
МІНЕРАЛОГІЯ. ЛІТОЛОГІЯ. БІОМІНЕРАЛОГІЯ

УДК 549.322.21.001:548.73:552.124.3—034.21

О. В. ДРАГОМИРЕЦЬКИЙ, канд. геол.-мін. н., доцент

*Одеський державний університет,
сектор акцесорних мінералів ПНДЛ-1
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна*

КРИСТАЛОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВХОДЖЕННЯ ДОМІШОК ЗОЛОТА ДО СТРУКТУРИ ПІРОТИНУ ЗОЛОТОРУДНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ПАРАГЕНЕЗИСІВ

Для аналізу кристалохімічних особливостей входження домішок золота до структури піротинів золоторудних мінеральних парагенезисів було оцінено відносний рівень вільної енергії іонів Au^{3+} і Au^+ і їх потенційної наявності у рухливій фазі на підставі розрахунків іонної щільності (d_i) цих іонів. Розрахунки визначили високу рухливість іонів Au^{3+} , яка значно перевищує рухливість таких домішок, як Ni^{2+} і Co^{2+} . Таким чином, у більш нейтральних умовах достатньо високих температур і низької фугітивності O_2 у складі золотовміщуючих сульфідних асоціацій можливе утворення піротина, у структурі якого вакантні позиції Fe^{2+} можуть бути зайняті іонами Au^{3+} .

Ключові слова: піротин, структура, домішки золота, іонна щільність.

Головна маса золота в рудних системах виділяється на заключних етапах сульфідного мінералоутворення. Іноді тонкодисперсне золото утворює вкрапленість у піриті, піротині та інших сульфідах. Проте питання про синхронізацію утворення золота і сульфідів залишається відкритим.

На погляд деяких дослідників (В. А. Вахрушев та ін.), сульфідні мінерали, як кінцеві продукти реакцій нейтралізації в рудоносних розчинах, не можуть розкладати комплексні чи інші сірчані сполуки важких металів і, таким чином, не можуть ефективно осаджувати золото. На думку інших (Щербаков Ю. Г. та ін.) — сульфідні мінерали відіграють важливу роль у накопиченні золота. Припущення неодночасного утворення сульфідів і золотонакопичення підтвержує той факт, що золото осаджується на поверхню сульфідів і знаходиться в них у вигляді механічних домішок, захоплених під час кристалізації. У сприятливих умовах атоми золота можуть входити до структури окремих сульфідів, ізоморфно заміщуючи атоми окремих елементів і заповнюючи міжвузловий простір.

Для багатьох золоторудних родовищ та проявів докембрійського віку одним з головних сульфідних мінералів рудних парагенезисів є піротин. Отже, для оцінки можливості входження атомів золота до його структури необхідно, в першу чергу, розглянути її кристалохімічні особливості. За своїми структурними особливостями піротин є типовий нестехіометричний мінерал. Згідно з експериментами, кристалізація його кожної модифікації відбувається у строго визначених температурних умовах і значною мірою залежить від активності Fe, S і O_2 . В межах підвищених температур (1000 — 1100°C) він має гомогенну область, яка відповідає гексагональному піротину (1C). В структурі його катіонної підрешітки вакансії атомів заліза розповсюджені непорядковано. Зі зниженням температури у структурі піротину відбувається підпорядкування вакансій. У наслідок цього утворюється велика кількість мікрофаз, так званих доменів (FeS , Fe_nS_{n-1} , где $n=11,10,9,7$), з елементарною коміркою, кратною комірці високотемпературного $Fe_{1-x}S$ — 1C піротина (2C, 6C, 11C, 5C, 4C) відповідно. З них найбільш багатий залізом троїліт (2C — близько 50%), найбільше бідніший — моноклінний піротин (4C — 46,67%). Решта займають проміжне положення.

Усі піротини мають структуру типу NiAs, метали і аніони якої розташовані у взаємно проникаючих простій гексагональній і щільноупакованій гексагональній підрешітках відповідно. Атоми перехідних металів займають усі октаедричні пустоти у щільноупакованій гексагональній решітці аніонів, які оточуються шістьма атомами перехідних металів з утворенням тригональних призм. У таких поліедрах на кожен октаедричну пустоту є також дві тетраедричні пустоти. Октаедри обопільно розподіляють грані, які утворюють тригональні біпірамідальні пустоти. Така структура виявляє дві важливих ознаки:

- 1) вона здатна вміщувати у тригональні біпірамідальні пустоти додаткові атоми перехідних металів, максимальна кількість яких становить при складі M_2X ;
- 2) в ній можливе виникнення дефектів атомів металів, розподілених хаотично або в площинах, перпендикулярних осі C, поки не виникне близька до шарової структура типу $Cd(OH)_2$ [2].

Унаслідок появи локальних дефектів решітки, відбиваючих змінення трансляційних відстаней, іонна структура піротину розширюється. Сильна поляризація іонів обумовлює деформацію структури піротину. Аніон втрачає електрон і кристал набуває деякі металеві властивості. Таким чином, піротин — мінерал з іонно-ковалентно-металевим зв'язком.

У природі найширше представлені моноклінні піротини типу 4C, троїліт типу 2C і проміжні піротини типу nC (5C, 6C, 11C и т.д.), які утворюють зростання з попередніми модифікаціями. Уявляється, що при зниженні температури у піротині широко розповсюджені процеси твердофазної дифузії. При цьому структура типу NiAs не зберігається, особливо у піротинах, де виникають зазначені вище зверхструктури.

Високотемпературний найбільш симетричний гексагональний піротин має досить розпушену структуру. Це обумовлено високим ступенем невідповідності катіонів і можливості входження декотрих домішок до його структури й у міжвузловий простір.

Експерименти з синтетичними піротинами встановили, що при 739 °C і вище у складі піротину халькопірит-пірит-піротинового парагенезису утримується близько 5% Cu, яка заміщує іони Fe [6].

Досить суттєво, що домішки можуть стабілізувати структуру мінералу і перешкоджати її переходу в іншу модифікацію при зниженні температури. З вилученням домішок утворюється найбільш щільна модифікація, стійка при низьких температурах.

На думку дослідників [3], концентрація елементів-домішок у піротинах обумовлена:

- ізоморфним заміщенням елементів у катіонній (Cu, Ni, Co) й аніонній (As) підрешітках структури,

- сорбцією домішок у процесі кристалізації і їх локалізацією у дефектах структури (Mn, Ti, V, Cr),

- епітаксичними зростаннями і твердими включеннями співіснуючих мінералів (Pb, Ag, Ni, Te, Bi, Pt, Pd).

Для піротину найбільш характерні домішки Ni, Co и Cu. Тонкі дослідження показали, що деякі з них пов'язані з мікрофазами пентландіта, кубаніта та інших сульфідів. Багато дослідників відзначають у піротині також домішки Pb (0, n%), Mo, As (до 0,0n%), Se (до 0,002%), Sn и Ag (до 0,001%) [1,2,6]. Про домішки золота у піротині відомо небагато. Дослідники свідчать про факти присутності Au в мінералі, але не пояснюють його структурної позиції (структурний чи механічний домішок) і більше пов'язують його з механічним захватом під час кристалізації [1]. Встановлення й оцінка цього факту дасть змогу визначити роль піротину під час кристалізації докембрійських сульфідних золоторудних парагенезисів і встановити його типоморфні особливості.

Розглядаючи золото у якості можливого ізоморфного домішку у піротині, треба оцінити фізичні енергетичні характеристики його іонів. У залежності від валентного стану, в одних випадках золото проявляє виразно лужні властивості (Au⁺), осаджуючись у лужному середовищі. В других (слабко кисневі умови) — воно є типовим амфотером (Au³⁺), тобто в залежності від зовнішніх умов воно може бути катіоногенним чи аніоногенним елементом, чи елементом-комплексуювачем (AuCl₄⁻, AuCl₂⁻, а також AuS).

Одним з важливих параметрів поведінки золота в природних процесах є його іонна щільність

$$d_i = \frac{A}{\frac{4}{3} \pi r_i^3},$$

де A — атомна вага, r_i — іонний (ефективний) радіус, нм.

Вона відображає відносний рівень вільної енергії іона і тим самим, його потенційну можливість наявності у рухливій фазі (Див. табл.1).

Аналіз таблиці свідчить про досить високу іонну щільність і так само високу рухливість іонів Au³⁺, яка значно перевищує рухливість ізоморфних домішок Ni²⁺ и Co²⁺. Враховуючи іонний радіус і величину заряду іонів Au³⁺ та Au⁺, перші мають значно менший іонний потенціал. Ці факти свідчать про переважне входження іону Au³⁺ у вакантні позиції Fe²⁺ чи в межузловий простір структури піротину. Уявляється, що цей процес може приводить до змін магнітних і електричних характеристик мінералу.

Зростання рН повинне викликати зростання активності іону S²⁻ і може приве-

Таблиця 1.

Фізичні енергетичні характеристики іонів найважливіших домішок піротину

Іон	Координаційне число	Радіус, нм	Іонна щільність
Au ⁺	IV	0,137	18300
Au ³⁺	IV SQ	0,068	149696
Fe ²⁺	IV SQ	0,064	51048
Cu ²⁺	IV SQ	0,057	81946
Ni ²⁺	IV SQ	0,049	119057
Co ²⁺	IV	0,058	72111

сти до підвищення розчинності піротину й інших сульфідів. У близько нейтральних умовах при низькій fO_2 вакансії у піротині може займати іон Au^{3+} . Але такий процес найбільш сприятливий в умовах достатньо високих температур, коли теплові коливання набувають більшого розмаху, а розміри існуючих атомних позицій не такі жорсткі. Виникає більш сприятлива обстановка для заміщення атомів. Згідно з експериментами [4], всі хімічні і структурні перетворення у твердому розчині $Fe_{1-x}S$ в двофазній області троїліт + гексагональний піротин йдуть без порушення аніонного каркасу сульфїду.

При перетворенні гексагонального піротину в моноклінний в халькопірит-піротиновому парагенезисі виникають новоутворення магнетиту і піриту в умовах кислого середовища. В безкисневих або слабко кисневих умовах залізо зв'язується в піриті з утворенням пірит-піротинового парагенезиса.

Деякі дослідники наводять дані про однакові фактори, які впливають на стехіометричність сульфідів і на процес осаду золота. Наслідком таких факторів є локалізація високо нестехіометричних сульфідів, в першу чергу піротину, в рудних стовпах родовищ або в золоторудних мінеральних парагенезисах.

За даними Ю.В. Ляхова та ін., для Дарасунського родовища утворення раннього піротину I пов'язується зі стадією формування сульфідів пневматоліт-гідротермального етапу рудоутворення в слабокисневих умовах (при вмісті NaCl 10-20 %), а більш пізнього піротину II — з золото-сульфоантимоніт-халькопіритовою стадією продуктивного гідротермального етапу в близько нейтральних умовах. Золото і телуриди Au і Ag накопичувались пізніше в більш лужних умовах при 1,0-4,0 вес.% NaCl.

Для родовищ Кіндікан-Ірокіндинського рудного вузла характерне утворення однієї генерації піротину допродуктивного етапу на ранній кварцевій стадії разом з раннім кварцем. Такий же характер утворення піротину визначається і для родовищ Ленського золоторудного району [5].

Піротини входять до складу провідних золоторудних мінеральних парагенезисів докембрійських проявів Українського щита. Для продуктивного етапу цих проявів характерна халькопірит-піротинова асоціація (піротин II) з золотом (Майське, Клинцівське, Східно-Юр'ївське та ін.). Ця асоціація розповсюджена в зонах інтенсивного окварцювання і гранітизації. Часто золото утворює "рубаш-

ки" на ідіоморфних кристалах піротину або разом з сульфідами заповнює тріщини у кварці. Піротин І разом з деякими ранніми сульфідами (арсенопіритом, піритом та ін.) зустрічається на етапі допродуктивного мінералоутворення. На ці електрохімічно активні сульфіди може відкладатися золото, що пояснюється їх пристосованістю до ділянок функціонування золото-вміщуючих вуглекисло-водних флюїдів.

Слід зауважити, що золото бере участь в утворенні ацидокомплексів, де переважає ковалентний зв'язок між Au і адендом (кислотним атомом чи радикалом — O_2 , Cl_2 , S_2). Саме міцність цього зв'язку знижує активність іонів золота у складі таких комплексів. Таким чином, мова йде про міграційно-стійкі комплекси Au (типу $Na[AuCl_2]$). Такі комплекси у водних розчинах дисоціюють на $Na^+ + [AuCl_2]^-$. Їх стійкість визначається енергетикою іонів золота, Eh і pH розчину і активністю вищевказаних адендів. Тому в умовах підвищення pH і падіння активності адендів розчину при гідролізі комплекси з іонами Au^+ розпадаються. В близько нейтральних умовах pH при низькій фугітивності O_2 може відбуватися розпад комплексів з участю іонів Au^{3+} і їх захват сульфідними мінералами золоторудних парагенезисів. Уявляється, що за своєю енергетикою іони Au^{3+} у піротині можуть зайняти тетраедричні пустоти з координаційним числом IV.

Таким чином, кристалохімічні особливості піротину свідчать про досить можливе заповнення іонами Au^{3+} тетраедричних пустот при підпорядкуванні його структури в умовах температур кристалізації золоторудних сульфідних парагенезисів (190-300 °C). У відносно високотемпературній області цього інтервалу можуть існувати піротини, збагачені домішкою іонів золота. Ці золотовміщуючі піротини можуть кристалізуватись далеко за межами нормального поля стійкості звичайних піротинів і, можливо, зберігаються в низькотемпературних умовах.

Подальші дослідження умов кристалізації золоторудних парагенезисів потребують обліку особливостей входження і розподілу домішок золота у піротині, як головному сульфіді цих парагенезисів. Також необхідне додаткове вивчення і оцінка результатів термо-ЕДС і магнітних досліджень з детальними мінералогічними, в тому числі і онтогенічними, дослідженнями піротину.

Література

1. Вахрушев В. А. Минералогия, геохимия и образование месторождений скарново-золоторудной формации — СО АН СССР, Новосибирск: Наука, 1972. — 238с.
2. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов — М.: Мир, 1981. — 575с.
3. Галий С.А. Типоморфизм сульфидных минералов рудных формаций Украины. — Автореф. дис. д-ра геол. наук. — К.: 1995. — 46с.
4. Новиков Г.В., Егоров В.К., Соколов Ю.А. Пирротины: (Кристаллическая и магнитная структура, фазовые превращения) — М.: Наука, 1988. — 184с.
5. Ляхов Ю.В., Павлунь Н.Н., Пизнюр А.В., Попивняк И.В. Термобарогеохимия золота (прогнозирование, поиски и оценка оруденения) — Львов: "Світ", 1995. — 280с.
6. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Пороодообразующие минералы — "Мир". — Т.5. — М., 1966. — С.166-179.
7. Мозгова Н.Н., Ненашева С.Н., Некрасов И.Я. Роль экспериментальных исследований в решении проблемы нестехиометрии сульфидов и сульфосолей // ЗВМО, 1985, ч. 114, вѣт. 6. — С.729-741.

**Кристаллохимические особенности вхождения примеси золота в структуру
пирротина золоторудных минеральных парагенезисов**

Драгомирецкий А.В.

Одесский государственный университет,
сектор аксессуарных минералов
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

Резюме

Для анализа кристаллохимических особенностей вхождения примеси золота в структуру пирротина золоторудных минеральных парагенезисов выполнена оценка относительного уровня свободной энергии ионов Au^{3+} и Au^+ и их потенциального нахождения в подвижной фазе на основе расчетов ионной плотности (d) этих ионов. Расчеты показали высокую подвижность ионов Au^{3+} , значительно превышающую подвижность изоморфных примесей пирротина — Ni^{2+} и Co^{2+} . Таким образом, в более нейтральных условиях достаточно высоких температур и низкой фугитивности O_2 возможно образование золотосодержащих сульфидных парагенезисов пирротина, в структуре которого вакантные позиции Fe^{2+} могут быть заняты атомами Au^{3+} .

Ключевые слова: пирротин, структура, примеси золота, ионная плотность.

**Crystallochemical peculiarities of gold impurities inclusion, in pyrrhotite structure of
auriferous mineral parageneses**

O.V. Dragomyretsky

Odessa State University,
Accessory Minerals Section
Dvorianskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

Summary

For analysis of the crystallochemical peculiarities of gold impurities inclusion in pyrrhotite structure of productive auriferous paragenesis the estimation of relative level free energy of Au^{3+} and Au^+ ions and their potential existence in mobile phase on the basis of the calculation of ion density (d) of these ions has been made. The calculations showed the high mobility of Au^{3+} ions, which exceed the mobility of typical isomorphous Ni^{2+} and Co^{2+} impurity in pyrrhotite. Thus, the formation of auriferous sulphide paragenesis of pyrrhotite, is possible in more neutral conditions of rather high temperatures and low O_2 fugacity, when Fe^{2+} vacant positions can occupied by Au^{3+} atoms.

Key words: pyrrhotite, structure, gold impurity, ion density.