УДК 549.322.21

ПИРИТ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ПАНИМБА»: СОСТАВ, ПРИМЕСНЫЕ АТОМЫ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА**Онуфриенко В.В.***Сибирский федеральный университет, Красноярск, e-mail: VOnufriynok@yandex.ru*

Методами микрозондового анализа (EPMA) исследовался пирит месторождения «Панимба» (Красноярский край). Произведен расчет плотности примесных атомов в структуре природного пирита с различным соотношением S/Fe в образцах. Плотность примесных атомов рассчитывалась отдельно по атомам примеси Co, Ni, Cu и Au. Исследовано распределение плотности атомов примеси от соотношения S/Fe в образцах. Показано, что плотность примесных атомов максимальна для пирита состава S/Fe = 1,98 и практически симметрично спадает при изменении содержания серы в образцах. Составы с соотношением S/Fe < 1,92 и S/Fe > 2,08 практически не содержат примесных атомов.

Ключевые слова: вакансии, точечные дефекты, золото, кристаллическая структура, пирит**PYRITE FROM THE «PANIMBA» DEPOSIT: COMPOSITION, IMPURITY ATOMS, DISTRIBUTION OF GOLD****Onufrienok V.V.***Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: VOnufriynok@yandex.ru*

On the basis of micro-probe analysis (EPMA) of the mineral composition pyrite deposit «Panimba» studied (Krasnoyarsk region). The calculation of the density impurity atoms into pyrite with different ratios of S / Fe in the samples was conducted. Density of impurity atoms separately for impurity atoms Co, Ni, Cu, and Au is calculated. The distribution of the density of impurity atoms on the ratio S/Fe in the samples it was found. Shown that the density of impurity atoms for pyrite of S/Fe = 1,98 is a maximum and almost symmetrically decreases at change of the sulfur content in the samples. Specimens composition of S/Fe < 1,92 and S/Fe > 2,08 virtually free of impurity atoms.

Keywords: cation vacancies, gold, point defects, crystal structure, gold, pyrites

Практически все природные минералы содержат в кристаллической структуре примесные атомы различной природы [2, 3]. В геологоразведочной практике на разных стадиях работ широко используются типоморфные признаки главных и примесных минералов руд для оценки уровня эрозионного среза месторождений, положения в рудном теле (фланг, центральное сечение, лежащий, висячий бок рудного тела или месторождения), степени промышленной рудоносности и других геометрических, технологических и экономических параметров по единичным наблюдениям. Относительно высокая концентрация примесных атомов в пирротине несомненно, отражается в типоморфизме минералов [6, 7]. Типоморфные свойства минералов, их парагенетические ассоциации определяются РТХ – параметрами их образования, однако, природные вариации количественных значений этих параметров зависят от многих факторов [1, 10] и изучены не в полной мере. Моделирование минералообразующих процессов на экспериментальном материале предполагает многочисленные ограничения в практическом использовании [1]. Поэтому косвенная связь концентраций золота в горных породах и рудах и типоморфных свойств сопутствующих минералов, выражающаяся сложными математическими уравне-

ниями, является объектом пристального внимания при количественном прогнозировании [2].

Геологическими исследованиями многочисленных золоторудных месторождений установлены ассоциирующие с золотом минералы, одним из которых и является пирит. Пирит с различной концентрацией примесных атомов, в том числе и золота, часто встречается в золотосодержащей руде. В золоторудных месторождениях золото часто связано с пиритом, как пространственно, так и в виде микроскопических включений в нём [6, 7]. Интерес представляет количественное сопоставление концентраций примесных атомов с процентным содержанием золота в пирите. На минералогическом признаке проведена типизация месторождений, однако качественная и количественная корреляция содержания золота в рудах с типоморфными свойствами минералов, а том числе пирита, исследована пока не достаточно. Эти вопросы в настоящее время приобретают особую актуальность в связи с расширением золотодобычи в стране, что требует переоценки известных месторождений, поиском и прогнозированием новых золотоносных объектов. Заметим, что кроме примесных атомов в структуре пирита встречаются катионные и анионные вакансии, искажающие кубическую структуру основной кристаллической матрицы, ино-

гда до триклинной симметрии [4]. Их влияние на свойства минералов также исследовано фрагментарно.

Пирит обычно представляется формулой FeS_2 и обладает полупроводниковыми свойствами, однако на основе анализа результатов микрозондового анализа природного пирита, его состав практически всегда является нестехиометрическим, поэтому состав природного пирита лучше представлять химической формулой $(\text{Fe}^{+2})_a(\text{S}_2)^{-2}_b$, поскольку в образцах варьируется соотношение (S)/Fe даже в пределах одного месторождения [7].

Что касается условий его формирования, то они очень многообразны. Пирит встречается в гидротермальных рудных жилах, для него характерно образование в широком интервале температур – он встречается в пегматитах и в высокотемпературных постмагматических (пневматолитовых) месторождениях, иногда в зонах контактового метаморфизма. Кроме того, пирит в небольших количествах образуется при магматических процессах [4–9].

Пирит (серный колчедан) распространен преимущественно в виде сплошных масс, мелкозернистых агрегатов, прожилков, а в осадочных горных породах – желваков и стяжений различной формы. И обычно содержит изоморфные примеси кобальта и никеля, а также меди, золота и др. [3, 6–8]. Относительно высокая концентрация примесных атомов в структуре, несомненно, влияет на свойства самих этих соединений. Однако исследование этих свойств до настоящего времени недостаточно полно для решения проблем не только научного, но даже технического уровня. Поэтому актуальность исследований свойств примесных атомов в пирите очевидна.

В настоящем сообщении рассматриваются типоморфные кристаллохимические свойства пирита золоторудного месторождения «Панимба» в Енисейском крае (Красноярский край).

Цель исследования:

- проанализировать концентрацию точечные дефекты различной природы в структуре пирита месторождения «Панимба»;
- на основе алгоритма расчета примесных атомов, предложенного Онуфриенком [2], получить расчетные формулы плотности примесных атомов для структуры пирита и рассчитать плотности примесных атомов в пирите;
- на основе полученных численных значений плотности различного рода примесных атомов установить тенденции их преимущественного расположения в структуре образцов с различным соотношением S/Fe.

Материал и методы исследования

Исследовался пирит из участка Михайловский месторождения «Панимба» в Енисейском крае (Красноярский край, Россия). Химический состав изучаемых пиритинов определялся рентгеноспектральным методом (XRS) на установке «Camebax-Micro» в лаборатории микрозондового анализа СО РАН.

Результаты исследования и их обсуждение

Для анализа различного рода примесных атомов в пирите необходимо рассмотреть его кристаллическую структуру. В структуре пирита атомы железа образуют ГЦК – подрешетку, а атомы S располагаются парами таким образом, что центры тяжести этих пар занимают середины ребер элементарной ячейки и ее центр. Структуру пирита можно рассматривать как структуру типа NaCl, в которой атомы Na замещены атомами Fe, а атомы Cl – парами атомов S. Оси «гантелей» S^2 располагаются под углом к направлению (100) вдоль четырех тройных непересекающихся осей структуры. Параметр идеальной элементарной ячейки пирита $a = 5,41 \text{ \AA}$. Таким образом, пирит обладает кубической структурой, в которой анионы сформированы в двухвалентные гантели, состоящие из двух атомов серы [10]. Параметры элементарной ячейки пирита, по видимому, варьируются от концентрации примесных атомов, однако в литературе эта информация достаточно не отражена.

В табл. 1 представлены результаты микрозондового анализа природного пирита рудника «Михайловский» золоторудного месторождения «Панимба», а на рис. 1, 2 графически представлены результаты расчетов плотности примесных атомов в пирите.

Следует отметить, что исследования пирита, несмотря на их несомненную значимость, имеют более широкое значение и не ограничиваются только этим минералом. Формулу пирита можно представить в виде AX_2 , где А могут обозначаться такие химические элементы, как Au, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Ru. Под символом X в предложенной формуле могут быть As, Bi, S, Sb, Se, Te. Изоструктурная группа пирита в общем случае представляется пространственной группой $\text{Pa}\bar{3}$ [10].

Результаты микрозондового анализа выражаются в массовых процентах, поэтому не подходят для анализа кристаллической структуры образцов в принципе. Атомы вес зависит от порядкового номера элемента, следовательно, результаты микрозондового анализа определяются двумя параметрами – плотностью примесных атомов в образце и их порядковым номером в таблице Менделеева, а для анализа структуры необходимо

знать только среднее значение примесных атомов на узле, т.е. плотность примесных атомов. Изложенное выше обосновывает необходимость дальнейшей математической обработки результатов микрозондового анализа и расчет плотности примесных атомов. Алгоритм требуемых вычислений основан на принципиальных моментах, изложенных в работе Онуфриенка [2] с учетом поправок на симметрию элементарной ячейки. Действительно, расчет в работе [2] плотности примесных атомов осуществлял-

ся по формулам, приемлемым только для структур с ячейкой гексагональной симметрии. Пирит относится к группе минералов с элементарной ячейкой кубической симметрии, поэтому необходимость коррекции расчетных формул, представленных в работе [2], очевидна. Вывод и детальный анализ расчетных формул в данной работе не представлен, поскольку это не отвечает основному содержанию работы и требует достаточно много места, однако принципы подхода и анализа те же, как и в работе [2].

Т а б л и ц а 1

Результаты микрозондового анализа (EPMA) и результаты расчетов (*) плотности примесных атомов в пирите

S/Fe	Fe мас. %	Au* ·10 ⁻³	Au мас. %	Cu* ·10 ⁻³	Cu мас. %	Co* ·10 ⁻²	Co мас. %	Ni* ·10 ⁻²	Ni мас. %
2,05	45,79	0,243	0,040	—	—	0,138	0,068	0,163	0,080
1,93	47,57	0,347	0,057	0,284	0,015	0,102	0,050	0,309	0,151
2,01	46,24	0,244	0,040	—	—	0,071	0,035	0,016	0,008
2,01	46,13	0,300	0,049	0,589	0,031	0,135	0,066	0,111	0,054
1,99	46,19	0,154	0,025	0,382	0,020	0,127	0,062	0,221	0,107
2,00	46,44	0,305	0,050	—	—	0,159	0,078	0,114	0,056
2,00	46,14	0,081	0,013	0,954	0,005	0,171	0,083	0,159	0,077
1,98	46,47	0,073	0,012	0,190	0,001	0,160	0,078	0,092	0,045
2,07	45,52	0,061	0,010	0,756	0,004	0,191	0,094	0,366	0,179
1,97	46,53	0,123	0,020	—	—	0,127	0,062	0,134	0,065
1,99	46,20	0,110	0,018	—	—	0,148	0,072	0,172	0,083
2,02	45,98	0,214	0,035	—	—	0,101	0,049	0,014	0,007
1,98	46,63	0,031	0,005	—	—	0,145	0,071	0,156	0,076
1,95	47,36	0,212	0,035	—	—	0,087	0,043	—	—
1,95	47,30	0,176	0,029	0,132	0,007	0,108	0,053	0,401	0,196
2,01	46,38	0,408	0,067	0,189	0,001	0,092	0,045	0,037	0,018
1,99	46,49	0,207	0,034	0,322	0,017	0,114	0,056	0,024	0,012
2,03	45,83	0,300	0,049	0,209	0,011	0,182	0,089	—	—
1,99	46,44	0,361	0,059	—	—	0,084	0,041	0,022	0,011
2,03	45,97	0,250	0,041	—	—	0,061	0,030	0,014	0,007
2,04	45,88	—	—	—	—	0,061	0,030	0,079	0,039
2,01	45,48	0,049	0,008	—	—	0,205	0,099	1,053	0,506
1,99	45,94	0,192	0,031	0,346	0,018	0,135	0,065	0,179	0,086
1,98	45,96	0,124	0,020	—	—	0,099	0,048	0,271	0,130
2,00	46,92	0,079	0,013	0,281	0,015	0,107	0,053	0,081	0,004
1,98	47,06	0,255	0,042	0,753	0,004	0,140	0,069	0,043	0,021
1,98	46,45	0,104	0,017	—	—	0,105	0,051	—	—
1,98	47,15	0,393	0,065	—	—	0,099	0,049	0,012	0,006
1,95	47,21	0,354	0,058	—	—	0,106	0,052	—	—
1,95	47,34	0,212	0,035	0,132	0,007	0,116	0,057	—	—
1,95	47,35	0,218	0,036	—	—	0,091	0,045	—	—
1,97	47,16	0,091	0,015	0,188	0,001	0,081	0,040	0,016	0,008
1,95	47,13	—	—	—	—	0,045	0,022	—	—
2,04	45,19	—	0,048	0,537	0,028	0,563	0,272	2,264	1,090

На рис. 1 представлена расчетная плотность примесных атомов никеля и кобальта в пирите с различным соотношением железа и серы.

Вертикальные прямые на рис. 1 наглядно показывают, сколько образцов с одинаковым соотношением серы и железа имеют при-

месные атомы кобальта и никеля, и какова расчетная плотность этих примесей в образце. В дальнейшем изложении будем называть их изосоставными образцами. Отметим, что в изосоставных образцах плотность примесных атомов может отличаться как по величине, так и по типу атомов примеси.

Рис. 1. Зависимость плотности кобальта и никеля от соотношения серы и железа в пирите месторождения «Панимба»

Анализ представленных на рис. 1 результатов математической обработки данных микрозондового анализа показывает, что максимальное число проб пирита, содержащих никель и кобальт, соответствует составу $X = 1,98$ и $1,99$, однако суммарная плотность примесных атомов в образцах состава $X = 1,98$ больше. Отсюда следует, что плотность примесных атомов максимальна для пирита состава $S/Fe = 1,98$. Плотность примесных атомов практически симметрично спадает при изменении содержания серы в образцах, однако область составов для примесных атомов никеля существенно уже ($1,96 < S/Fe < 2,05$), чем для кобальта (рис. 1). Кобальт содержится в пирите в более широком интервале составов ($1,92 < S/Fe < 2,08$). Это можно объяснить тем, что электронная оболочка и ионный радиус кобальта лучше, чем у никеля, совпадают с электронной оболочкой и с ионным радиусом железа (табл. 2). Отметим, что ионы железа в структуре пирита находятся в двухвалентном состоянии, а это значит, что и ионы примесных атомов никеля и кобальта также должны быть двухвалентными. Поскольку плотность атомов примеси максимальна для обедненного серой пирита (состав $X = 1,98$), то это заставляет предпо-

лагать, что примесные атомы внедряются в вакантные катионные позиции в структуре пирита. В противном случае, при изоморфном замещении ионов железа атомами примеси, состав пирита становился бы менее железистым, а это не подтверждается экспериментально. Возможно, реализуются в структуре пирита оба рассмотренных процесса, однако первый, как косвенно доказывает эксперимент, преобладает. Отметим, что составы с соотношением $S/Fe < 1,92$ и $S/Fe > 2,08$ практически не содержат примесных атомов (рис. 1).

На рис. 2 вертикальные прямые демонстрируют количество изосоставных образцов с примесными атомами золота и меди, а так же какова расчетная плотность этих примесей в каждом образце.

Анализ представленных на рис. 2 результатов математической обработки данных микрозондового анализа показывает, что максимальное число проб пирита, содержащих золото и медь, соответствует составу $S/Fe = 1,99$. Можно заметить спад проб пирита, содержащих благородные металлы, для образцов стехиометрического состава ($S/Fe = 2,00$) и последующий их рост для состава $S/Fe = 2,01$. Из рис. 2 видно, что больше количество проб пири-

та в образцах состава $X = 1,99$. Хотя число образцов (проб) пирита для состава $S/Fe = 2,01$ несколько меньше, однако при сравнении суммарная плотность меди и золота для этих составов оказывается практически одинаковой. Отсюда следует, что суммарная плотность примесных атомов меди и золота максимальна в пирите, для которого выполняется соотношение $S/Fe = 1,99$ и $S/Fe = 2,01$. Симметричность двух максимумов относительно стехиометрического состава можно объяснить тем, что золото может иметь степень окисления не только $+1$ (табл. 2), но также и -1 (например, в ауридах $CsAu$ или Na_3Au). Это свойство атомов золота позволяет занимать

в структуре пирита не только катионные вакантные позиции, но также и анионные, что и проявляется в наличии двух максимумов на рис. 2. Плотность примесных атомов справа и слева от этих двух максимумов практически симметрично спадает при изменении содержания серы в образцах. Золото и медь содержится в пирите практически в одинаковом интервале составов ($1,92 < S/Fe < 2,08$), однако плотность меди в образцах достигает больших величин, чем плотность золота. Это можно объяснить тем, что электронная оболочка и ионный радиус меди лучше, чем у золота, совпадают с электронной оболочкой и с ионным радиусом железа (табл. 2).

Таблица 2

Ионный радиус и электронная оболочка ионов примеси

He	$1s^2$	Ni	$[Ar]3d^84s^2$	Cu^{2+}	0,073 нм
Ne	$[He]2s^22p^6$	As	$[Ar]3d^{10}4s^24p^3$	Fe^{2+}	0,078 нм
S	$[Ne]3s^23p^4$	Kr	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$	Fe^{3+}	0,064 нм
Ar	$[Ne]3s^23p^6$	Sb	$[Kr]4d^{10}5s^25p^3$	Co^{2+}	0,074 нм
Cu	$[Ar]3d^{10}4s^1$	Ag	$[Kr]4d^{10}5s^1$	Au^{2+}	0,126 нм
Fe	$[Ar]3d^64s^2$	Xe	$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$	Ni^{2+}	0,069 нм
Co	$[Ar]3d^74s^2$	Au	$[Xe]5d^{10}6s^1$	S^{2-}	0,184 нм

Рис. 2. Зависимость плотности золота и меди от соотношения серы и железа в пирите месторождения «Панимба»

Наличие примесных атомов в пирите стехиометрического состава объясняется наличием вакантных позиций в структуре. При стехиометрическом составе пирита

FeS_2 , структура которого не содержит вакантных позиций, содержание железа в образце должно составлять 46,54 мас. %, а содержание серы — 53,45 мас. %. Отли-

чие результатов микрозондового анализа образца (табл. 1) от этих расчетных значений железа и серы и указывает на наличие катионных или анионных вакантных позиций в структуре пирита. Как следует из табл. 1, даже если для образца выполняется соотношение $S/Fe = 2,00$ в структуре пирита и в этом случае возможны вакантные позиции. Интересно отметить, что в табл. 1 представлены результаты микрозондового анализа двух образцов с одинаковым соотношением $S/Fe = 2,00$, однако массовый процент железа у них различен – 46,44 мас. % и 46,14 мас. %. Оба представленных значения микрозондового анализа отличаются от расчетного значения 46,54 мас. %, а это можно объяснить лишь тем, что структура содержит вакантные позиции. Все это лишний раз доказывает

необходимость расчета плотности различного рода атомов в структуре, а не ограничиваться только результатами микрозондового анализа.

На рис. 1, 2 представлены плотности примесных атомов в связи с количеством изосоставных образцов пирита месторождения «Панимба». Таким образом, на этих рисунках связаны между собой три параметра – состав, плотность примесных атомов и количество изосоставных проб, поэтому отдельно число проб изосоставных образцов в зависимости от соотношения S/Fe более наглядно демонстрирует рис. 3. Отметим, что, так же как и в случае примеси кобальта или никеля, составы с соотношением $S/Fe < 1,92$ и $S/Fe > 2,08$ практически не содержат примесных атомов золота и меди (рис. 2).

Рис. 3. Зависимость числа проб пирита одинакового состава от соотношения серы и железа в нем

На рис. 3 представлены суммарные значения количества проб изосоставного пирита с различным значением плотности примесных атомов. Аналитически эти зависимости в указанных на рисунке интервалах можно представить в виде формул. Так, например, для проб кобальта и никеля усредненная зависимость представляется функцией: $\varphi_1 = -1162,58x^2 + 4628,14x - 4599,67$ (стандартное отклонение $\delta_n = 1,97$, $R^2 = 0,56$), а для проб меди и золота усредненная зависимость представляется в виде функции: $\varphi_2 = -658,52x^2 + 2612,71x - 2586,58$

(стандартное отклонение $\delta_n = 1,84$; $R^2 = 0,38$). Из рисунка видно, что обе эти функции смещены относительно стехиометрического состава $X = 2,00$ в область обедненных серой составов. Положение этих максимумов можно выразить одним уравнением $X = 1,985 \pm 0,005$.

Выводы

Получено аналитическое выражение и сделан расчет плотности примесных атомов в структуре природного пирита различного химического состава. Концентрация

точечных дефектов рассчитывалась отдельно по примесным атомам – Co, Ni, Cu, Au. Полученные экспериментальные и расчетные результаты сопоставлены с содержанием золота в образцах.

На основе анализа распределения плотности атомов примеси в образцах с различным соотношением S/Fe показано, что плотность примесных атомов никеля и кобальта максимальна для пирита состава S/Fe = 1,98 и практически симметрично спадает при изменении содержания серы в образцах.

Установлено, что распределение благородных металлов в пирите отличается от распределения двухвалентных ионов Ni^{+2} и Co^{+2} . Максимальное содержание золота и меди в пирите соответствует составам S/Fe = 1,99 и S/Fe = 2,01.

Отмечается спад содержания благородных металлов, а также кобальта и никеля в пирите стехиометрического состава S/Fe = 2,00.

Составы с соотношением S/Fe < 1,92 и S/Fe > 2,08 практически не содержат примесных атомов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Онуфриенок В.В. Кристаллохимические превращения в нестехиометрических минералах, индуцируемые точечными дефектами: автореф. дис. ... д-ра геол.-минер. наук. – Томск: Томский политехнический университет, 2012. – 47 с.
2. Онуфриенок В.В., Сазонов А.М. Особенности атомов внедрения в структуре пирротинов месторождения «Панимба» // Всероссийская научно-практическая конференция «Уникальные геологические объекты Кольского полуострова: Пирротиновое ущелье». – Апатиты, 2011. – С. 51–58.
3. Франк-Каменецкая О.В. Рождественская И.В. Атомарные дефекты и кристаллическая структура минералов: монография // Космосинформ. – М., 2001. – 239 с.
4. Bayliss P. Crystal structure refinement of a weakly anisotropic pyrite. // *American Mineralogist*. – 1977. – Vol. 62. – P. 1168–1172.
5. Fleet M.E. Structural aspects of the marcasite-pyrite transformation // *The Canadian Mineralogist* – 1970. – Vol. 10. – P. 225–231.
6. Gait R.I., Dumka D. Morphology of pyrite from the Nanisivik mine, Baffin Island, Northwest Territories // *The Canadian Mineralogist*. – 1986. – Vol. 24. – P. 685–688.
7. Larocque A.C.L., Hodgson C.J., Cabri L.J., Jackman J.A. Ion-microprobe analysis of pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite from the Moberly VMS deposit in northwestern Quebec: evidence for metamorphic remobilization of gold // *The Canadian Mineralogist*. – 1995. – Vol. 33. – P. 373–388.
8. Lynch G. Metamorphism of arsenopyrite – pyrite – sphalerite – pyrrhotite lenses. Western Cape Breton Island. Nova scoti // *The Canadian Mineralogist* – 1995. – Vol. 33. – P. 105–114.
9. Manning P.G., Ash L.A. Mössbauer spectral studies of pyrite, ferric and high-spin ferrous distributions in sulfide-rich sediments from Moira Lake, Ontario // *The Canadian Mineralogist*. – 1979. – Vol. 17. – P. 111–115.
10. Rickard D., Luther G. Chemistry of Iron Sulfides // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107. – P. 514–565.