

ЗАВИСИМОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИИ МИКРОЭЛЕМЕНТА ОТ РАЗМЕРА КРИСТАЛЛА В ПРОБЕ

В.Л. Таусон, Т.М. Пастушкова, Д.Н. Бабкин, Т.С. Краснощекова, Э.Е. Лустенберг

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

На примере распределения золота по кристаллам различного размера при гидротермальном синтезе пирита, мышьяковистого пирита и магнетита экспериментальным путем изучена зависимость концентрации микроэлемента от размера кристалла в пробе. Выполнено моделирование эффекта в предположении, что он связан с поглощением примеси Au неавтономной поверхностной фазой (НФ). По данным о зависимости среднего содержания равномерно распределенной примеси золота от удельной поверхности среднего кристалла определена структурная составляющая примеси Au в кристаллах (1.5, 0.5 и 0.7 г/т для пирита, мышьяковистого пирита с 0.02—0.08 мас.% As и магнетита соответственно). Экстраполяцией размерной зависимости концентрации к характерному размеру неавтономной фазы получены оценки концентраций золота в гипотетически «чистых» НФ и коэффициенты фракционирования Au в НФ по отношению к «объемной» фазе, которые составили $1.1 \cdot 10^3$, $3.5 \cdot 10^3$ и $2.4 \cdot 10^3$ для пирита, As-пирита и магнетита. Таким образом, данный эффект сопоставим по величине с известным эффектом «улавливания» элементов дефектами кристаллической структуры в области микроконцентраций, а примесь мышьяка способствует фракционированию золота в НФ. Рассмотрены другие проявления эффекта и его значение для решения ряда проблем экспериментальной геохимии и аналитической химии микроэлементов, переработки рудного сырья. Показано, что полученные данные обосновывают новый механизм концентрирования несовместимых элементов (включая благородные металлы) в условиях эндогенного рудообразования, более общий и более эффективный по сравнению с классической адсорбцией, в том числе восстановительной адсорбцией ртути и благородных металлов на минеральных фазах.

Микроэлементы, размерный эффект, неавтономные фазы, фракционирование, золото, пирит, магнетит, мышьяк.

THE EFFECT OF THE CRYSTAL SIZE IN SAMPLE ON THE TRACE-ELEMENT CONCENTRATION

V.L. Tauson, T.M. Pastushkova, D.N. Babkin, T.S. Krasnoshchekova, and E.E. Lustenberg

The dependence of trace-element concentration on the size of crystal in sample is experimentally studied by the example of gold distribution among single crystals of different sizes of hydrothermally grown pyrite, As-pyrite, and magnetite. The effect is modeled on the assumption that the Au uptake is due to a nonautonomous phase (NAP). The structurally bound gold admixture is estimated from the dependence of the average content of evenly distributed gold on the specific surface of average crystal (1.5, 0.5, and 0.7 ppm for pyrite, As-pyrite with 0.02–0.08 wt.% As, and magnetite, respectively). The gold concentrations in hypothetical “pure” NAPs have been estimated by the extrapolation of the concentration dependence to the characteristic size of an NAP. The coefficients of fractionation of Au into an NAP relative to the bulk phase are $1.1 \cdot 10^3$, $3.5 \cdot 10^3$, and $2.4 \cdot 10^3$ for pyrite, As-pyrite, and magnetite, respectively. Thus, the above effect is comparable in magnitude with the known effect of trace-element trapping by defects of crystal structure. Arsenic admixture favors the fractionation of gold into an NAP. We also considered other manifestations of this effect and its significance for solving problems of experimental geochemistry and analytical chemistry of trace elements and mineral processing. The data obtained substantiate the new mechanism of uptake of incompatible elements (including noble metals) during endogenic ore formation as more common and more effective than classical adsorption, including reducing adsorption of mercury and noble metals on mineral phases.

Trace elements, crystal size effect, nonautonomous phases, fractionation, gold, pyrite, magnetite, arsenic

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Авторы впервые столкнулись с данной проблемой при изучении распределения изоморфных примесных элементов в кристаллах сфалерита, полученных в гидротермальных экспериментах. Выросшие в совершенно одинаковых условиях по температуре, давлению, составу шихты и раствора-минерализатора кристаллы, в зависимости от их крупности, отличались друг от друга по содержанию примесей (например, марганца и ртути) в несколько раз. Менее выраженными были различия по количеству других варь-

ируемых примесей — Fe, Co, Cd, хотя и в этих случаях постоянно наблюдались более высокие их содержания в мелких кристаллах по сравнению с крупными. Первоначально это явление связывали с эволюцией состава флюида в ходе опыта вследствие нестационарных условий переноса компонентов шихты, возникающих из-за далекого от равновесия (при заданных условиях) ее исходного состояния. Действительно, равномерность распределения примесных компонентов удалось заметно улучшить введением начальной изотермической фазы опыта (3—4 сут), после которой устанавливали градиентную стадию (7—10 сут при 500—450 °С и давлении 1 кбар). Впоследствии такая схема стала применяться во всех экспериментах [Таусон и др., 1989]. Впрочем, эффект размера кристалла этим до конца устранить не удалось, хотя однородность распределения примеси в пределах каждого кристалла улучшилась как в крупной, так и в мелкой фракциях целевой фазы.

В полной мере данный эффект проявился при изучении распределения микрокомпонента (Au) между гидротермальным раствором и кристаллизующимся из него рудным минералом (пирит, магнетит и др.). Поскольку в этих экспериментах для разделения форм Au применяли метод СВАДМ [Таусон и др., 2001, 2002], основанный на анализе единичных кристаллов, был получен большой массив данных, обладающий (в отличие от более ранних эвристических наблюдений) достаточной статистической представительностью. Анализ кристаллов на золото проводится методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией элемента (ААС ЭТА) [Таусон и др., 2001]. Его метрология рассмотрена в работе [Таусон и др., 2002]. Это едва ли не лучший из современных методов определения Au в минеральных объектах и экспериментальных образцах. Он характеризуется пределом обнаружения 0.3 мг/т и точностью $\pm 12\%$. Его воспроизводимость часто достигает «теоретической» для гидротермально синтезированных кристаллов со структурной примесью, т.е. соответствует естественной неоднородности распределения структурной формы элемента по отдельным кристаллам ($\pm 20\%$), но она резко ухудшается, когда масса анализируемого кристалла становится меньше ~ 0.1 мг. В этой области масс (и, соответственно, размеров) уже существенны и ошибки взятия навески, поэтому метод СВАДМ не оперирует кристаллами массой менее 0.1 мг. Другое ограничение вытекает из требования надежности: в статистическую выборку принимаются только результаты единичных анализов, для которых концентрации Au превышают 3 MDL (minimum detection limit, предел обнаружения), т.е. $\geq 0.0009\gamma$ в анализируемом растворе. При низких содержаниях Au используется минимальное разведение (на 1 см³).

Особенностью экспериментальных образцов по сравнению с большинством природных является наличие ограненных кристаллов, из которых нередко удается отобрать достаточно совершенные, с четко выраженными особенностями морфологии. Это — важное обстоятельство, поскольку, зная массу анализируемого кристалла, мы всегда можем вычислить его объем ($V = m/d$, d — удельный вес), но чтобы перейти к размеру, необходимо знать форму. Важна также уверенность в том, что это истинная форма, а не осколок более крупного индивида. Последнее часто не очевидно в реальных ситуациях. В простейшем случае кубического пирита характерный размер кристалла (ребро куба) равен $V^{1/3}$. Для магнетита он является ребром октаэдра $(3V/\sqrt{2})^{1/3}$; при этом приходится пренебрегать искажениями правильного многогранника и его усложнением второстепенными гранями. Такие кристаллы мы стараемся не включать в выборку, но нередко это приходится делать из-за отсутствия других форм. Отметим, что примесь иногда сильно искажает форму кристалла из-за специфической адсорбции на гранях. Например, примесь As при росте кристаллов пирита способствует формированию сложных многогранников, которые лучше всего описывать сферами или полусферами, их характерный размер — это радиус, равный соответственно $(3V/4\pi)^{1/3}$ и $(3V/2\pi)^{1/3}$.

Согласно работе [Таусон, Лустенберг, 2008], в экспериментальных условиях существуют три базовые формы Au: структурная примесь, целиком принадлежащая объему кристалла; примесь, относящаяся к поверхностному слою кристалла (в составе неавтономных фаз или адсорбированных молекулярных комплексов, а также монослоев металла, осажденного по механизму восстановительной адсорбции); включения автономных фаз преимущественно микрочастиц и островков самородного металла. Последние, в отличие от предыдущих форм, вызывают значительную неоднородность распределения элемента и «всплески» его концентрации в отдельных кристаллах. Эти выпадающие значения концентрации могут встречаться на всех размерных уровнях и, по рекомендации авторов статьи [Таусон, Лустенберг, 2008], их следует отбрасывать в случае превышения концентрацией двух стандартных отклонений. В отличие от цитированной выше работы, мы не рассматриваем переходы значений между уровнями, но на каждом размерном («массовом») уровне вводим более строгое ограничение для однородности выборки — одно среднеквадратическое отклонение.

Итак, весь массив данных для единичных кристаллов разбивается на интервалы по их массе таким образом, чтобы число кристаллов в каждой выборке было примерно одинаковым. К сожалению, это не всегда оказывается возможным. Поэтому следует добиваться, по крайней мере, того, чтобы выборки

были статистически представительными, особенно при малых (0.1—0.3 мг) и самых больших массах кристаллов ($> \sim 10$ мг), когда флуктуации состава наиболее велики. В этих случаях число кристаллов должно быть не меньше 15. Затем для каждого интервала определяются средняя концентрация, среднеквадратическое отклонение и отбрасываются значения $> \sigma$. Отрицательные отклонения ($< -\sigma$) не исключаются, поскольку, согласно принятой нами идеологии, кристалл вполне может содержать только структурную форму микроэлемента, а любые дополнительные формы этого элемента могут только повысить его содержание по отношению к структурной (изоморфной) составляющей. Поэтому любые низкие содержания следует считать возможными, если они не являются следствием погрешности анализа. Определяется новое среднее \bar{C}_{Au} и соответствующая ему средняя масса кристалла \bar{m} , по которой вычисляются средние объем и характерный размер \bar{r} (с учетом формы). Анализ завершается построением зависимостей $\bar{C}_{Au} - \bar{r}$ и $\bar{C}_{Au} - \bar{S}_{уд}$, где $\bar{S}_{уд}$ — удельная поверхность среднего кристалла в выборке. Последняя зависимость, при экстраполяции к $\bar{S}_{уд} = 0$ (условно бесконечному кристаллу), позволяет определить концентрацию элемента, принадлежащую объему кристалла, т.е. структурную составляющую примеси микроэлемента. Первая из этих зависимостей, собственно говоря, и будет описывать явление, которое будет рассмотрено в настоящей статье.

ДАННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Условия опытов по синтезу кристаллов золотосодержащих пирита и магнетита представлены в табл. 1. Эксперименты выполнены по стандартной методике гидротермального термоградиентного синтеза с использованием ловушек для флюида [Tauson, 1999] при температуре в зоне роста кристаллов 450 °С, перепаде температуры по стенке автоклава 15 °С и давлении в реакционном сосуде (титановом вкладыше) 1 кбар. Золото вводили в шихту в виде тонкой фольги в количестве 1%-й суммарной навески шихты (6 или 5 г); фольга всегда оставалась среди материала шихты после опытов, хотя и испытывала коррозию. В случае пирита в ряде опытов в шихту вводили металлический мышьяк, при этом полученные кристаллы содержали, по данным количественного атомно-эмиссионного анализа, от 0.02 до 0.08 мас.% As. При синтезе магнетита в некоторых случаях применяли небольшую добавку бихромата калия. Все опыты включали изотермическую (для гомогенизации материала шихты) и градиентную стадии, продолжительности которых указаны в табл. 1. Эксперименты завершали закалкой автоклавов в холодной проточной воде.

Результаты анализа отдельных кристаллов на Au по описанной выше методике даны в табл. 2, 3. При их рассмотрении можно высказать сомнение в представительности отдельных размерных выборок,

Таблица 1. Условия опытов по синтезу кристаллов золотосодержащих пирита и магнетита*

№ опыта	Состав шихты**				Состав раствора (мас.%)	pH p-ра в ловушке после опыта
	S/Fe	Fe ₂ O ₃ /Fe	Fe	As		
			мас.%			
Пирит						
D4-1	1.9	—	47.83	—	NH ₄ Cl(9) + Na ₂ S(1)	8.6
D4-2	1.9	—	47.83	5	»	8.8
D4-4	2.03	—	41.16	5	NH ₄ Cl(10)	6.0
D5-5	2.03	—	46.18	—	NH ₄ Cl(9.5) + HCl(0.5)	1.4
D5-6	2.03	—	46.18	5	»	Не опр.
D6-1	2.03	—	46.18	—	NH ₄ Cl(10)	2.6
D6-3	1.9	—	47.83	—	NH ₄ Cl(9) + Na ₂ S(1)	8.8
D6-4	1.9	—	47.83	5	»	8.9
Магнетит						
D8-1	—	4	8.04	—	NH ₄ Cl(11)	8.9
D8-2	—	4	8.04	—	NH ₄ Cl(10) + NaOH(2)	9.4
D8-5	—	2	14.88	—	NH ₄ Cl(10)	8.9
D8-6	—	2	14.88	—	»	8.9

* Температура в зоне роста кристаллов 450 °С, давление 1 кбар. Продолжительность опытов по синтезу пирита 3 (безградиентная фаза) + 9 (перепад $T = 15$ °С) сут, магнетита — 4 + 20 сут соответственно.

** Масса шихты составляла 6 и 5 г при синтезе пирита и магнетита соответственно. В каждом опыте в шихту вводили 1 % золота в виде фольги 99.99 Au. В опытах D8-5 и D8-6 добавляли K₂Cr₂O₇ в количестве 1 и 4 % от массы шихты.

Таблица 2. Содержания Au в кристаллах пирита разного размера, полученных в гидротермальных экспериментах в системе Fe—S—Au—NH₄Cl—H₂O (\pm As, Na₂S, HCl) при температуре 450 °C и давлении 1 кбар

№ опыта	Морфология кристаллов	Интервал t , мг	Число кристаллов (нач.-конеч. вы-борка)	\bar{m} , мг	\bar{r} , мм	$\bar{S}_{уд}$, мм ² /мг	$\bar{C}_{Au} \pm \Delta$, г/т
D4-1	Почти совершенные кубы {100}	0.1—0.3	18—16	0.19	0.336	3.565	24.9 \pm 6.0
		0.31—1	15—12	0.67	0.512	2.347	19.0 \pm 8.1
		1.01—2.01	10—9	1.56	0.678	1.768	6.2 \pm 2.4
		2.02—4	12—11	3.03	0.846	1.417	4.1 \pm 0.8
		4.01—9	8—7	5.92	1.058	1.134	3.1 \pm 2.7
		9.01—40	14—13	19.59	1.577	0.762	2.3 \pm 0.7
D4-2*	Кубооктаэдры {111} + {100} и более сложные формы, аппроксимация сферой радиуса r	0.1—0.3	19—16	0.22	0.219	2.738	23.7 \pm 5.2
		0.31—0.6	20—17	0.44	0.276	2.174	12.2 \pm 3.3
		0.61—1	14—11	0.80	0.337	1.783	4.0 \pm 1.7
		1.01—2	13—12	1.43	0.409	1.469	2.6 \pm 1.4
		2.01—5.3	13—11	3.38	0.478	0.849	2.1 \pm 1.6
D4-4*	Как предыдущий, но форма ближе к полу-сфере	0.1—0.55	18—17	0.38	0.331	2.716	23.6 \pm 5.2
		0.56—1	16—15	0.76	0.417	2.155	17.8 \pm 3.8
		1.01—2	19—17	1.52	0.526	1.715	12.3 \pm 2.6
		2.01—3	16—14	2.41	0.613	1.469	14.2 \pm 2.4
		3.01—5	12—9	4.09	0.731	1.231	8.0 \pm 3.8
		5.01—6.5	10—9	5.67	0.815	1.104	15.9 \pm 5.6
D5-5	Кубы, параллелепипеды	0.1—0.5	15—13	0.34	0.408	2.938	35.3 \pm 14.4
		0.51—1.02	14—13	0.75	0.531	2.256	18.3 \pm 5.0
		1.03—2	13—10	1.49	0.668	1.797	17.8 \pm 8.3
		2.01—4	18—16	3.03	0.846	1.417	10.6 \pm 2.7
D5-6*	Присут. грани с высокими индексами; аппроксим. полусферой	0.1—0.4	16—14	0.30	0.306	2.940	18.5 \pm 4.3
		0.41—1	16—13	0.72	0.410	2.199	13.6 \pm 4.7
		1.01—2	14—12	1.56	0.530	1.696	5.9 \pm 2.1
		2.01—5.13	10—10	3.65	0.704	1.279	1.6 \pm 0.6
D6-1	Почти совершенные кубы {100}	0.1—0.4	14—12	0.31	0.396	3.035	17.2 \pm 4.7
		0.41—1	13—10	0.69	0.517	2.324	11.7 \pm 5.6
		1.01—2.16	11—8	1.97	0.733	1.636	8.7 \pm 3.8
		2.17—5	18—15	3.67	0.902	1.330	5.6 \pm 1.6
		5.01—7.6	11—10	6.71	1.103	1.088	1.9 \pm 1.0
D6-3	В основе куб, но сильно развиты {111}, {110}	0.2—0.5	14—11	0.37	0.420	2.861	13.7 \pm 3.6
		0.51—1.06	14—10	0.82	0.547	2.189	7.2 \pm 3.5
		1.07—2	15—13	1.51	0.671	1.789	9.9 \pm 5.0
		2.01—10	16—8	4.36	0.955	1.255	15.6 \pm 2.2
D6-4*	Сложная форма, грани с высок. индексами, аппроксимация полу-сферой	0.1—0.3	14—12	0.18	0.258	3.484	18.0 \pm 6.1
		0.31—1.06	13—12	0.81	0.426	2.110	3.9 \pm 1.1
		1.07—2	15—14	1.48	0.521	1.728	1.6 \pm 0.5
		2.01—5	17—14	3.23	0.676	1.333	1.5 \pm 0.5

* В присутствии As (содержание в кристаллах от 2 до 8·10⁻² мас.%).

особенно содержащих менее 10 значений. В этом вопросе мы руководствовались правилом сочетания достаточности и равномерности выборок и необходимого качества кристаллов в них (в отношении их морфологии и чистоты граней), но это не всегда удавалось в полной мере. Тем не менее воспроизводимость результатов в подавляющем большинстве случаев не хуже ± 30 —40 отн.%, т.е. близка к «теоретической» (± 32 отн.% с учетом «естественной» неоднородности и точности анализа).

Таблица 3. **Содержания Au в кристаллах магнетита разного размера, полученных в гидротермальных экспериментах в системе Fe—Fe₂O₃—Au—NH₄Cl—H₂O (±NaOH, K₂Cr₂O₇) при температуре 450 °С и давлении 1 кбар**

№ опыта	Морфология кристаллов	Интервал <i>m</i> , мг	Число кристаллов (нач.-конеч. выборка)	\bar{m} , мг	\bar{r} , мм	$\bar{S}_{уд}$, мм ² /мг	$\bar{C}_{Au} \pm \Delta$, г/т
D8-1	Октаэдры, усложненные {100}, {110}, вициналями	0.1—0.29	16—13	0.22	0.448	3.160	15.2±3.2
		0.3—0.6	11—10	0.38	0.537	2.629	9.2±3.4
		0.61—2.2	10—9	1.28	0.805	1.754	2.7±0.6
D8-2	Октаэдры, усложненные {100}, {110}, {hkk}	0.1—0.29	15—12	0.19	0.426	3.309	16.5±5.0
		0.3—0.5	12—10	0.39	0.542	2.609	8.1±2.2
		0.51—2	13—12	0.97	0.734	1.924	2.2±0.6
D8-5	Октаэдры, усложненные {100}, {110}, вициналями	0.1—0.3	21—19	0.23	0.454	3.104	13.6±2.6
		0.3—0.6	17—16	0.45	0.568	2.484	7.7±1.5
		0.61—1	15—14	0.76	0.677	2.089	5.0±1.6
		1.01—1.55	14—12	1.27	0.803	1.759	4.0±0.6
D8-6	Октаэдры с участием {100}	0.1—0.39	19—15	0.29	0.492	2.891	23.5±5.4
		0.4—0.6	14—13	0.48	0.581	2.436	12.2±2.7
		0.6—1.05	12—11	0.95	0.729	1.938	6.3±2.5
		1.06—1.54	11—10	1.29	0.807	1.749	4.7±2.2
		1.55—6.4	11—10	2.62	1.022	1.381	3.0±1.3

Полученные данные как по пириту, так и по магнетиту полностью подтверждают наличие обсуждаемого эффекта. При уменьшении размера кристалла от ~ 1 до ~0.3 мм среднее содержание Au возрастает примерно на порядок величины. Исключение составляют пробы D4-4 и D6-3 пирита (см. табл. 2), обнаруживающие более сложную размерную зависимость концентрации.

ОБЪЯСНЕНИЕ ЭФФЕКТА

Обсуждение данного явления требует учета выводов наших предыдущих работ [Tauson et al., 2005; Tauson и др., 2006, 2008a,б] о том, что образующиеся в гидротермальных условиях кристаллы сульфидов (и, возможно, других веществ) имеют поверхностный слой толщиной ~500 нм, отличный по химическому составу, стехиометрии и структуре от объема кристалла. Методами рентгеновской фотоэлектронной и Оже-электронной спектроскопии (РФЭС, ОЭС), сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) установлено присутствие на синтетических и природных минеральных кристаллах, в пределах полумикронного поверхностного слоя, неавтономных фаз, обладающих рядом интересных геохимических свойств, в частности, способностью поглощать из ростовой среды примесные элементы, кристаллохимически несовместимые с объемной фазой. При этом коэффициент обогащения поверхностного слоя кристалла может составлять несколько порядков величины. В отношении пирита установлено, что естественная поверхность его кристаллов (как синтезированных в гидротермальных условиях, так и природных) химически модифицирована в НФ толщиной до ~500 нм переменного состава, подобного пирротину, но с большими вариациями состава в сторону FeS₂. В спектрах РФЭС ее присутствие выражается двумя особенностями. Появляется пик Fe 2p_{3/2} при ~710 эВ, нередко превосходящий по интенсивности пик «пиритового» железа, координированного дисульфидными лигандами (707 эВ). Присутствуют два дублета сульфидной серы S 2p, соответствующие моно (S²⁻)- и дисульфидной сере (S₂²⁻). По этим данным можно ориентировочно оценить степень развития НФ на поверхности. Некоторые расхождения между ними

Таблица 4. **Составы НФ на кристаллах пирита по данным РФЭС**

№ опыта	Fe(II)-S _{НФ} /(Fe(II)-S _{НФ} + Fe(II)-S ₂)	S/(S + S ₂)	Доп. анионы в поверхности (ат.%)
D4-1	0.61	0.72	SO ₃ ²⁻ (23)
D4-2	0.84	0.59	SO ₄ ²⁻ (45)
D4-4	0.86	0.74	SO ₄ ²⁻ (68)
D5-5	0.70	0.56	SO ₃ ²⁻ (33)
D5-6	1*	0.46	SO ₃ ²⁻ (62)
D6-1	0.44	0.62	SO ₃ ²⁻ (38)

* Пик 707 эВ «пиритного» железа FeII-S₂ не наблюдается.

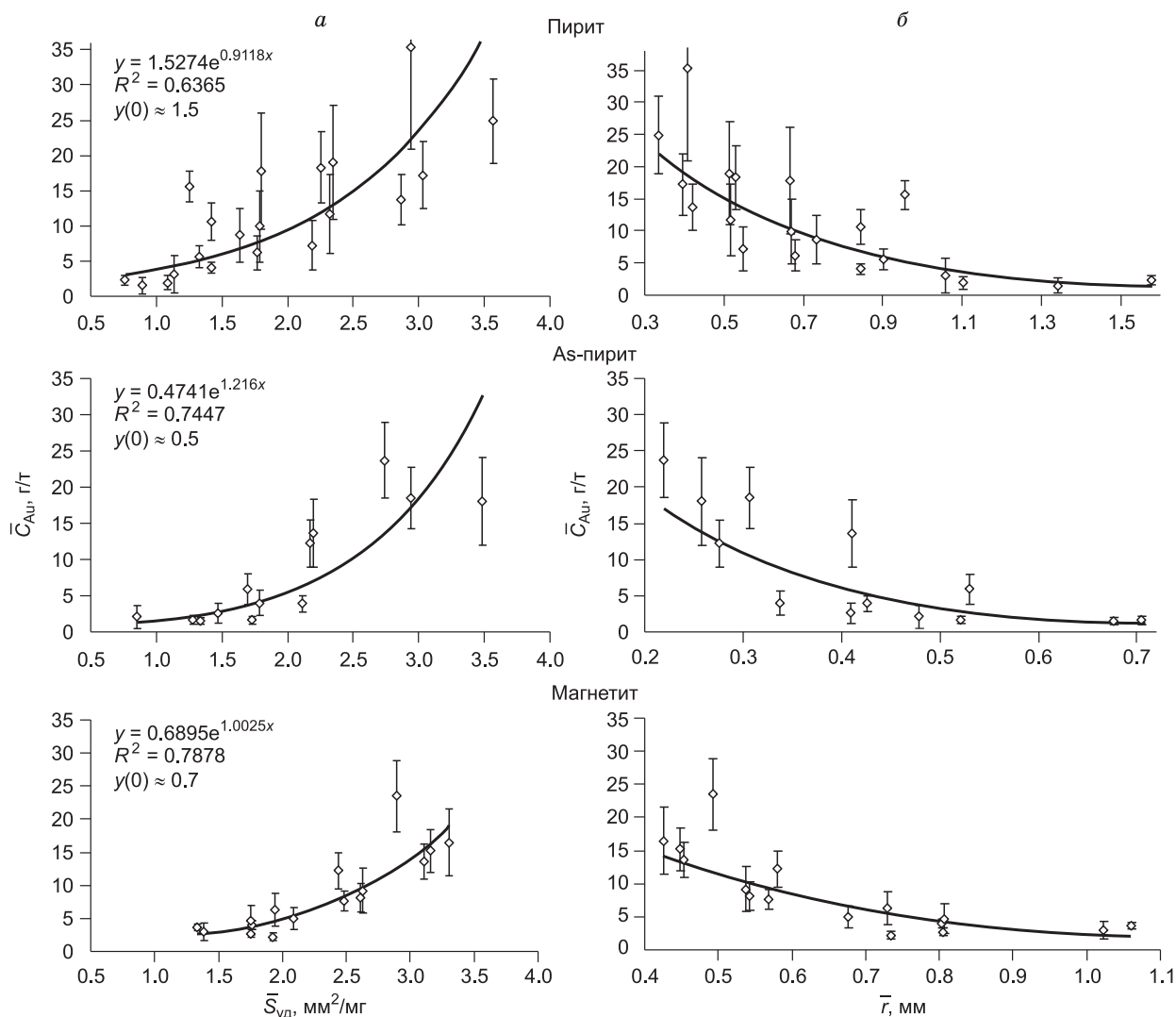


Рис. 1. Зависимость среднего содержания равномерно распределенной примеси золота:

a — от удельной поверхности среднего кристалла в каждой размерной фракции по всему массиву проб (см. табл. 2), приведенные значения $y(0)$ являются оценками концентрации, относящейся к объему кристалла, т.е. ее структурной составляющей; *б* — от размера среднего кристалла в каждой размерной фракции всех проб.

объясняются присутствием на поверхности дополнительных анионов серы, с которыми связано железо (SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$), и различной поверхностной чувствительностью спектров Fe 2p и S 2p [Harmer, Nesbitt, 2004].

Указанные выше особенности характеризуют и синтезированные в настоящей работе кристаллы пирита. Данные РФЭС анализа по методике, изложенной в статье [Таусон и др., 2008б], указывают на значительное развитие НФ на поверхности полученных кристаллов. Доли железа и серы в составе НФ заметно превышают таковые в составе пирита (табл. 4). В отношении магнетита мы пока не имеем определенных данных о присутствии НФ, поскольку соединения железа с кислородом мало отличаются друг от друга по энергии связи в спектрах РФЭС [Таусон и др., 2008б]. Однако ориентационные и размерные соотношения кристаллических структур указывают на возможность присутствия на поверхности магнетита гематитоподобной НФ и Fe(III), следуя аналогии с наличием магнетита как поверхностной фазы на гематите [Fellows et al., 2000].

Обладая свойством поглощать несовместимые микроэлементы, НФ обогащаются ими по сравнению с объемом кристалла, причем эффект относительного обогащения будет, естественно, тем больше, чем меньше размер кристалла (т.е. больше отношение его поверхности к объему) и чем ниже содержание примеси в объеме. Чтобы оценить последнюю величину, надо построить графики зависимости среднего содержания золота в кристаллах от их средней удельной поверхности. Экстраполяция этой зависимости

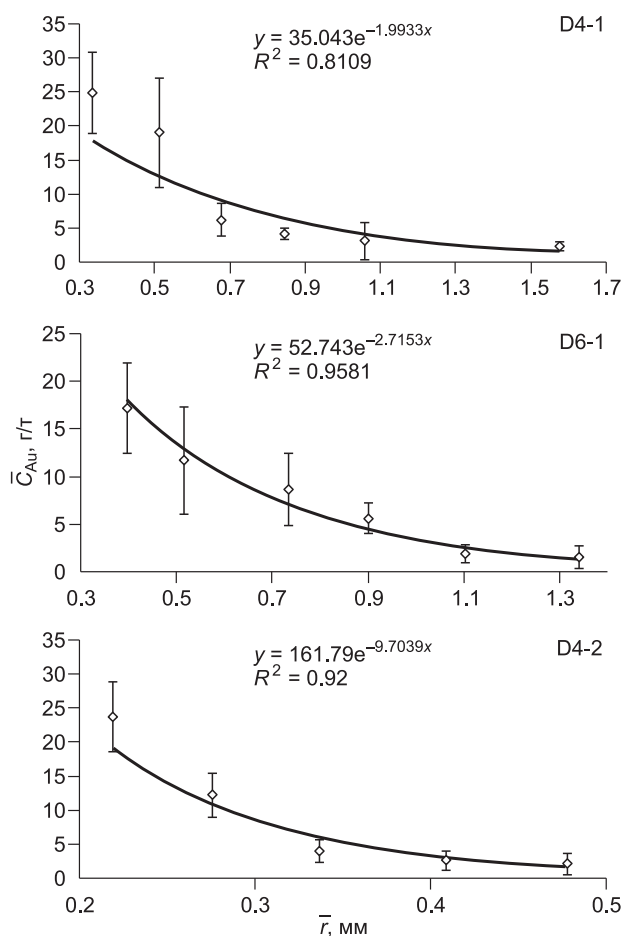


Рис. 2. Среднее содержание равномерно распределенной примеси золота как функция размера среднего кристалла в отдельных опытах.

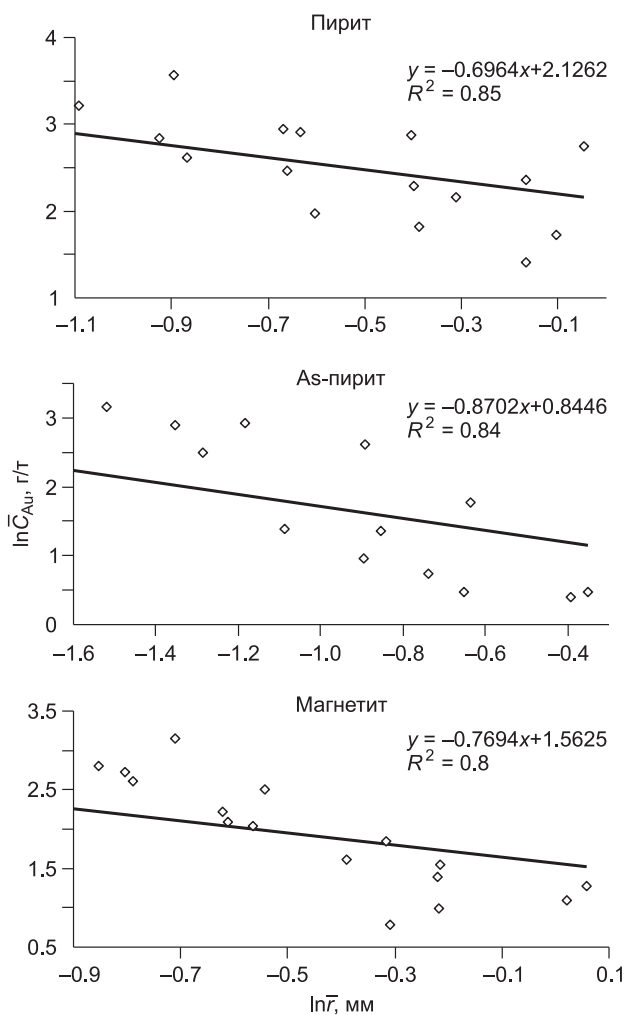


Рис. 3. Линеаризованные зависимости концентрации—размер и экстраполирующие уравнения для нахождения содержания золота в НФ.

к $\bar{S}_{уд} = 0$ (условно бесконечному кристаллу) позволит определить концентрацию элемента, принадлежащую объему кристалла, т.е. структурную составляющую примеси микроэлемента. Графики зависимости среднего содержания золота от среднего характерного размера дадут возможность оценить величину эффекта размерной зависимости концентрации. Их экстраполяция к $\bar{r} = h$, где h — толщина слоя НФ, даст ориентировочную оценку предельной концентрации элемента в НФ, как если бы она была обычной дисперсной фазой, но с составом, стехиометрией и структурой, отличающимися от соответствующей объемной фазы (что также очень часто наблюдается для малых частиц).

Такие зависимости приведены на рис. 1—3 для пирита, мышьяковистого пирита и магнетита. При их построении были исключены данные по опыту D4-4, причина этого будет рассмотрена ниже. Корреляция содержания Au со средней удельной поверхностью продемонстрирована на рис. 1, а, что позволяет определить структурную составляющую примеси Au в объеме кристалла: 1.5 для чистого пирита, 0.5 для мышьяковистого пирита и 0.7 г/т для магнетита (коэффициент детерминации экспоненциальной функции 64—79 %). Наличие эффекта, обсуждаемого в статье, показано на рис. 1, б, причем даже в том случае, когда на графике представляются результаты разных опытов, имеющие значительный разброс. Для отдельных, наиболее представительных опытов (с числом размерных фракций 5, 6) зависимость концентрации от размера более четкая, коэффициент детерминации достигает 81—96 % (см. рис. 2). Впрочем, эти зависимости не подходят для оценки содержания примеси золота в «чистой» неавтономной фазе. Форма зависимости в области очень малых размеров может сильно отличаться от показанной на рис. 1, б, 2. Экстраполирующая функция может иметь совсем иной вид, и в такой ситуации наиболее объективный путь — линеаризация функции и ее линейная экстраполяция к $\bar{r} = h$. Такие данные представлены на

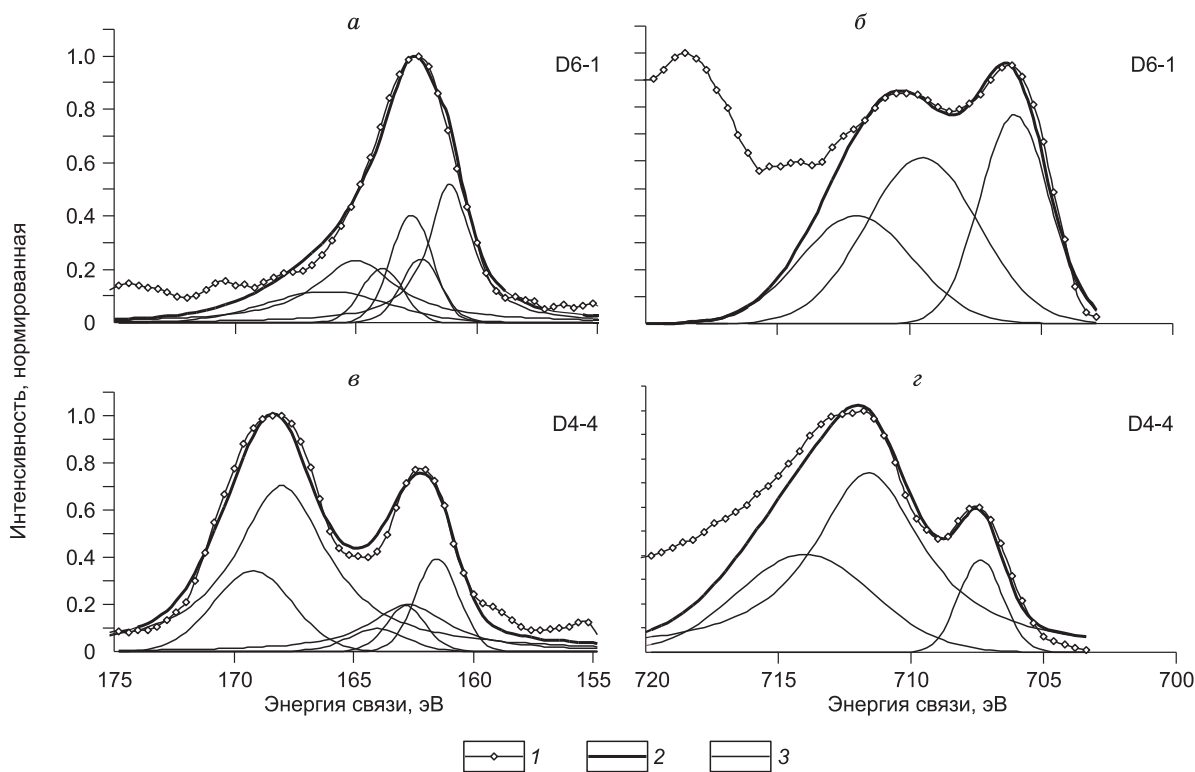


Рис. 4. РФЭС — спектры S 2p (а, б) и Fe 2p_{3/2} (б, з) кристаллов пирита.

В обоих случаях разложение пиков показывает наличие дублетов сульфидной и дисульфидной («пиритной») серы (с преобладанием первой), опыт D4-4 отличается появлением высокой концентрации сульфат-иона и трехвалентного железа, связанного с этим ионом. 1 — эксперимент, 2 — сумма компонент, 3 — разложение.

рис. 3 в координатах логарифмов концентрации и размера; как видно, коэффициент детерминации полученных линейных зависимостей достаточно высок (80—85 %). При их построении в качестве объективного граничного условия принимали, что содержание Au в НФ не может быть выше 0.2 %, иначе оно было бы обнаружено методом РФЭС [Таусон и др., 2007]. С учетом этого выбиралось наилучшее описание экспериментальных точек для размера кристаллов <1 мм (пирит, As-пирит) и всех размеров (магнетит). Как видно (см. рис. 3), наилучшее и наиболее однозначное описание экспериментальных результатов получено для пирита. Экстраполяция к $\bar{r} = h$ приводит к следующим значениям содержания Au в НФ: пирит — 1670, As-пирит — 1740, магнетит — 1650 г/т. С учетом приведенных выше данных по структурной составляющей примеси элемента, коэффициенты фракционирования Au в НФ по отношению к «объемной» фазе составляют соответственно $1.1 \cdot 10^3$, $3.5 \cdot 10^3$ и $2.4 \cdot 10^3$. Таким образом, данный эффект сопоставим по величине с известным эффектом «улавливания» микроэлементов дефектами кристаллической структуры [Урусов и др., 1997], а примесь мышьяка способствует фракционированию золота в НФ.

Возвращаясь к опытам D4-4 и D6-3 (см. табл. 2), демонстрирующим более сложную размерную зависимость концентрации, обратимся к табл. 4, рис. 4. Они показывают резкое отличие поверхности D4-4 от поверхностей других образцов (в частности, D6-1, спектроскопические данные для которого приведены на рис. 4 для сравнения). В данном случае, по-видимому, из-за высокого содержания As (0.08 мас.% в пирите) в составе НФ появляется более активная в поглощении примесей сульфид-дисульфид-сульфатная композиция, где присутствует трехвалентное железо [Таусон и др., 2008а]. Возможно, ее состав изменяется сложным образом в зависимости от размера кристаллов по мере их роста. Что касается опыта D6-3, то причина отклонения от общей закономерности для него не вполне ясна, хотя развитие менее обычных (неравновесных) для чистого пирита граней октаэдра и ромбододекаэдра (табл. 2), возможно, указывает на загрязнение поверхности кристаллов материалом вкладыша, вызывающим дополнительную неравномерность в распределении золота по кристаллам разного размера. К сожалению, этот образец не был изучен методом РФЭС.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТА

В настоящее время более или менее определенные данные о составе и свойствах НФ получены для кристаллов гидротермального пирита [Таусон и др., 2008а,б]. Как упоминалось выше, толщина модифицированного в пирротиноподобную НФ поверхностного слоя кристалла, по данным РФЭС и ОЭС с ионным травлением, а также СЗМ, обычно не более ~500 нм. Трудно сказать, насколько равномерно распределена эта фаза по поверхности каждого кристалла и по индивидам разного размера. В первом приближении будем считать, что она равномерно покрывает все кристаллы независимо от их размера. Тогда, если ребро кубического кристалла равно r , а толщина слоя НФ — h , то объем слоя с достаточной точностью составит $3r^2h$ (при условии, что $r \gg h$). Как показывают сделанные выше экстраполяции, содержание Au в слое НФ пирита находится на уровне 1670 г/т, при его «объемной» концентрации около 1.5 г/т (структурная примесь). Используя эти исходные данные, можно построить идеализированную зависимость валовой концентрации Au от размера кристалла. Валовое содержание рассчитывается как

сумма количеств металла в слое НФ и основном объеме кристалла с ребром r , отнесенная к его массе: $(C_{Au}^{НФ} m^{НФ} + C_{Au}^V m^V) / m^r$. Плотность вещества пирротиноподобной НФ, вероятно, близка к плотности пирротина (4.7 мг/мм³) и ее можно без большой ошибки принять равной плотности пирита (5.0 мг/мм³). Поскольку $m^{НФ}$ мала по сравнению с m^V и m^r , получаем $C_{Au}^{вал} = C_{Au}^{НФ} \frac{m^{НФ}}{m^r} + C_{Au}^V$, или, подставляя числовые значения, $C_{Au}^{вал} = \frac{2.505}{r} + 1.5$ (г/т), где r — ребро кубического кристалла (мм). Результаты этих простых расчетов представлены в табл. 5, на

рис. 5. Здесь они сопоставлены с результатами расчетов по зависимостям, полученным экспериментально в линейном приближении в двойных логарифмических координатах (эксп. 1) (см. рис. 3) и по наиболее достоверному уравнению для отдельного опыта (эксп. 2) (см. рис. 2, D6-1). Можно отметить согласие данных расчета и эксперимента для кубических кристаллов пирита в том отношении, что они в обоих случаях демонстрируют большую величину эффекта при малых размерах (≤ 0.3 мм), когда его вклад в $C_{Au}^{вал}$ достигает одного-двух порядков величины. И хотя при размерах 0.5—1.5 мм эффект становится менее значимым, все равно более половины Au оказывается сосредоточенным в пределах поверхностного слоя НФ. Это подтверждает вывод о том, что присутствие полезного компонента в составе поверхностной наноразмерной НФ должно учитываться при разработке технологии его извлечения [Таусон и др., 2008а]. Экспериментальные данные демонстрируют более сильную размерную зависимость концентрации, что может объясняться двумя причинами: упрощенной схемой расчета по СВАДМ, не полностью подавляющей флуктуации от других форм, и влиянием восстановительной адсорбции, приводящей к появлению на поверхности пленок Au(0). Эта форма нахождения элемента в принципе также может вызвать эффект влияния размера кристалла на концентрацию Au. Для того чтобы в этом убедиться, достаточно выполнить простой расчет. Возьмем кубический кристалл с ребром 1 мм. Примем эффективный диаметр атома Au⁰ равным 0.288 нм [Годовиков, 1979]. Вдоль ребра может уложиться $10^6 / 0.288 = 3.47 \cdot 10^6$ атомов. Если кристалл полностью покрыт монослоем атомов Au, то их число на всех 6 гранях составит $7.2 \cdot 10^{13}$. Их масса будет составлять $2.356 \cdot 10^{-8}$ г, а содержание золота в таком кристалле — 4.7 г/т. Это соответствует значениям, приведенным в табл. 5. Повторяя такой расчет для $r = 0.1$ мм, получим концентрацию 47 г/т, что также вполне сопоставимо с данными эксперимента. Не отрицая роли восста-

Таблица 5. Моделирование зависимости концентрации примеси золота от размера кристалла пирита кубической формы

r , мм	$C_{Au}^{вал}$, г/т		
	Расчет	Эксперимент	
		1	2
0.01	252	207	51
0.1	26.5	41.7	40.2
0.3	9.8	19.4	23.4
0.5	6.5	13.6	13.6
0.7	5.1	10.7	7.9
1	4	8.4	3.5
1.5	3.2	6.3	1

Примечание. Пояснение см. в тексте.

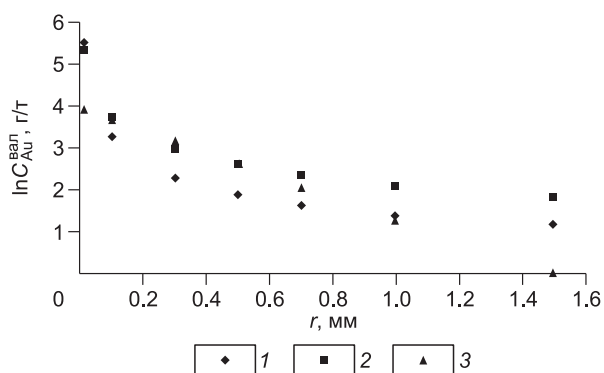


Рис. 5. Сопоставление результатов расчета эффекта по модели, в которой он обусловлен поглощением примеси неавтономной фазой, с результатами эксперимента.

1 — расчетное значение, 2 — эксперимент 1, 3 — эксперимент 2. Эксп. 1 — по линейному уравнению для всех проб пирита, см. рис. 3, эксп. 2 — по данным для опыта D6-1, см. рис. 2.

новительной адсорбции, которая ранее неоднократно отмечалась разными авторами [Bancroft, Jean, 1982; Jean, Bancroft, 1985; Китаев и др., 1989; Таусон и др., 2000], заметим, что слой Au⁰ или микро- (нано-) частицы Au⁰, безусловно, были бы нами обнаружены при проведении исследований методами РФЭС, ОЭС и СЗМ, как это имело место при осаждении Au на поверхности сульфидов при нормальных условиях [Mikhlin, Romanchenko, 2007]. Однако в нашем случае указанные методы не зафиксировали ни пленок Au, ни его микрочастиц, ни даже самого его присутствия на поверхности. Это говорит о том, что Au не образует поверхностную пленку, а распределяется в достаточно толстом (~0.5 мкм) слое неавтономной фазы и его концентрация в поверхности равна не 100 % (точнее 100·θ, где θ — степень покрытия поверхности), а ~0.1 %, т.е. ниже границы обнаружения Au поверхностными методами. Форма его нахождения также иная — не Au(0), а скорее всего, Au(I) [Лаптев, Розов, 2006]. Тем не менее некоторый вклад в изучаемую зависимость мелких кластеров Au на поверхности [Muscroft et al., 1995] не исключен, и это требует дополнительного исследования.

ДРУГИЕ ПРИМЕРЫ ЭФФЕКТА

Зависимость содержания золота от размера кристалла в пробе отмечалась нами ранее как для природных, так и для синтетических образцов пирита [Таусон, Кравцова, 2002; Таусон и др., 2002, 2005]. Поэтому не следует думать, что данный эффект характерен только для закрытых экспериментальных систем — он широко проявлен и в рудных месторождениях различных генетических типов. И хотя уже в этих работах с данным эффектом связывалась природа так называемого «невидимого» золота, он рассматривался как явление, вызванное сорбцией и ее последствиями, что естественным образом отражало общепринятые представления о восстановительной адсорбции золота на сульфидах. Однако сейчас мы знаем, что роль традиционной сорбции в гидротермальных условиях при высоких температурах и давлениях незначительна. Как показано на примере ряда простых сульфидов [Таусон и др., 2004; Tauson et al., 2005], в этих условиях действуют более эффективные механизмы удержания примеси, чем известный механизм поверхностной комплексации [Sverjensky, 1993]. Таковыми являются образование кластеров из атомов примеси и поверхностных дефектов и включение примесных элементов в составы поверхностных неавтономных фаз.

Возвращаясь к упомянутому в начале статьи примеру сфалерита, заметим, что Mn, Hg, Cd и Fe не являются для него несовместимыми элементами, поэтому трудно ожидать для них существенного поверхностного обогащения за счет адсорбции. Тем не менее нами недавно прямыми методами (РФЭС, ОЭС) установлено значительное обогащение поверхности кристаллов сфалерита по сравнению с их объемом примесями Hg и Cd (до 50 и 9 раз соответственно). Таким образом, не только некогерентные, но и совместимые элементы могут испытывать обогащение в пределах зоны развития поверхностных неавтономных фаз (≤0.5 мкм). Повышенные содержания Cd и Hg фиксируются только на кристаллах, полученных при относительно низких летучестях серы (10^{-6.8}—10^{-7.6} бар), для которых характерно наибольшее развитие НФ. В составе этих фаз могут присутствовать сульфат-, дисульфид- и хлорид-ионы [Таусон и др., 2010]. Подчеркнем отсутствие на поверхности Hg(0) и, следовательно, восстановительной адсорбции ртути. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии термовыхода ртути легко диагностировал бы это состояние [Tauson et al., 2005].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаруженное явление имеет отношение к ряду проблем геохимии и аналитической химии микроэлементов, а также переработки рудного сырья. Во-первых, оно обосновывает новый механизм концентрирования несовместимых элементов (включая благородные металлы) в условиях эндогенного рудообразования, более общий и более эффективный по сравнению с классической адсорбцией, в том числе восстановительной. Во-вторых, ставит в повестку дня разработку технологии извлечения полезного микрокомпонента с учетом характерного размера зерна содержащего его минерала, включающую рациональное измельчение руды (до размера «первичных» зерен и вскрытия естественных поверхностей) и использование селективных растворителей для выщелачивания элемента из НФ. В-третьих, экстраполяция оценка структурной составляющей примеси микроэлемента позволяет решить ряд вопросов экспериментальной геохимии микроэлементов — определения пределов и форм их вхождения в минералы и оценки «истинных» коэффициентов распределения между минералами и флюидами. Только эти коэффициенты, относящиеся к структурной примеси, строго описывают закон распределения и поэтому могут применяться для определения содержания микроэлемента в рудообразующем флюиде. Наконец, в-четвертых, при предъявлении требований к воспроизводимости данных химического анализа микроэлемента необходимо принимать во внимание, что если в пробе имеется несколько контрастных по раз-

меру фракций, то даже небольшая размерная неоднородность материала пробы в параллельных определениях может вызвать расхождения, существенно превышающие погрешность анализа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 09-05-00067) и интеграционных проектов СО РАН ОНЗ-5.1, 117.

ЛИТЕРАТУРА

- Годовиков А.А.** Кристаллохимия простых веществ. Новосибирск, Наука, 1979, 182 с.
- Китаев Г.А., Садчикова Н.И., Сулейманов Н.А.** Контактно-химическое восстановление золота пленками сульфидов свинца и кадмия // Журнал прикл. химии, 1989, т. 62, № 3, с. 490—493.
- Лаптев Ю.В., Розов К.Б.** Взаимодействие золота с поверхностью сульфидов как фактор его концентрирования в «невидимой» форме при гидротермальном рудообразовании // Докл. РАН, 2006, т. 410, № 5, с. 663—667.
- Таусон В.Л., Кравцова Р.Г.** Оценка примеси золота в структуре пирита эпитермальных золото-серебряных месторождений (северо-восток России) // Зап. РМО, 2002, ч. 131, № 4, с. 1—11.
- Таусон В.Л., Лустенберг Э.Е.** Количественное определение форм нахождения золота в минералах методом анализа статистических выборок аналитических данных // Геохимия, 2008, № 4, с. 459—464.
- Таусон В.Л., Парадина Л.Ф., Акимов В.В.** Равновесия сфалерита в системе Zn—Fe—Co—S по данным гидротермальных экспериментов // Геохимия, 1989, № 11, с. 1379—1384.
- Таусон В.Л., Овчинникова О.В., Бессарабова О.И., Смагунов Н.В., Пастушкова Т.М.** Распределение золота, осажденного при восстановительной адсорбции из раствора HAuCl_4 на кристаллах магнетита, сфалерита и галенита // Геология и геофизика, 2000, т. 41 (10), с. 1480—1483.
- Таусон В.Л., Салихов А., Матшуллат Й., Смагунов Н.В., Бессарабова О.И., Меньшиков В.И., Пархоменко И.Ю.** О возможности аналитического определения структурной составляющей примеси золота в сульфидных минералах // Геохимия, 2001, № 9, с. 951—960.
- Таусон В.Л., Бессарабова О.И., Кравцова Р.Г., Пастушкова Т.М., Смагунов Н.В.** О разделении форм нахождения золота в пиритах путем исследования статистических выборок аналитических данных // Геология и геофизика, 2002, т. 43 (1), с. 57—67.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пархоменко И.Ю., Меньшиков В.И.** О механизме захвата микроэлементов в условиях гидротермального роста кристаллов сульфидных минералов // Кристаллография, 2004, т. 49, № 2, с. 199—207.
- Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И., Пастушкова Т.М., Краснощекова Т.С., Лустенберг Э.Е.** Оценка содержаний структурной составляющей «невидимого» золота в пиритах золоторудных месторождений // Благородные и редкие металлы Сибири и Дальнего Востока: рудообразующие системы месторождений комплексных и нетрадиционных типов руд. Материалы науч. конференции. Иркутск, Изд-во Института географии СО РАН, 2005, т. 2, с. 152—154.
- Таусон В.Л., Логинов Б.А., Акимов В.В., Липко С.В.** Неавтономные фазы как потенциальные источники некогерентных элементов // Докл. РАН, 2006, т. 406, № 6, с. 806—809.
- Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Датков В.А., Пастушкова Т.М.** О механизме вхождения золота в сульфид кадмия (по данным распределения Au между CdS и Ag_2S) // Геохимия, 2007, № 11, с. 1239—1244.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Липко С.В., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е.** Неавтономная нанофаза на поверхности гидротермального пирита и ее геохимическое значение // Докл. РАН, 2008а, т. 423, № 6, с. 801—806.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Лустенберг Э.Е., Липко С.В., Пархоменко И.Ю.** Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. I. Синтетический пирит // Геохимия, 2008б, № 6, с. 615—628.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Липко С.В., Лустенберг Э.Е., Пархоменко И.Ю., Пастушкова Т.М., Логинов П.Б., Логинов Б.А.** Распределение тяжелых металлов (Hg, Cd, Pb) между сфалеритом и гидротермальным раствором и типохимизм поверхности сфалерита (данные РФЭС, ОЭС, АСМ) // Геохимия, 2010, № 1, с. 101—112.
- Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В.** Геохимия твердого тела. М., ГЕОС, 1997, 500 с.
- Bancroft G., Jean G.** Gold deposition at low temperature on sulfide minerals // Nature, 1982, v. 298, № 5876, p. 730—731.
- Fellows R.A., Lennie A.R., Raza H., Pang C.L., Thornton G., Vaughan D.J.** $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ formation on a reduced $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(1\bar{1}\bar{2}3)$ substrate: a low energy electron diffraction and scanning tunneling microscopy study // Surf. Sci., 2000, v. 445, p. 11—17.

Harmer S.L., Nesbitt H.W. Stabilization of pyrite (FeS_2), marcasite (FeS_2), arsenopyrite (FeAsS) and loellingite (FeAs_2) surfaces by polymerization and auto-redox reactions // *Surf. Sci.*, 2004, v. 564, p. 38—52.

Jean G.E., Bancroft G.M. An XPS and SEM study of gold deposition at low temperatures on sulphide mineral surfaces: concentration of gold by adsorption/reduction // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985, v. 49, p. 979—987.

Mikhlin Yu.L., Romanchenko A.S. Gold deposition on pyrite and the common sulfide minerals: an STM/STS and SR-XPS study of surface reactions and Au nanoparticles // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, p. 5985—6001.

Mycroft J.R., Bancroft G.M., McIntyre N.S., Lorimer J.W. Spontaneous deposition of gold on pyrite from solutions containing Au(III) and Au(I) chlorides. Part I: A surface study // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, v. 59, p. 3351—3365.

Sverjensky D.A. Physical surface-complexation models for sorption at the mineral—water interface // *Nature*, 1993, v. 364, № 6440, p. 776—780.

Tauson V.L. Gold solubility in the common gold-bearing minerals: experimental evaluation and application to pyrite // *Eur. J. Miner.*, 1999, v. 11, № 6, p. 937—947.

Tauson V.L., Parkhomenko I.Yu., Babkin D.N., Men'shikov V.I., Lustenberg E.E. Cadmium and mercury uptake by galena crystals under hydrothermal growth: a spectroscopic and element thermo-release atomic absorption study // *Eur. J. Miner.*, 2005, v. 17, № 4, p. 599—610.

*Рекомендована к печати 1 апреля 2009 г.
Г.Н. Аношиным*

*Поступила в редакцию
6 февраля 2009 г.*