

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григоров С.А. и др. О структурах геохимических полей на месторождениях Северо-Востока СССР // Доклады АН СССР. – 1988. – Т. 300. – № 1. – С. 201–204.
2. Гаврилов Р.Ю., Поцелуев А.А. Методические аспекты оценки неоднородности геохимического спектра геологических образований // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 307. – № 5. – С. 40–46.
3. Григоров С.А. Основы структурной интерпретации геохимических полей рудных объектов для целей их локализации и оценки // Отечественная геология. – 2007. – № 4. – С. 45–52.
4. Ворошилов В.Г. Аномальные структуры геохимических полей гидротермальных месторождений золота: механизм формирования, методика геометризации, типовые модели, прогноз масштабов оруденения // Геология рудных месторождений. – 2009. – Т. 51. – С. 3–19.
5. Кучеренко И.В., Гаврилов Р.Ю., Мартыненко В.Г., Верхоzin А.В. Петролого-геохимические черты рудовмещающего метасоматического ореола золоторудного месторождения Чертово Корыто (Патомское нагорье) // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 312. – № 1. – С. 11–20.
6. Гаврилов Р.Ю., Кучеренко И.В., Мартыненко В.Г., Верхоzin А.В. Объемная геолого-геохимическая модель мезотермального золоторудного месторождения Чертово Корыто (Патомское нагорье) // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 1. – С. 30–43.
7. Гаврилов Р.Ю., Кучеренко И.В., Мартыненко В.Г., Верхоzin А.В. Структура геохимического поля мезотермального золоторудного месторождения Чертово Корыто (Северное Забайкалье) // Разведка и охрана недр. – 2010. – № 11. – С. 19–24.
8. Гаврилов Р.Ю. Неоднородность геохимического спектра как прогнозно-поисковый критерий оруденения (на примере Центрально-Мартайгинской структурно-формационной подзоны): автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Томск, 2006. – 22 с.
9. Кучеренко И.В., Гаврилов Р.Ю., Мартыненко В.Г., Верхоzin А.В. Структурно-динамическая модель золоторудных месторождений, образованных в несланцевом и черносланцевом субстрате. Ч. 2. Месторождение Чертово Корыто (Патомское нагорье) // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 1. – С. 23–38.
10. Сафронов Н.И., Мещеряков С.С., Иванов Н.П. Энергия рудообразования и поиски полезных ископаемых / под общ. ред. Н.И. Марочкина. – Л.: Недра, 1978. – 215 с.
11. Выборов С.Г., Быстров И.И. Опыт использования комплексного показателя нарушенности геохимического поля для прогнозирования оруденения // Известия вузов. Геология и разведка. – 1990. – № 4. – С. 102–110.
12. Чекваидзе В.Б., Милев С.А. Эндогенные ореолы сидерофильных элементов золоторудных месторождений // Руды и металлы. – 2009. – № 6. – С. 15–20.

Поступила 02.07.2011 г.

УДК 553.441:549.28(571.53)

## ВЛИЯНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ АРСЕНОПИРИТА И ПИРИТА ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧЕРТОВО КОРЫТО (ПАТОМСКОЕ НАГОРЬЕ)

Е.А. Вагина

Томский политехнический университет  
E-mail: VEA1986@mail.ru

*Изучена микротвердость пирита и арсенопирита нового месторождения черносланцевого типа Чертово Корыто (Патомское нагорье), а также состав микропримесей в них. Установлено, что пириту и арсенопириту различных генераций свойственны отличающиеся значения микротвердости, обусловленные присутствием изоморфных и механических примесей, а также условиями образования минералов. В частности в пирите установлено присутствие  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  в виде изоморфных примесей, понижающих значение микротвердости. Предварительно установлено, что причиной изменения микротвердости арсенопирита оказалось повышенное содержание  $\text{Au}$  и напряженные тектонические условия образования. Показано, что изучение твердости позволяет разделить минералы на генерации, которые входят в минеральные комплексы стадий рудообразования.*

### Ключевые слова:

*Месторождение Чертово Корыто, пирит, арсенопирит, микротвердость, микропримеси.*

### Key words:

*Chertovo Koryto deposit, pyrite, arsenopyrite, microhardness, admixture.*

### Введение

Твердость минералов является одним из основных физических свойств. Многими авторами установлены зависимости значений микротвердости от условий формирования минералов. Например, в работах Н.Н. Мозговой для галенитов Тетюхинского месторождения была показана прямая зависимость твердости от содержания серебра [1]. М.С. Шнайдер и др. установили зависимость микротвердости пирита от интенсивности метамор-

физма [2]. В работе [3] доказано, что арсенопирит можно рассматривать в качестве чуткого минерального индикатора, позволяющего вести систематические исследования с целью выявления характера взаимосвязи его состава и физических свойств. Изучение твердости дает дополнительную генетическую информацию об объекте, что очень важно для интерпретации геологических данных.

В статье приведены результаты исследования микротвердости пирита и арсенопирита золото-

рудного месторождения Чертово Корыто (Иркутская область). Целью работы было установление отличий микротвердости в различных генерациях минералов и возможное влияние содержаний элементов-примесей на исследуемое физическое свойство. Полученные данные представляют интерес для познания последовательности образования минеральных комплексов руд.

**Методика исследования**

Микротвердость минералов изучалась в полированных шлифах и запрессовках зерен, приготовленных из проб, которые анализировались на элементы-примеси в Научно-аналитическом центре ТПУ на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICAP6300 Duo. Часть проб была проанализирована в институте геологии и минералогии СО РАН на микрозонде. Помимо этого, атомно-абсорбционным методом в навесках 12 проб монофракций арсенопирита там же определялись золото и серебро (аналитик В.Г. Цимбалист, чувствительность анализа  $1 \cdot 10^{-8}$  мас. %).

Испытания на микротвердость проводились на приборе ПМТ-3, который эталонировался по бруску из сплава стали. Условия проведения замеров были стандартными для всех проб: нагрузка – 150 г, время вдавливания – 15 с. При выполнении исследований наблюдалось рассеяние данных, обусловленное погрешностями, присущими аппаратуре и самой методике, а также микронеоднородностями исследуемой грани или среза. Поэтому при обработке результатов использовался метод нахождения наиболее вероятного для данного минерала значения микротвердости путем построения вариационных кривых [4]. Всего выполнялось по 30 отпечатков в одной монофракции на различных зернах. Чтобы получаемые значения микротвердости были представительными, для измерения брались только квадратные отпечатки.

**Результаты исследования**

Основу сульфидной минерализации составляют пирит, пирротин, арсенопирит. Менее часто встречаются халькопирит, галенит, сфалерит. В ходе минералогических исследований предварительно были установлены минеральные комплексы, соответствующие разновременным стадиям минералообразования (табл. 1).

**Таблица 1.** Минеральные комплексы стадий гидротермального этапа рудообразования месторождения Чертово Корыто

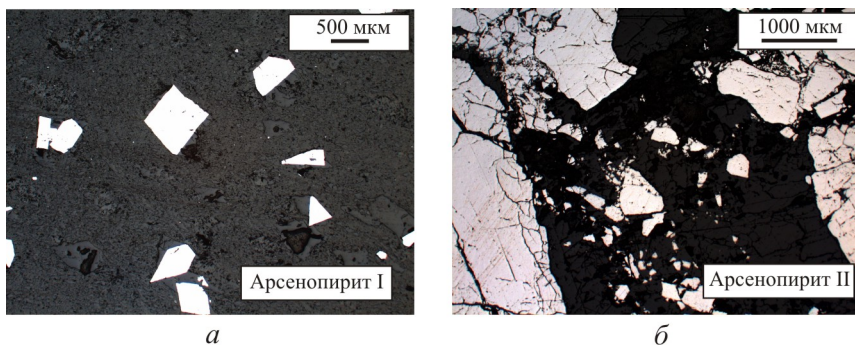
Стадии минералообразования	Состав минеральных комплексов
Пирит-пирротин-кварцевая	Кварц I, пирит I, пирротин I
Арсенопирит-пирит-пирротин-кварцевая	Кварц II, арсенопирит I, пирит II, пирротин II
Арсенопирит-пирит-пирротин-кварцевая	Кварц III, арсенопирит II, пирит III, пирротин III, галенит I, сфалерит I
Галенит-халькопирит-сфалерит-кварцевая	Кварц IV, галенит II, сфалерит II, халькопирит, пирит IV

**Микротвердость**

**Арсенопирит**

Арсенопирит присутствует во всех частях рудной залежи. Контур рудного тела вписывается в аномалии мышьяка. По результатам минералогических исследований было установлено 2 его генерации. Арсенопирит I присутствует в породе в виде метакристаллов короткопризматической формы [5] с четко выраженными гранями (рис. 1, а). Значение микротвердости изменяется в пределах  $(10,7...12,7) \cdot 10^3$  Н. Арсенопирит II встречается в кварцевых жилах и прожилках в виде зернистых агрегатов. В полированных шлифах зафиксирована катакластическая структура арсенопирита II, что указывает на дробление зерен минерала с последующей цементацией кварцем (рис. 1, б). Арсенопирит II отличается пониженной твердостью  $(9,3...9,8) \cdot 10^3$  Н по сравнению с арсенопиритом I. В результате построения вариационных кривых микротвердости арсенопириты отчетливо разделились на 2 группы, соответствующие двум генерациям (рис. 2). Данные по изучению микропримесей в арсенопиритах представлены в табл. 2.

С использованием растрового электронного микроскопа установлено, что свинец входит в минерал в виде самостоятельной твердой фазы – галенита (рис. 3). Золото также присутствует в виде механической примеси. Твердых фаз других элементов обнаружено не было. Предполагается, что Со и Ni являются изоморфными примесями. Серебро, вероятно, находится в природном сплаве с золотом.



**Рис. 1.** Фотографии полированных шлифов: а) метакристаллы арсенопирита I; б) катакластическая структура арсенопирита II

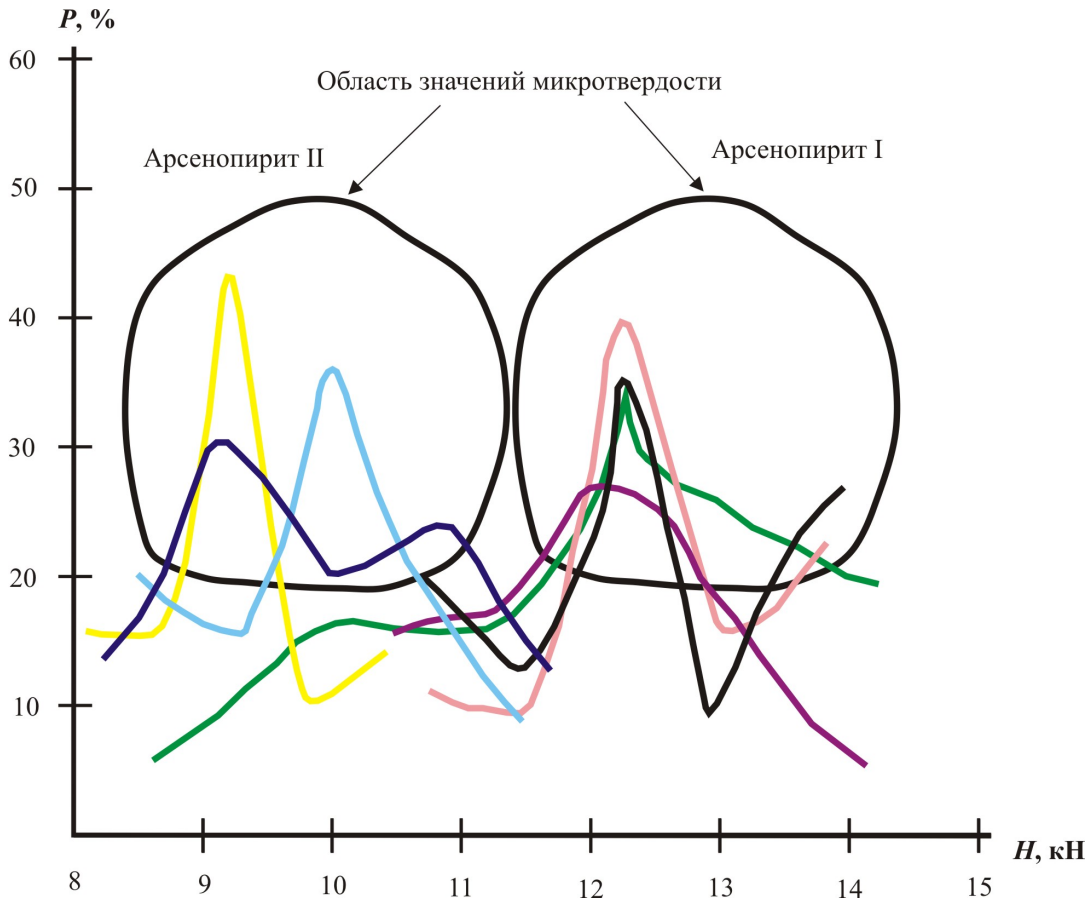


Рис. 2. Вариационные кривые микротвердости арсенопиритов (P – частота встречаемости, H – значение микротвердости, цветом обозначены различные пробы)

Таблица 2. Среднее содержание элементов примесей в арсенопиритах, г/т

Элемент	Арсенопирит I (10 проб)	Арсенопирит II (5 проб)	Вид анализа
Co	300...2000 400	300...1000 500	Микрозонд
Ni	300...4000 800	300...3000 700	
Pb	1200...2297 1500	1000...1900 1300	Атомно-эмиссионный
Au	1,2...38 17	5,5...70 30	Атомная абсорбция
Ag	0,3...5,8 3	2...30 7	

Примечание: В числителе указан разброс значений, в знаменателе – среднее значение.

Пирит

Пирит является «сквозным» минералом на месторождении и формировался на всех стадиях рудообразования. В результате изучения полированных шлифов, кристалломорфологии, термоЭДС было установлено 4 генерации пирита, различающиеся по термоэлектрическим свойствам, набором простых форм, структурным особенностям и парагенетической ассоциацией с другими сульфидами.

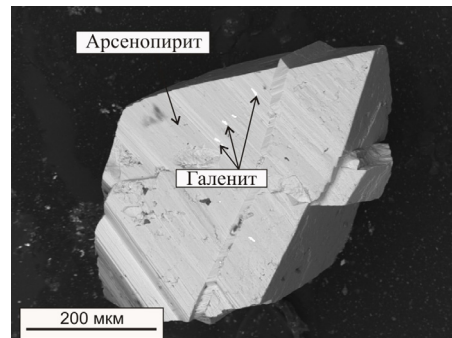


Рис. 3. Вкрапления галенита в арсенопирите I. (Снимок выполнен на растровом электронном микроскопе в режиме обратно-рассеянных электронов в Институте геологии и минералогии Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск)

Пирит I распространен в углеродистой зоне метасоматического ореола в виде метакристаллов с четкими гранями размером до 1 см.

Пирит II – образован за счет пирита I. Он развит в толще пород в виде цепочечных скоплений кубических кристаллов размером до 1 см с четкими гранями в маломощных кварц-карбонатных прожилках. Ему свойственно, как и пириту I, наличие кубических кристаллов с четкими гранями и аналогичные термоэлектрические свойства.

Пирит III из кварцевых жил развит в виде зернистых агрегатов и обладает большим разнообразием морфологических типов кристаллов и отличающимися параметрами термоЭДС от пирита I и II генераций [5].

Пирит IV образован в процессе замещения пирротина, расположенного в кварце, и представлен марказит-пиритовыми агрегатами. Он развит по периферийной части пирротина или же по трещинам в нем.

Для изучения микротвердости наиболее представительными оказались пириты I, II и III генераций. Они распространены в объеме рудной залежи равномерно и не представляют труда для извлечения монофракций. Пирит IV изучался лишь под микроскопом и установлен не во всем объеме залежи. Встречается в кварцевых жилах с пирротинном на глубинах от 80 до 135 м.

В табл. 3 приведены типоморфные параметры генераций пиритов, различающихся по свойствам. В частности, по термоЭДС пирит III заметно отличается от пирита I и II генераций. Для пирита III характерно повышенное содержание Co и Ni (табл. 4), но при этом пониженное значение микротвердости. На рис. 4 представлен график зависимости микротвердости пирита от содержания кобальта. Зависимость имеет обратный характер. У пиритов I и II генераций отмечено повышенное содержание Ti, Pb, Cr, Al в сравнении с пиритом III. Помимо изучения физических свойств пиритов была выполнена статистическая обработка результатов атомно-эмиссионного анализа на элементы-примеси, которая показала, что пириты всех трех генераций объединяются в группы (рис. 5). Разделения в группы произведено на основании близких содержаний примесных элементов. По оси абсцисс приходил привнос Co, Ni, Mo, Pb, As, Cu при образовании пирита III, поэтому он сдвинут относительно пирита I и II вправо. По оси ординат привнос Ag, Al, Ba, Bi, Cd, Sb, Ti. Пирит II находится выше относительно пирита I, но при этом пирит I и II имеют одинаковые координаты по оси абсцисс, следовательно, содержание Co, Ni, Mo, Pb, As, Cu в системе при предположительной перекристаллизации пирита I с образованием пирита II не менялось.

Таблица 3. Типоморфные параметры пирита разных генераций

Типоморфные особенности	Пирит I	Пирит II	Пирит III
Структуры агрегатов	Метакристаллы с четкими гранями в породе	Метакристаллы с четкими гранями, образующие цепочечные агрегаты в кварц-карбонатных прожилках	Зернистые агрегаты в мощных кварцевых жилах
Среднее значение H, кН	15,0	15,8	14,0
Значения термоЭДС, мВ	+(46...64)	+(49...58)	+(25...67) -(60...67)

Таблица 4. Содержание элементов-примесей в пиритах, г/т (АЭС)

Пирит	Al	Bi	Co	Cr	Ni	Pb	Ti	Zn
I	9686	0,09	61,1	94,2	89,7	1667	2967,0	122,9
	19400	0,09	49,1	123,7	74,3	1643	3600,0	119,5
	7366	0,09	32,0	49,2	232,1	1768	2118,0	136,9
	11050	0,09	27,9	65,4	77,5	1552	2443,0	95,6
	6430	0,09	30,5	74,1	93,4	1587	2901,0	494,6
	8062	0,09	82,1	42,6	263,7	1621	1856,0	469,3
	4738	0,09	43,3	65,5	113,8	1551	2888,0	99,8
	3770	0,09	52,8	35,2	164,9	1553	1950,0	99,4
	3186	0,09	23,0	24,5	268,5	996,4	1723,0	86,0
	9544	0,09	39,4	55,2	186,9	1118,0	1230,0	99,7
II	5912	0,09	48,3	57,7	125,3	1147,0	2960,0	200,0
	9245	0,09	46,3	58,9	128,3	2126,0	2520,0	255,2
	2641	22,5	26,2	12,8	281,6	2500,0	85,8	163,8
	3535	23,6	21,8	25,6	189,1	2553,0	146,1	274,2
	2675	26,1	9,5	11,9	289,7	1813,0	88,9	106,5
	2063	17,3	20,7	19,6	175,9	2144,0	341,6	236,0
	7811	0,09	35,9	53,3	215,8	2094,0	2831,0	125,7
	4604	0,09	45,9	34,0	218,1	1740,0	1958,0	136,4
	4317	0,09	79,3	31,0	290,0	1923,0	1476,0	422,8
	2625	27,0	16,2	15,4	214	395,5	2192,0	107,3
III	1267	25,1	205,0	1,3	395,5	2697,0	37,8	45,2
	1328	27,7	195,3	0,7	370,7	2634,0	40,2	43,5
	1228	29,3	150,2	0,7	380,6	2994,0	34,1	47,4
	850	28,7	190,3	1,1	430,0	1701,0	29,8	45,3
	702	31,6	171,6	0,7	441,2	1875,0	21,4	48,4
	1335	14,7	156,3	2,4	514,6	2399,0	122,0	45,9

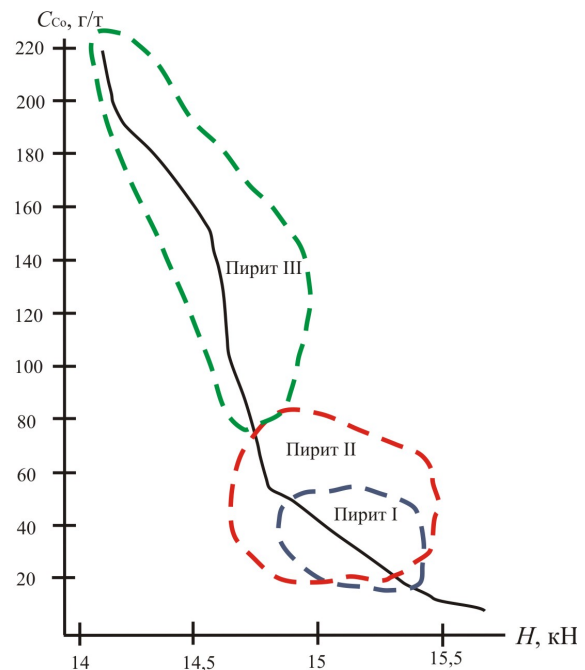
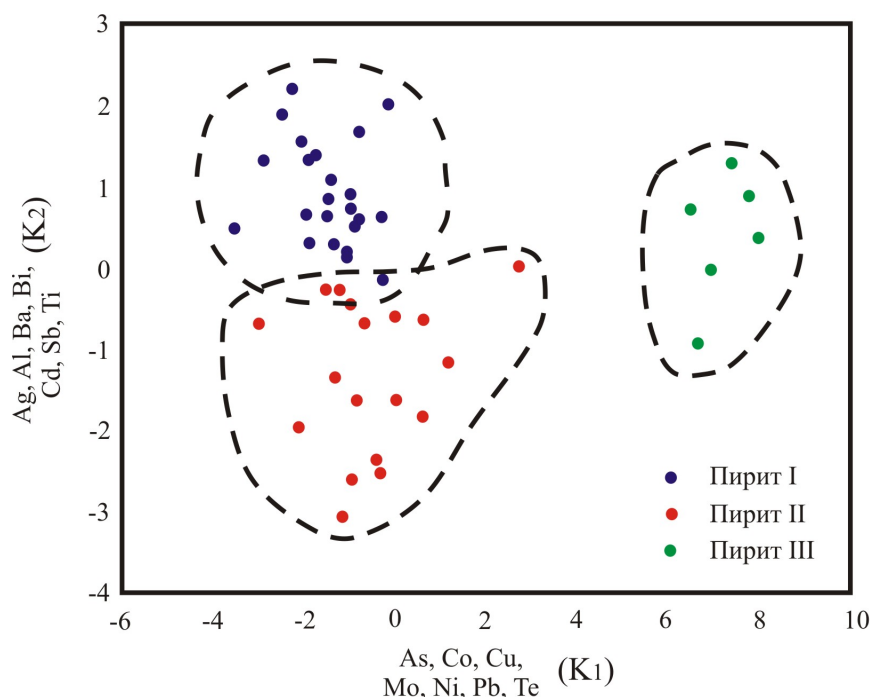


Рис. 4. Зависимость микротвердости H от содержания C<sub>Co</sub>

#### Обсуждение результатов и выводы

Отличные значения микротвердости арсениопирита двух генераций указывают на не одинаковые условия их образования, которые зафиксированы в различном содержании элементов примесей и в различных структурных особенностях. Форма





Структура коэффициентов K1, K2

Элемент	K1	K2
Ag	-0,04408	0,05884
Al	-0,20266	0,34833
As	0,18949	-0,40230
Ba	-0,14458	0,18594
Bi	-0,27132	0,40792
Cd	-0,18318	0,39152
Co	0,06068	-0,15544
Cr	-0,27787	-0,41948
Cu	0,13455	-0,05851
Li	-0,13490	-0,17413
Mo	0,02059	-0,36945
Ni	0,18168	-0,17489
Pb	0,21052	-0,31565
Sb	-0,04769	0,29902
Se	-0,09698	-0,26874
Sn	-0,14138	-0,19199
Sr	0,04070	0,03742
Te	0,15548	-0,27257
Ti	-0,23611	0,45026
Zn	-0,14209	0,00015

Рис. 5. Группировка пирита по данным дискриминантного анализа

вхождения элемента в минерал очень важна, так как оказывает влияние на физические свойства.

Серебро может входить в виде изоморфной примеси в кристаллическую решетку минерала или же быть в виде механической примеси. В.М. Гольдшмидтом и А.Е. Ферсманом [1] на примере галенита было доказано, что твердость обратно пропорциональна квадрату расстояния между ионами. Если серебро изоморфно входит в кристаллическую решетку галенита, то расстояние между S и Ag уменьшится по сравнению с расстоянием между S и Pb, так как ион серебра обладает меньшим радиусом, чем ион свинца. В результате этого увеличивается твердость. В случае, если серебро входит в минерал в виде механической примеси, значение микротвердости галенита и других минералов уменьшается, так как серебро имеет меньшую микротвердость чем сульфиды. Наблюдается разброс значений микротвердости в различных зернах минерала, так и в пределах одного зерна в силу неравномерного распределения эмульсионной вкрапленности серебра.

В работе [7] было показано, что количество изоморфного серебра в сульфидах колеблется от 0 до 0,022 мас. %. Доля изоморфного серебра в общей сереброносности сульфидов невелика и составляет лишь несколько, редко больше 10 мас. %, от общего количества его в минерале. Основное количество серебра, порядка 90 отн. %, связано в сульфидах с включениями различных серебряных минералов. Это позволяет сделать вывод, что влиять существенным образом на значения физических свойств может механическая примесь. Кроме того, в результате изучения форм нахождения элемен-

тов-примесей в главнейших сульфидах С.Т. Бадаловым было установлено, что для арсениопирита свойственно наличие Ag, Au, Pb, Mo, Zn, Sn, Cu в виде механической примеси, а в качестве изоморфных могут выступать Co, Ni, Sb, Bi, Se, Te [8]. В нашем случае на различные значения микротвердости арсениопиритов серебро не могло повлиять, так как не было обнаружено в виде самостоятельной фазы. Вероятно, оно входит в состав природного сплава золота и серебра (отношение Ag/Au в среднем равно 0,2), находящегося в арсениопирите в виде механической примеси.

Существенную роль в изменении параметра микротвердости могут нести повышенные содержания Co, Ni в арсениопиритах, но их содержания в различных генерациях примерно равны. Вероятно, Co и Ni входят в минерал в виде изоморфной примеси. Это можно подтвердить наличием электронного типа проводимости у всех арсениопиритов месторождения [5].

Повышенное содержание Pb в виде механической примеси может уменьшать твердость минералов, так как галенит (носитель свинца) обладает меньшей твердостью в сравнении с арсениопиритом, но его содержания также не сильно разнятся. Таким образом, Co, Ni, Pb, Ag не могли оказать существенного влияния на изменение твердости арсениопирита. Возможно, различие в микротвердости можно объяснить повышенной золотоносностью арсениопирита II в сравнении с арсениопиритом I. Но золото при этом должно находиться в виде эмульсии в сульфидах, что не было зафиксировано на электронном микроскопе. В качестве косвенной причины можно предположить влияние

тектонических воздействий, приведших к неоднократному дроблению арсенопирита II, что могло уменьшать его твердость.

Микротвердость пирита изучена слабо. Большинство исследований выполнено в колчеданных месторождениях и в меньшей мере в золоторудных. Как было показано ранее [6], на микротвердость пирита оказывают влияние как элементы-примеси, входящие в кристаллическую решетку минерала (Co, Ni, Zn), так и микропримеси посторонних минералов (халькопирита, сфалерита, арсенопирита), которые снижают значение микротвердости.

Для пирита I и II генераций характерно наличие дырочного типа проводимости и примерно одинакового значения микротвердости, вероятно, потому, что пирит II генерации образовался за счет пирита I генерации. Небольшое увеличение твердости связано с перестройкой и упрочнением кристаллической решетки минерала в силу увеличения температуры при перекристаллизации [6]. Достаточно четко пирит I и пирит II разделились на группы по элементам-примесям. Они частично перекрываются, но в целом сохраняют вид отдельных сообществ. Пирит III отличается по типу проводимости, значению микротвердости и содержанию элементов-примесей от первых двух генераций, поэтому четко отделился в самостоятельную группу. По данным атомно-эмиссионного анализа

в пирите III отмечено повышенное содержание Co и Ni. Наличие у пирита III электронного типа проводимости дает основание полагать, что Co и Ni входят в кристаллическую решетку минерала. Подтверждением этого служит уменьшение значения микротвердости до 14 кН, так как изоморфное вхождение Co и Ni снижает твердость из-за ослабления связей в структуре минерала [6].

Анализ физических свойств минералов и их состава позволяет различить разновременные минеральные ассоциации и уточнить последовательность минералообразования. Для арсенопирита месторождения Чертово Корыто параметр микротвердости оказался максимально информативным. Различным генерациям свойственны отличающиеся значения твердости. Для пирита наблюдался небольшой разброс значений, что потребовало привлекать другие физические свойства (термоЭДС, кристалломорфология) для подтверждения разновременности образования.

*Автор выражает благодарность А.Я. Пшеничкину за консультацию, а также И.В. Кучеренко, Р.Ю. Гаврилову за просмотр рукописи и сделанные замечания, устранение которых способствовало улучшению работы.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (грант № 2.1.1/904), Федерального агентства по образованию. ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.». Гос. контракт № П238 от 23.04.2010 г.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мозгова Н.Н. Об отражательной способности, микротвердости и термоЭДС галенита в связи с изоморфными примесями серебра и висмута // Геология рудных месторождений. – 1966. – № 3. – С. 63–83.
2. Шнайдер М.С., Безродных Ю.П., Трубачев А.И., Шнайдер А.А., Владимирова М.И. О связи некоторых свойств пиритов с условиями их образования / под ред. С.А. Вахромеева. – Иркутск, 1973. – С. 145–149.
3. Белозерцева Н.В., Силичев М.К., Аввакумов С.В. Взаимосвязь физических свойств и состава арсенопиритов золоторудных месторождений в терригенных отложениях // Минеральные аспекты металлогении Якутии: Матер. докл. сессии. – Якутск, 1998. – С. 42–49.
4. Лебедева С.И. Микротвердость минералов / под ред. С.А. Юшко. – М.: Недра, 1977. – 118 с.
5. Вагина Е.А., Рудмин М.А. Кристалломорфология и термоэлектрические свойства пирита и арсенопирита в золоторудном месторождении Чертово корыто (Патомское нагорье) // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 1. – С. 66–73.
6. Коробейников А.Ф., Нарсеев В.А., Пшеничкин А.Я., Ревякин П.С. Пириты золоторудных месторождений (свойства, зональность, практическое применение). – М.: ЦНИГРИ, 1993. – 213 с.
7. Свешникова О.Л. О формах вхождения серебра в галените некоторых свинцово-цинковых месторождений Дальнегорского района Приморья // Новые данные о минералах. – 2004. – Вып. 39. – С. 110–116.
8. Бадалов С.Т., Поваренных А.С. О формах вхождения элементов-примесей в сульфидах // Минералогический сборник Львовского государственного университета. – 1967. – Вып. 1. – № 21. – С. 67–74.

*Поступила 03.11.2010 г.*