаллической решетки пирита как в дислокационных стенках, формирующихся при сопряжении коллоидных частиц FeS_2 , так и (в основном) на границах с когерентными или полукogerентными напряженными поверхностными фазами (Акимов и Таусон, 1995). Для диагностики таких кластеров, входящих в дефектные участки структуры, потребуется применение методов просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

ВЫВОДЫ

1. В гидротермальных глинах Верхне-Кошелевского и Восточно-Паужетского термальных полей Южной Камчатки основным минералом-концентратом золота является пирит. Он содержит равномерно распределенное золото в объеме кристаллов, в структурной форме (0.07–0.25 г/т) и в поверхностно-связанной форме (0.8–6.8 г/т).

2. Зависимости содержания равномерно распределенного золота от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке имеют высокие коэффициенты детерминации ($R^2 = 0.934–0.997$). Столь четкая зависимость от топологической площади поверхности единичных кристаллов и отсутствие связи с “валовой” удельной поверхностью по БЭТ исключают чисто сорбционный механизм поглощения Au поверхностью кристаллов пирита. В этом случае концентрация микроэлемента должна быть пропорциональна фактической (учитывающей рельеф и шероховатость), а не топологической площади поверхности, учитывающей только геометрию кристаллического многогранника.

3. В отличие от высокотемпературных гидротермальных систем, в более низкотемпературных условиях (~60–100°C) геотермальных полей золото становится высоко когерентным элементом в пирите. Это является следствием изменения механизма роста кристаллов, перехода к росту путем присоединения коллоидных и субколлоидных частиц, что подтверждается данными микроскопии и измерениями блочности кристаллов.

4. Низкотемпературные пириты гидротермальных глин имеют ряд типохимических особенностей, важных для практики поиска месторождений золота, связанных с современными или

древними геотермальными системами. Они отличаются от более высокотемпературных пиритов древних золоторудных месторождений большим развитием на поверхности сульфоксидных форм серы, а не моносulfидной формы, а также менее упорядоченной и плотной структурой, пористым строением и глобулярной морфологией поверхности. Учет морфологии и состава поверхности важен для поисковой минералогии при выявлении ложных аномалий, не связанных с высокотемпературными гидротермальными флюидами, имеющими потенциал рудной минерализации.

5. Высказано предположение о том, что высокий коэффициент аккумуляции Au в объеме и еще больший в поверхности кристаллов пирита вызван сорбцией золота поверхностью коллоидных частиц FeS_2 в форме кластеров, состоящих из групп атомов. Они концентрируются в областях растяжения кристаллической решетки пирита как в дислокационных стенках, формирующихся при сопряжении коллоидных частиц FeS_2 , так и (в основном) на границах с когерентными или полукogerентными напряженными поверхностными фазами. Нельзя исключать и влияния осаждающихся на поверхности коллоидных частиц другого состава, отличного от FeS_2 , но этот вопрос требует дополнительного изучения.

Авторы благодарны за помощь в аналитической части работы Т.М. Пастушковой и Т.С. Краснощекковой, в спектроскопической – Ю.В. Щеголькову.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 12-05-00144, 12-05-98957-р_Сибирь, 12-05-31004_мол, 12-05-31343_мол, 13-05-00262) и СО РАН (проект ОНЗ-5.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Акимов В.В., Таусон В.Л. (1995) Вынужденное равновесие и псевдоморфизм: теория псевдоморфных систем. *Геохимия* (11), 1570–1585.
- Рычагов С.Н., Давлетбаев Р.Г., Ковина О.В., Королева Г.П. (2008) Характеристика приповерхностного горизонта гидротермальных глин Нижне-Кошелевского и Паужетского геотермальных месторождений. *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле* 12(2), 116–134.
- Рычагов С.Н., Соколов В.Н., Чернов М.С. (2010) Гидротермальные глины как высокодинамичная коллоидно-дисперсная минералого-геохимическая система. *Докл. РАН* 435(6), 806–809.
- Рычагов С.Н., Соколов В.Н., Чернов М.С. (2012) Гидротермальные глины геотермальных полей Южной Камчатки: новый подход и результаты исследований. *Геохимия* (4), 378–392.
- Таусон В.Л. (2005) Систематика процессов поглощения рассеянных элементов реальными кристаллами минералов. *Геохимия* (2), 213–219.

- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Лустенберг Э.Е., Липко С.В., Пархоменко И.Ю. (2008) Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. I. Синтетический пирит. *Геохимия* (6), 615-628.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Краснощекова 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., Лустенберг Э.Е. (2008) Количественное определение форм нахождения золота в минералах методом анализа статистических выборок аналитических данных. *Геохимия* (4), 459-464.
- Таусон В.Л., Миронов А.Г., Смагунов Н.В., Бугаева Н.Г., Акимов В.В. (1996) Золото в сульфидах: состояние проблемы форм нахождения и перспективы экспериментальных исследований. *Геология и геофизика* 37(3), 3-14.
- Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. (1997) Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 500 с.
- Kavalieris I. (1994) High Au, Ag, Mo, Pb, V and W content of fumarolic deposits at Merapi volcano, central Java, Indonesia. *J. Geochem. Explor.* 50(1-3), 479-491.
- Pope J.G., Brown K.L., McConchie D.M. (2005) Gold concentrations in springs at Waiotapu, New Zealand: implications for precious metal deposition in geothermal systems. *Econ. Geol.* 100 (4), 677-687.
- Tauson V.L., Goettlicher J., Sapozhnikov A.N., Mangold S., Lustenberg E.E. (2012) Sulphur speciation in lazurite-type minerals $(\text{Na,Ca})_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4)_2$ and their annealing products: A comparative XPS and XAS study. *Eur. J. Mineral.* 24 (1), 133-152.
- Tauson V.L., Lipko S.V. (2013) Pyrite as a concentrator of gold in laboratory and natural systems: A surface-related effect. In *Pyrite: Synthesis, Characterization and Uses* (Eds. Whitley N. and Vinsen P.T.). NY: Nova Sci. Pub., 1-40.
- Williams-Jones A.E and Heinrich C.A. (2005) Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.* 100 (7), 1287-1312.