

УДК 549.322.21

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ
В СТРУКТУРЕ ПИРРОТИНА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД****Онуфриенок В.В.***Сибирский федеральный университет, Красноярск, e-mail address: VOnufriynok@yandex.ru*

Осуществлен сравнительный анализ кристаллической структуры, химического и фазового состава природных пирротинов золоторудных месторождений «Панимба» и «Благодатное» (Северо-Енисейск). Особенностью пирротинов месторождения «Панимба» является наличие атомов золота в их кристаллической структуре, в то время, как пирротины месторождения «Благодатное» примесных атомов золота не имели в структуре. На основе анализа кристаллической структуры природных пирротинов получено аналитическое выражение для расчета плотности точечных дефектов в нестехиометрических минералах типа пирротин. Представленные результаты расчета плотности точечных дефектов в кристаллической структуре пирротинов этих месторождений сопоставлены между собой и с содержанием золота в породе. Плотность примесных атомов рассчитывалась и сопоставлялась отдельно по каждому из атомов примеси Co, Ni, Cu, Au для пирротинов двух месторождений. Предложена формула представления химического состава нестехиометрических минералов типа пирротин, содержащих в кристаллической структуре атомы, отличные от атомов образующей матрицы.

Ключевые слова: вакансии, точечные дефекты, золото, кристаллическая структура, пирротин**COMPARATIVE ANALYSIS OF DISTRIBUTION OF IMPURITY ATOMS IN STRUCTURE
PYRRHOTITE GOLD ORE CONTAINING****Onufrienok V.V.***Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail addresses: VOnufriynok@yandex.ru*

Comprehensive comparative analysis of the crystal structure, chemical and phase composition of natural pyrrhotites «Panimba» and «Blagodatny» deposits (Severo-Yeniseisk). Pyrrhotite feature of «Panimba» deposit is gold content in the crystal structures, but pyrrhotites «Blagodatny» deposits is not gold content in structures. On the basis of the analysis of crystal structure natural pyrrhotites analytical expression for calculation of density of point defects in nonstoichiometric minerals is received. of impurity atoms. Calculation of concentration of point defects in crystal structure natural pyrrhotites a various chemical compound is made and compared to a gold content in ore and in crystal structure. The density of impurity atoms is calculated separately for the impurity atoms Co, Ni, Cu and Au and cation vacancies in the crystal structure. The chemical formula for concept of structure nonstoichiometric the minerals containing in crystal structure atoms, distinct from atoms of a forming matrix is offered.

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

В геологоразведочной практике на разных стадиях работ широко используются типоморфные признаки главных и примесных минералов руд для оценки уровня эрозийного 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. Известно, что практически все природные минералы содержат в кристаллической структуре точечные дефекты различной природы [1, 4, 6, 7–9]. Концентрация этих дефектов может достигать 10% и более. Относительно высокая концентрация точечных дефектов в структуре, несомненно, отражается в типоморфизме минералов. Типоморфные свойства минералов, их парагенетические ассоциации определяются РТХ – параметрами их образования, однако, природные вариации количественных значений этих параметров, зависят от многих факторов, изучены не в полной мере. Моделирование минералообразующих процессов на экс-

периментальном материале предполагает многочисленные ограничения в практическом использовании. Поэтому косвенная связь концентраций золота в горных породах и рудах и типоморфных свойств сопутствующих минералов, выражающаяся сложными математическими уравнениями, является объектом пристального внимания при количественном прогнозировании. Геологическими исследованиями многочисленных золоторудных месторождений установлены ассоциирующие с золотом минералы, на минералогическом признаке проведена типизация месторождений, однако, качественная и количественная корреляция содержания золота в рудах с типоморфными свойствами минералов 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. Пирротин различного химического состава и с различной плотностью примесных атомов часто встречается в золотосодержащей руде. Интерес

представляет количественное сопоставление примесных атомов различной природы в пирротине различных месторождений, а также изучение закономерностей их распределения в структуре пирротина различного состава, с процентным содержанием золота как в кристаллической структуре пирротина, так и в золотоносной породе. Примесные элементы искажают кристаллическую структуру основной структурной матрицы. Их влияние на свойства минералов исследовано фрагментарно, хотя роль таких искажений, вызванных зачастую именно примесными атомами, может оказаться, в ряде случаев, доминирующей.

В настоящем сообщении рассматриваются типоморфные кристаллохимические свойства пирротина золоторудных месторождений «Панимба» и «Благодатное» в Енисейском кряже (Красноярский край). Отличительной особенностью пирротинов месторождения «Панимба» является содержание золота в кристаллической структуре, в то время, как пирротины месторождения «Благодатное», не имели в структуре атомов золота, но, при этом, часто его оказывается достаточно много в руде. Причины содержания золота в структуре пирротина одних месторождений и отсутствие его в структуре пирротина других месторождений не ясны до настоящего времени и, несомненно, вызывают интерес.

Цель исследования:

а) рассчитать на основе предложенного Онуфриенком [5, 7] алгоритма плотность примесных атомов в структуре пирротина;

б) сопоставить расчетную плотность для каждого сорта примесного атома в структуре пирротинов месторождения «Панимба» и «Благодатное» и выявить основные отличия в законах из распределения в структуре;

в) проанализировать содержание золота в породе и в структуре минерала сопоставив его с плотностью примесных атомов различной природы в структуре пирротинов месторождения «Панимба» и «Благодатное»;

г) установить роль различного рода дефектов в кристаллохимических превращениях в пирротинах.

Материал и методы исследования

Исследовался пирротин из месторождения «Панимба» и «Благодатное» в Енисейском кряже (Красноярский край, Россия). Химический состав изучаемых пирротинов определялся рентгеноспектральным методом (XRS) на установке «Сamebaх-Micro» в лаборатории микронзондового анализа СО РАН. Кристаллическая структура и фазовый состав образцов контролировались методами РФА на дифрактометре XRD-7000S фирмы Shimadzu с использованием

рентгеновского излучения Cu(K α). Расчет плотности точечных дефектов в структуре пирротина осуществлялся по формулам, предложенным в работе [5, 7].

Результаты исследования и их обсуждение

Для анализа различного рода точечных дефектов в пирротине необходимо рассмотреть его кристаллическую структуру. Пирротин обладает кристаллической структурой типа NiAs (B-8). Базисная элементарная ячейка такой структуры содержит два катиона и два аниона (структура с базисной элементарной ячейкой 1С). Отличие от стехеометрического состава объясняется тем, что часть катионных позиций вакантна [1, 3, 5, 7]. Ранее была предпринята попытка выявить зависимость геохимических свойств и особенностей распределения золота в руде, проявляющиеся в химическом составе и кристаллической структуре пирротинов месторождения «Благодатное», кристаллическая структура которых не содержала атомов золота в виде точечных дефектов [4]. Также была предпринята попытка выявить зависимость геохимических свойств и особенностей распределения золота в кристаллической структуре пирротинов месторождения «Панимба», кристаллическая структура которых содержала атомы золота в виде точечных дефектов [6]. В представленной работе интересно сопоставить результаты этих отдельных исследований и выявить основные отличия в распределении примесных атомов в структуре пирротина.

Для нестехиометрических минералов со структурой типа NiAs, содержащих катионы с атомным весом $M_{кн}$ анионы с атомным весом $M_{ан}$, максимальное содержание примесных атомов, при их полном заполнении всех вакантных позиций в структуре, можно рассчитать по формуле:

$$\varphi = \{(x-1)y100\} / \{y(x-1) + (M_a x + M_k)\}, \quad (1)$$

где y – атомный вес катионов внедрения.

Для определенности, отношение $x = A/K$ можно выбрать такое же, как и у пирротинов, т.е. $1 < x < 1,2$. Заметим, что для пирротинов A – это сера, а K – железо. Очевидно, что в общем случае A и K могут быть другие элементы и другое их соотношение в минерале.

На основе XRS анализа химического состава природных минералов следует, что атомы внедрения занимают обычно не все вакантные позиции, а только определенную их часть. Тогда для расчета концентрации атомов внедрения необходимо знать массовый процент внедренных элементов, определяемый для минералов обычно методами рентгеноспектрального анализа.

В этом случае концентрацию примесных атомов можно рассчитать по формуле:

$$\beta = \alpha_{\text{табл}} [(1 - 1/x)/\varphi(x)]. \quad (2)$$

Из представленной схемы расчета точечных дефектов следует, что любое нестехиометрическое соединение может быть записано в виде химической формулы:

$$K_{\gamma} B_{\beta} A, \quad (3)$$

где A и K соответственно анионы и катионы основной кристаллической матрицы, а B – катионы внедрения в вакантные позиции этой матрицы, $\gamma = 1/x$. Число вакантных позиций, нормированных на один узел кристаллической структуры, легко определить из уравнения:

$$v = 1 - \gamma - \beta. \quad (4),$$

Поскольку $\gamma = 1/x$, где x есть соотношение A/K , то на основе формулы (4) можно формулы (1), (2) представить как функции от концентрации вакансий v , т.о. возможно в данном случае представление функциональных зависимостей от концентрации катионных вакансий в структуре. Атомы основной матрицы (железа и сера)

выбраны для примера. В общем случае, атомы кристаллической матрицы могут быть хром и никель, никель и селен, сера и хром и т.д.

Атомы включения (Co, Ni, Cu и Au) занимают, как правило, вакантные катионные позиции. Очевидно, что в пирротине катионные позиции предпочтительно занимают те атомы, ионы которых имеют размеры близкие к радиусам ионов двухвалентного железа ($\text{Fe}^{2+} - 0,82 \text{ \AA}$). Примером могут служить никель и кобальт, ионные радиусы которых имеют значение: $\text{Co}^{2+} - 0,72 \text{ \AA}$; $\text{Ni}^{2+} - 0,69 \text{ \AA}$. Для катионных вакансий ионный радиус равен, очевидно, нулю, а для золота (Au^{2+}) – $1,26 \text{ \AA}$. Это два крайних случая максимального локального искажения кристаллической структуры при их наличии в ней, поэтому представляет интерес рассмотреть закономерности при замещении вакантных позиций ионами кобальта и никеля в структурах, содержащих золота и при его отсутствии. На рис. 1, 2 графически представлены результаты расчетов примесных атомов кобальта и никеля соответственно в структуре пирротина месторождений «Панимба» и «Благодатное».

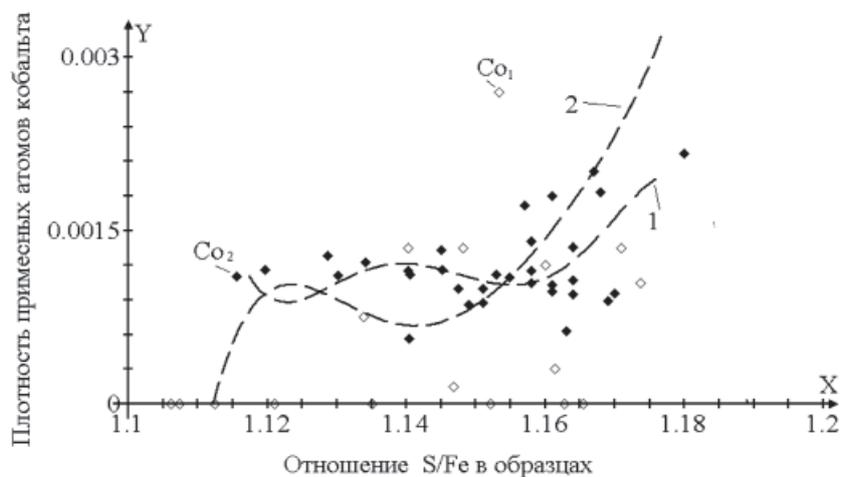


Рис. 1. Зависимость плотности кобальта от соотношения серы и железа в структурах пирротина двух различных месторождений. Кривая 1 – пирротина месторождения «Благодатное», кривая 2 – пирротина месторождения «Панимба»

Аналитически эти зависимости в указанных интервалах можно представить в виде формул:

$$2510,7x^9 - 8109,1x^8 + 6096,6x^7 - 723,3x^6 + 10962,2x^5 - 17197,4x^4 + 8458,7x^3 - 13210,1x^2 + 19035,9x - 7826,4$$

для кривой 1 при стандартном отклонение $\delta_n = 0,01$;

$$-16439,1x^7 + 66873,4x^6 - 80206,7x^5 + 9342,2x^4 - 9930,7x^3 + 119910,6x^2 - 132681,7x + 43136,6$$

для кривой 2 при стандартном отклонение $\delta_n = 0,003$.

Таким образом, даже детальное теоретическое описание кривых 1 и 2 принципиальных отличий в поведении плотности примеси

кобальта не удалось обнаружить. Заметим, что ионный радиус кобальта имеет наилучшее совпадение с ионами материнской матрицы.

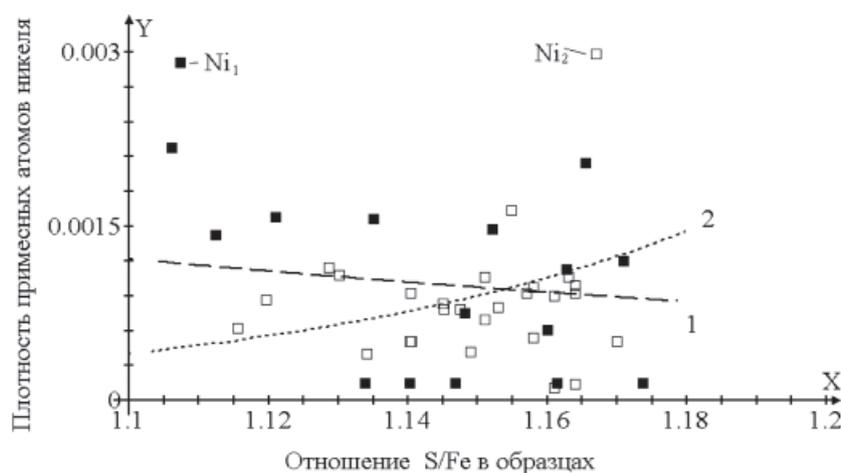


Рис. 2. Зависимость плотности никеля от соотношения серы и железа в структурах пирротина двух различных месторождений. Кривая 1 – пирротины месторождения «Благодатное», кривая 2 – пирротины месторождения «Панимба»

Аналитическое сравнение функциональных зависимостей в указанных интервалах в виде полиномиальных функций: $0,1671262 \cdot 0,0113992^x$ для кривой 1 при стандартном отклонении $\delta_n = 0,0016181$; $R^2 = 0,0062$ показывает спад плотно-

сти никеля при увеличении отношения S/Fe в образцах, а для кривой 2 – $(8,1011016 \cdot 10^{-12}) \cdot (9,9003519 \cdot 10^6)^x$ при стандартном отклонении $\delta_n = 0,00114$; $R^2 = 0,08$ показывает рост плотности никеля при увеличении отношения S/Fe в образцах.

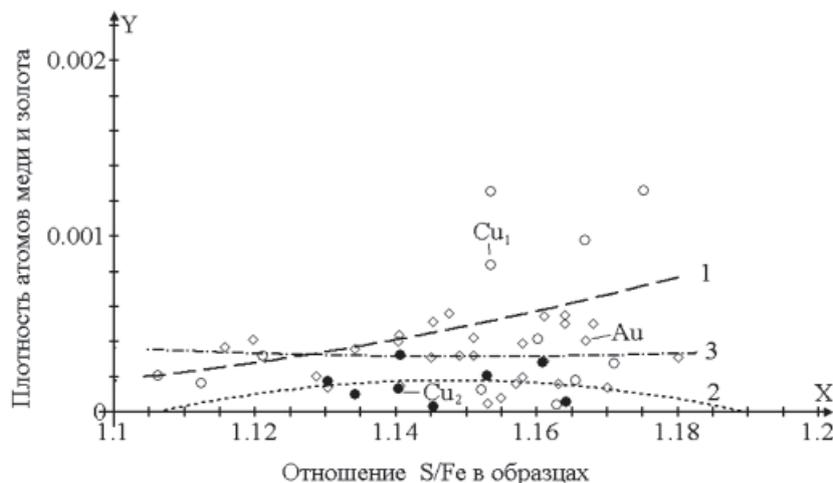


Рис. 3. Зависимость плотности меди от соотношения серы и железа в структурах пирротина двух различных месторождений. Кривая 1 – пирротины месторождения «Благодатное», кривая 2 – пирротины месторождения «Панимба». кривая 3 – плотность ионов золота в структуре пирротина месторождения «Панимба»

Аналитически эти зависимости в указанных интервалах можно представить в виде формул:

$0,039x^2 - 0,082x + 0,043$ для кривой 1 – показывает рост плотности меди при увеличении отношения S/Fe в образцах при

стандартном отклонении $\delta_n = 0,000416$; $R^2 = 0,1467$:

$-0,1026x^2 + 0,235x - 0,135$ – кривая 2, она показывает спад плотности меди при увеличении отношения S/Fe в образцах при стандартном отклонении $\delta_n = 0,000103$; $R^2 = 0,0129$:

кривая 3: $0,0198x^2 - 0,0456x + 0,0265$ показывает зависимость плотности золота при увеличении отношения S/Fe в образцах при стандартном отклонение $\delta_n = 0,000158$; $R^2 = 0,00146$.

На рис. 4 (кривая 1) представлена экспериментально полученная зависимость

$$I/I_0 = \frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\alpha + n_\beta} = \sqrt{\frac{58,2}{10,13^2} + \frac{26,566}{n \cdot 10,13^2} - \frac{3,7}{(n \cdot 10,13)^2}}$$

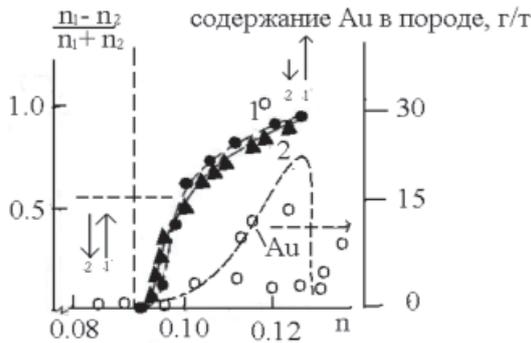


Рис. 4. Зависимость концентрации катионных вакансий от степени их упорядочения и содержания золота в породе

Здесь сопоставлены плотность вакансий в пирротине и их упорядочение в структуре с содержанием золота в породе – в графическом представлении доказана корреляция между этими процессами. Более подробно этот факт изложен в работе [7] и обсуждался на конференции прикладной минералогии ICAM (Норвегия).

Если при формировании пирротина вакантную катионную позицию занимает атом, размеры которого значительно превышают

I/I_0 для сульфидов железа с различной концентрацией вакансий в структуре [2]. Эта кривая может описываться с хорошей точностью аналитической формулой, выведенной в работе [2] на основе квантовых представлений взаимодействия вакансий:

размеры иона железа, то, очевидно, кристаллическая решетка в этом месте будет сильно деформироваться. Система, стремясь минимизировать потенциал Гиббса и занять состояние с минимумом свободной энергии, будет стремиться вытолкнуть из структуры такие атомы (например, золота). В кристаллической структуре пирротина при этом возрастает концентрация катионных вакансий.

Рост концентрации этих атомов в кристаллической структуре должен сопровождаться возрастанием числа вакантных позиций. Эта зависимость и наблюдается на практике [8–9]. Таким образом, рост числа вакансий сопровождается ростом числа суммарных точечных дефектов. Ясно, что чем больше атомов тяжелых металлов, в нашем примере, золота, вытолкнуто кристаллической структурой, тем больше катионных вакансий будет содержать пирротин и тем меньше концентрация золота в пирротине. Из данной модели следует предположить, что если в золотоносной породе пирротин содержит относительно большую концентрацию вакантных катионных позиций, то и атомов золота в кристаллической структуре пирротина должно быть меньше.

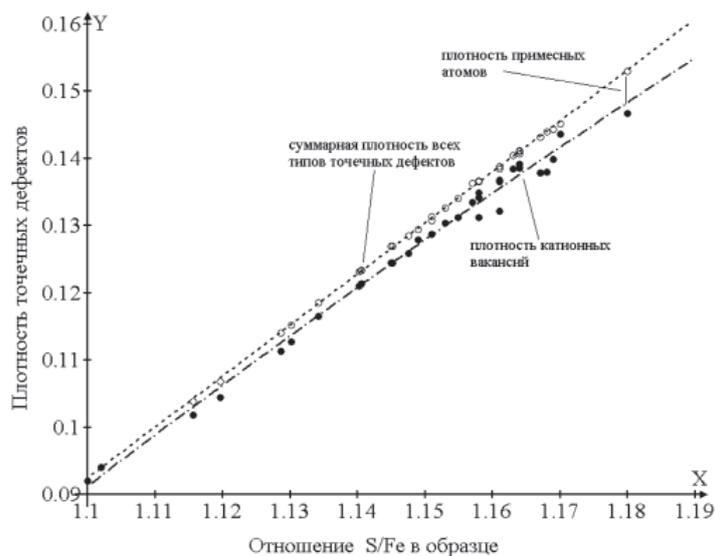


Рис. 5. Зависимость концентрации точечных дефектов и концентрации катионных вакансий от соотношения серы и железа в пирротине

На рис. 5 представлены зависимости концентрации всех точечных дефектов и концентрации катионных вакансий от соотношения S/Fe в пирротине. Концентрацию внедренных атомов для пирротина определенного состава можно определить в виде разности значений функций, представленных кривыми 1 и 2 на рис. 5 при фиксированном значении x . Следует отметить, что концентрация суммарных дефектов носит практически линейный характер, а зависимость концентрации катионных вакансий не линейна. Из характера кривых рис. 5 можно заключить, что концентрация катионных вакансий имеет насыщение, т.е. существует некоторое критическое значение концентрации катионных вакансий n_k , после которого (т.е. если $n > n_k$) реализуется фазовый переход (например, в пирит). Отметим, что возможны метастабильные состояния кристаллической структуры пирротина с перенасыщенной концентрацией вакансий, когда $n = n_k + \Delta n$. Для того, чтобы исключить влияние атомов внедрения в кристаллическую структуру, были синтезированы пирротины в интервале соотношений S/Fe образцах. Гомогенные образцы получались до соотношения S/Fe, равное 1,18. Следовательно, в данном случае $n = 0,153$. После тридцатилетней выдержки образцов в лабораторных условиях повторный XRS и XRD анализ показал, что максимальное соотношение серы и железа в гомогенных образцах не превышает 1,14. Если предположить, что выдержанные образцы перешли в стабильное состояние, то значение $n_k = 0,125$, а $\Delta n = 0,028$. Расчет катионных вакансий произведен по методике. При сравнении критической концентрации катионных вакансий в кристаллической структуре пирротинов, содержащих атомы внедрения ($n_k = 0,1467$), можно заключить, что атомы внедрения стабилизируют критическую концентрацию вакансий нестабильных пирротинов.

Все же заметим, что критическая концентрация вакансий нестабильных пирротинов превышает критическое значение концентрации катионных вакансий в структуре природных пирротинов, содержащих атомы внедрения. Отметим, что гомогенными природные пирротины остаются до соотношения S/Fe, равного 1,18. Линейный характер точечных дефектов можно объяснить тем, что, например, атомы никеля или кобальта замещают атомы материнской матрицы (т.е. железа), хотя, возможно, и в этом случае существует какая-то критическая концентрация внедренных атомов. Можно предположить, что критическая концентрация атомов внедрения существенно превышает

n_k , этим и объясняется различный характер поведения данных функций (рис. 5).

Анализ синтетических пирротинов позволяет заключить, что существует определенная начальная концентрация (n_0) катионных вакансий. Образцы в интервале составов FeS – FeS_{1,03} не были гомогенными, а состояли из двух фаз FeS и FeS_{1,03}. Следовательно, начальная концентрация катионных вакансий равна $n_0 = 0,029$. Меньше этого значения концентрация катионных вакансий невозможна как у синтетических, так и у природных пирротинов. Тем не менее, остается не ясным влияние на это значение атомов внедрения различной природы. Синтетические пирротины в интервале составов FeS_{1,03}–FeS_{1,18} были практически гомогенными, т.е. концентрация вакансий в структуре этих образцов изменялась достаточно плавно. Возможно, что и для концентрации атомов внедрения существует аналогичный параметр n_0 . Таким образом, концентрация внедренных атомов может иметь некоторое предельное значение, меньше которого в структуре пирротинов не существуют внедренные атомы. Можно предположить, что эта величина зависит от рода атомов внедрения, от концентрации катионных вакансий и от соотношения серы и железа в образцах. Например, как следует из рис. 1–3, атомов внедрения нет при соотношении S/Fe менее 1,115. Концентрация катионных вакансий для этого образца равна 0,1018, это значение и будет определять в данном случае параметр n_0 для пирротинов. Такая концентрация вакансий соответствует синтетическому пирротину состава FeS_{1,113}, а природный пирротин с такой же концентрацией катионных вакансий имеет состав FeS_{1,115}. Ясно, что природный пирротин отличается от синтетического, в данном случае, наличием в кристаллической структуре атомов внедрения. Очевидно, что все эти вопросы нуждаются в дальнейших детальных исследованиях. Предложенная методика расчета точечных дефектов является необходимым фактором для подобных работ.

Выводы

На основании теоретических вычислений и экспериментальных данных установлено:

а) если ионные радиусы примесного атома (Co) и атома материнской кристаллической матрицы (Fe) близки по значению, то с увеличением соотношения S/Fe в образцах плотность примесных атомов в структуре пирротина возрастает;

б) концентрация внедренных атомов, концентрация катионных вакансий, а так-

же суммарная концентрация всех точечных дефектов возрастают с увеличением содержания серы в пирротине, причем, если концентрация суммарных дефектов носит практически линейный характер, то зависимость концентрации катионных вакансий нелинейна;

в) с увеличением соотношения S/Fe плотность атомов золота в структуре пирротина носит практически линейный характер, хотя и демонстрирует небольшой сдвиг;

г) если ионные радиусы примесного атома (Cu) и атома материнской кристаллической матрицы (Fe) достаточно отличны по значению, то с увеличением соотношения S/Fe в образцах, плотность примесных атомов в структуре пирротина выражается достаточно сложной зависимостью;

д) предложена химическая формула для нестехиометрических минералов со структурой типа NiAs, содержащих в кристаллической структуре атомы, отличные от атомов образующей матрицы.

е) примесные атомы стабилизируют критическую концентрацию катионных вакансий пирротинов;

ж) определены аналитические функциональные зависимости для пирротина месторождения «Панимба» и «Благодатное» – спад плотности никеля при увеличении отношения S/Fe в образцах, в структуре которых нет атомов золота, а для пирротинов, содержащих в структуре ионы золота, наблюдается рост плотности никеля при увеличении отношения S/Fe в образцах;

з) сопоставлены плотность вакансий в пирротине и их упорядочение в структуре с содержанием золота в породе – в графическом представлении доказана корреляция между этими процессами.

чексом представлении доказана корреляция между этими процессами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Франк-Каменецкая О.В. Рождественская И.В. Атомарные дефекты и кристаллическая структура минералов: монография. – М.: Космосинформ, 2001. – 239 с.
2. Kuzmin E.V., Onufrienok V.V. Magnetization of nonstoichiometric compounds of pyrrhotite type with different concentrations of vacancies // Soviet Physics, Solid State. – 1983. – Vol. 25, Is. 8. – P. 1333–1339.
3. Nakazawa. H. and Morimoto. N. 1971. Phase relations and superstructures of pyrrhotite. Fel-xS // Mat. Res. Bull. – Vol. 6. – P. 345–358.
4. Onufriyenok V.V.; Sazonov A.M. Analysis of point defects in minerals from gold ores; pyrrhotite from the Blagodatnyy Mine as an example / Conference dedicated to the 80th anniversary of the Kola Science Center, Russian Academy of Sciences; Gold in the Kola Peninsula and neighboring regions // edited by Y.L. Voytekhovskiy. Apatity, Russian Federation. – 2010. – Sep. 26-29. – P. 117–121
5. Onufrienok V. V., Sazonov A M The method of calculating defect densities / Book of Abstracts of the 20th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting. – Baska. Croatia, 2011. – P. 60.
6. Onufriyenok V.V.; Sazonov A.M. Point defects in pyrrhotite from the Panimba/ Russian conference; Unique geological localities in the of Kola Peninsula. // edited by Y.L. Voytekhovskiy. Apatity, Russian Federation. – 2011. – June 27–29. – P. 51–57.
6. Onufrienok V.V., Sazonov A.M., Terehova A.V. Influence of the phase composition of pyrrhotites on gold content in rocks. Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM), Editor Maarten A.T.M. Broekmans. – 2012. – P. 487–495.
7. Sazonov A..M., Onufrienok V.V. 2011. The role of impurity atoms in forming cation vacancies in the pyrrhotite / Goldschmidt 2011 abstract volume. Publisher: Mineralogical Society, London, United Kingdom. Mineralogical Magazine. – Vol. 75 (3). – P. 1805.
8. Sazonov A.M., Onufrienok V.V., Chzhan A.V. Influence of interstitial defects on the concentration of cation vacancies / The 10th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA2010), Program and Abstracts, Busan, Korea. – 2010. – P. 318.