



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

**Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии**

**Российской академии наук
(ИГЕМ РАН)**

**ПОРОДО-, МИНЕРАЛО- И РУДООБРАЗОВАНИЕ:
ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Труды к 90-летию ИГЕМ РАН

Научное электронное издание

**Москва
2020 г.**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии Российской академии наук
(ИГЕМ РАН)

**ПОРОДО-, МИНЕРАЛО- И РУДООБРАЗОВАНИЕ:
ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Труды к 90-летию ИГЕМ РАН

Научное электронное издание

Москва
ИГЕМ РАН
2020

УДК 553+552+548/549+550.4+550.3+502/504+550.93
ББК 26.3
П59

Породо-, минерало- и рудообразование: достижения и перспективы исследований. Труды к 90-летию ИГЕМ РАН. [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. (1 файл: 59,8 Мб). – М.: ИГЕМ РАН, 2020. – 1 Электрон.опт. диск (CD-ROM); 12 см. (Электронная книга). – Систем. требования: Pentium 3; операционные системы: MacOS/Linux/Windows (XP-10); программные средства: Adobe Acrobat Reader или другое программное обеспечение для просмотра pdf-файлов – Загл. с экрана. – ISBN 978-5-88918-060-9

В сборнике представлены труды по геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии, геохимии, геоэкологии, радиогеоэкологии, изотопной геохимии, геодинамике, рудообразованию, радиогеологии, посвященные 90-летию ИГЕМ РАН. Предназначен для научных работников и специалистов геологов.

Под редакцией академика РАН Н.С. Бортникова и чл.-корр. РАН В.А. Петрова.

Ответственные составители: чл.-корр. РАН А.В. Самсонов, чл.-корр. РАН Л.Я. Аранович, академик РАН И.В. Чернышев, чл.-корр. РАН С.В. Юдинцев, д.г.-м.н. А.В. Лаломов.

Редакционная коллегия: д.г.-м.н. И.А.Чижова, к.г.-м.н. А.А. Бочнева, к.г.-м.н. Р.М. Чефранов, к.г.-м.н. Н.Г. Любимцева, А.А. Котов, А.М. Бурилина.

ISBN 978-5-88918-060-9

Элементы-примеси в сульфидах как индикаторы условий рудообразования

Тагиров Б.Р.¹, Филимонова О.Н.¹, Никольский М.С.¹, Тригуб А.Л.², Трофимов Н.Д.¹, Ковальчук Е.В.¹, Евстигнеева П.В.¹, Чареев Д.А.³, Квашнина К.О.⁴

¹ИГЕМ РАН, boris1t@yandex.ru; ²НИЦ «Курчатовский Институт», alexander.trigub@gmail.com; ³ИЭМ РАН, charlic@mail.ru; ESRF, ⁴kristina.kvashnina@esrf.fr

Известно, что золото в рудах гидротермальных месторождений существует в виде собственной кристаллической фазы – природного твёрдого раствора, или рассеяно в сульфидах в виде изоморфной примеси, наноразмерных включений Au⁰ или его соединений с халькогенами и полуметаллами (S, Se, Te, As, Sb, Bi). Рассеянную («невидимую») форму золота гораздо сложнее извлечь при переработке руды, и большая его часть попадает в отходы. Поэтому этот тип золота называют «упорным». Несмотря на важность проблемы, структурно-химическое состояние «невидимого» Au для большинства сульфидов до недавнего времени оставалось неизвестным.

Наиболее информативным методом, который позволяет получить информацию о состоянии химических элементов в рудном минерале, является рентгеновская спектроскопия поглощения XAS. Рентгеновские спектры регистрируются на источниках синхротронного излучения. Формально спектр поглощения делится на две части – околокраевую область XANES и дальнюю (по отношению к краю поглощения) область спектра EXAFS. Спектр XANES содержит информацию о поглощающем атоме: степень окисления, тип и симметрия координационного полиэдра, тип окружающих атомов. Спектр EXAFS позволяет определить тип атомов в координационных полиэдрах, координационные числа, межатомные расстояния и параметры теплового колебания атомов на расстоянии (в основном) до 6 Å от поглощающего атома. В настоящем сообщении приводится обзор исследований структурно-химического состояния примесных компонентов, выполненных за последние несколько лет с привлечением рентгено-спектральных методов. Нашей группой изучено состояние Au в минералах системы Fe-As-S – чистом и мышьяковистом пирите FeS₂, арсенопирите FeAsS, лёллингите FeAs₂; Au в ковеллине CuS и минералах системы Cu-Fe-S – борнитовом и промежуточном твёрдых растворах; In, Au, Ag и Cu в сфалерите ZnS; Pt в пирите и пирротине Fe_{1-x}S. Полученные данные обобщены с позиции эволюции форм нахождения и содержаний примесных компонентов сульфидов в зависимости от условий рудообразования.

Пирит в рудах гидротермальных месторождений может содержать до первых сотен ppm Au в «невидимой» форме. При этом существуют месторождения, на которых наблюдается прямая корреляция между содержаниями Au и As в пирите (месторождения типа Карлин). Но есть и другая группа месторождений, в которых содержания Au и As не коррелируют (например, ряд колчеданных и порфировых месторождений Урала). Определение форм нахождения Au и As выполнено для серий синтетического и природного пирита с использованием рентгеновской спектроскопии высокого разрешения (HERFD-XAS), которая позволяет регистрировать спектр поглощения примесного Au (*L*₃ край поглощения, 11919 эВ) в присутствии высоких концентраций As, имеющего близкое значение энергии *K* края поглощения (11867 эВ). Установлено, что Au может замещать Fe в структуре как чистого (без As), так и мышьяковистого пирита (Trigub et al., 2017; Filimonova et al., 2020). Существенная разница в ионных радиусах Au и Fe приводит к тому, что первая координационная сфера Au (октаэдр) существенно, на 0.15 Å, расширяется по сравнению с Fe в чистом пирите, в то время как расстояния до атомов Fe в 3^й координационной сфере Au и Fe близки. Нам удалось синтезировать мышьяковистые пириты с содержанием As до ~1.5 мас.%. В этих образцах пирита содержания Au и As не коррелируют. При этом наблюдается слабое снижение содержания (растворимости) Au в пирите по мере увеличения температуры. В условиях, характерных для гидротермального рудообразования (~150 - 300°C), растворимость Au в пирите составляет около 100 ppm и практически не зависит от летучести серы. В изученных образцах в ближайшем окружении Au, доступном изучению методом

EXAFS спектроскопии, As отсутствует – спектры Au в чистом и мышьяковистом пирите идентичны. На основании этих данных нами сделан вывод о том, что Au и As рассеяны в структуре пирита статистически. Необходимо отметить, что в месторождениях типа Карлин установлены гораздо более высокие содержания As, которые могут достигать ~5 мас.%. Мы полагаем, что это может быть связано с образованием в матрице пирита доменов, обогащённых As, которые способны концентрировать и Au. Вероятно, в этом случае имеет место кластеризация Au-As: нами установлено, что растворимость Au в лёллингите FeAs_2 может достигать ~0.1 мас.%, а Au в этом минерале встраивается в октаэдрическую позицию в катионной подрешётке. Аналогичную позицию занимает Au и в структуре арсенопирита, растворимость Au в котором может достигать 1 мас.%, а отношение содержаний Au/As однозначно свидетельствует о замещении $\text{Au} \rightarrow \text{Fe}$.

Нами выполнен эксперимент с *in situ* регистрацией спектра HERFD-XANES Au L_3 края поглощения при нагреве гидротермального пирита до 630°C (Trigub et al., 2017). Установлено, что нагрев приводит к выделению Au из структуры пирита в виде металла даже в присутствии жидкой серы. При 460°C спектр Au отвечает металлу, а при температуре 630°C частицы металла укрупняются и выходят из области пучка излучения. Это приводит к снижению интенсивности сигнала, а спектр отвечает структурно связанному Au, содержание которого продолжает падать в ходе регистрации спектра. Химически связанное Au образуется только в гидротермальных условиях. Пирит, синтезированный в сухих расплавах хлоридов, содержит Au^0 . Мы связываем образование пирита, содержащего структурное Au, с дефектами структуры минерала (например, присутствием HS^- групп).

В сфалерите Au способно замещать Zn в значимых количествах только в присутствии сопряжённого металла в степени окисления 3+ (например, In^{3+} , Fe^{3+}). При этом изоморфный твёрдый раствор образуется по механизму компенсации заряда $2 \text{Zn}^{2+} = \text{Au}^+ + \text{Me}^{3+}$. Однако эта схема эффективно реализуется лишь при высоких температурах: при $t \sim 750^\circ\text{C}$ нам удалось синтезировать образцы сфалерита, содержащего несколько десятых мас.% Au и In в системе с металлическим Au. При охлаждении основное количество Au выделилось в виде кластеров Au_2S , а In остался в сфалеритовом твёрдом растворе. Изученный нами природный сфалерит, образовавшийся на fumarолах вулкана Кудрявый при 725°C, содержал 7 ppm Au. Мы полагаем, что в этом образце Au находится в состоянии твёрдого раствора. Высокое содержание Cu в этом образце связано с присутствием сопряженного элемента – In (0.6 мас.%): $2 \text{Zn}^{2+} = \text{Cu}^+ + \text{In}^{3+}$ (Filimonova et al., 2019a). Следует отметить, что приведённая выше схема компенсации заряда реализуется для всех металлов 1b подгруппы периодической системы – Cu, Ag, Au (Trofimov et al., 2020). При этом рост различия ионных радиусов между Zn^{2+} и элементом подгруппы меди приводит, помимо увеличения межатомных расстояний в 1^й координационной сфере, к значимому искажению симметрии координационных полиэдров во 2^й и 3^й сферах, вплоть до распада твёрдого раствора в случае Au (Trigub et al., 2020). Таким образом, содержание металлов – компонентов сфалеритового твёрдого раствора, зависит от содержания сопряжённой примеси и температуры рудообразования.

В системе Cu-Fe-S при высоких температурах, отвечающих параметрам рудообразования, существуют два протяжённых поля твёрдых растворов. Первое поле – борнитовый твёрдый раствор, перекрывающий область составов от дигенита Cu_{2-x}S до содержаний железа, превышающих борнитовый состав Cu_5FeS_4 . Второе поле с более высоким содержанием железа – промежуточный твёрдый раствор *iss*, в поле которого находится халькопирит CuFeS_2 . Нами выполнен синтез золотосодержащих образцов, по составу находящихся в полях устойчивости борнитового и халькопиритового твёрдых растворов, и ковеллина CuS . Синтез выполнен в присутствии металлического Au при температурах 400 – 495°C (ковеллин) и 650-700°C (дигенит, борнит, халькопирит). Полученные образцы изучены методом XAS. Для образцов борнитового и промежуточного твёрдого растворов измерения выполнены при температуре 650°C, для ковеллина – при комнатной температуре. Установлено, что в ковеллине при концентрации Au до 0.5 мас.% этот элемент находится в состоянии твёрдого раствора и замещает Cu (К.Ч. = 3, в

тетраэдрическую позицию в катионной подрешётке ковеллина Au не входит) (Tagirov et al., 2016). В синтезированных образцах дигенита, борнита и халькопирита при комнатной температуре основная форма нахождения Au – металл (медистое Au). Нагрев приводит к растворению металла, которое фиксируется по исчезновению спектральных особенностей Au°. Интерпретация спектров XANES/EXAFS показала, что в промежуточном твёрдом растворе при 650°C Au находится в виде соединения CuAuS (при низких температурах фаза такого состава неустойчива). Образование золотосодержащего твёрдого раствора Au-*iss* при высоких температурах, вероятно, маскируется преобладающей фазой CuAuS. В борнитовом твёрдом растворе разного состава Au образует твёрдый раствор, замещая Cu. Подобным образом ведёт себя и платина в пирите и пирротине: поля устойчивости твёрдых растворов PtS₂-FeS₂ и PtS-Fe_{1-x}S расширяются по мере роста температуры и при 650°C могут достигать нескольких мас.% Pt для пирита и нескольких десятых мас.% Pt для пирротина (Filimonova et al., 2019b).

Полученные данные позволяют на количественном уровне определять содержание «невидимой» формы металлов в основных рудообразующих сульфидах и объясняют характер распределения примесных компонентов между этими минералами. Например, в рудах колчеданных месторождений и субмаринных гидротермальных построек основным концентратом Au является пирит, меньшие содержания Au обнаруживаются в сфалерите, а минералы меди содержат Au на пределе обнаружения метода ЛА-ИСП-МС. Такая последовательность связана с невысокими температурами рудообразования (до 350°C), при которых Au малорастворимо в сульфидах Cu, а быстрое отложение гидротермальных руд курильщиков в спрединговых зонах способствует захвату Au и других примесных элементов дисульфидами Fe и, в меньшей степени, сфалеритом. В метаморфизованных колчеданных рудах и рудах порфировых месторождений наблюдается обратная последовательность содержаний Au: пирит < сфалерит < халькопирит < борнит < халькозин, ковеллин, которая определена растворимостью Au в сульфидах при температурах $t > 350^\circ\text{C}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-17-00184).

1. Filimonova O.N., Trigub A.L., Tonkacheev D.E., Nickolsky M.S., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Chaplygin I.V., Kovalchuk E.V., Lafuerza S., Tagirov B.R. Substitution mechanisms in In, Au, and Cu-bearing sphalerites studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic and natural minerals // Mineralogical Magazine. 2019a. V. 83. P. 435-451.
2. Filimonova O.N., Nickolsky M.S., Trigub A.L., Chareev D.A., Kvashnina K.O., Kovalchuk E.V., Vikentyev I.V., Tagirov, B.R. The state of platinum in pyrite studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic crystals // Economic Geology. 2019b. V. 114. P. 1649-1663.
3. Filimonova O.N., Tagirov B.R., Trigub A.L., Nickolsky M.S., Rovezzi M., Belogub E.V., Reukov V.L., Vikentyev I.V. The state of Au and As in pyrite studied by X-ray absorption spectroscopy of natural minerals and synthetic phases // Ore Geology Reviews. 2020. V. 121. 103475.
4. Tagirov B.R., Trigub A.L., Kvashnina K.O., Shiryayev A.A., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Abramova V.D., Kovalchuk E.V. Covellite CuS as a matrix for “invisible” gold: X-ray spectroscopic study of the chemical state of Cu and Au in synthetic minerals // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2016. V. 191. P. 58-69.
5. Trigub A.L., Tagirov B.R., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Shiryayev A.A., Baranova N.N., Kovalchuk E.V., Mokhov A.V. X-ray spectroscopy study of the chemical state of “invisible” Au in synthetic minerals in the Fe-As-S system // American Mineralogist. 2017. V. 102. P. 1057-1065.
6. Trofimov N.D., Trigub A.L., Tagirov B.R., Filimonova O.N., Evstigneeva P.V., Chareev D.A., Kvashnina K.O., Nickolsky M.S. (2020) The state of trace elements (In, Cu, Ag) in sphalerite studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic minerals // Minerals. V. 10. No. 7. 640.

7. Trigub A.L., Trofimov N.D., Tagirov B.R., Nickolsky M.S., Kvashnina K.O. Probing the local atomic structure of In and Cu in sphalerite by XAS spectroscopy enhanced by reverse Monte-Carlo algorithm // Minerals. 2020. V. 10. No. 10. 841.