УДК 549.322.21

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПЛОТНОСТИ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В СТРУКТУРЕ ХАЛЬКОПИРИТА И СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛОТА В ПОРОДЕ

Онуфриенок В.В.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, e-mail: VOnufriynok@yandex.ru

Методами микрозондового анализа (ЕРМА) исследовался халькопирит месторождения «Панимба» (Красноярский край). Для контроля полученных результатов расчет плотности точечных дефектов в структуре халькопирита осуществлен двумя различными методами. Соотношение S/(Fe+Cu) в образцах определялось методом ЕРМА, которое затем уточнялось в результате расчетов на основе полученных весовых процентов элементов. Такой подход позволил установить зависимость плотность точечных дефектов от состава и определить область нестехиометричности халькопирита: 0,988 <S/(Fe+Cu)<1,015. Осуществлен сравнительный анализ содержания золота в породе и плотности точечных дефектов в структуре халькопирита. Представлена функциональная зависимость статистического роста содержания золота в породе при изменении плотности точечных дефектов в структуре минерала. Показано, что в золотоносной породе от сутствует халькопирит, в структуре которого нет дефектов.

Ключевые слова: точечные дефекты, золото, порода, кристаллическая структура, халькопирит

COMPARATIVE ANALYSIS DENSITY POINT DEFECTS IN THE STRUCTURE OF CHALCOPYRITE AND GOLD CONTENT IN A ROCK FORMATION

Onufrienok V.V.

Siberian Federal University, Krasnovarsk, e-mail: VOnufriynok@yandex.ru

By the micro-probe analysis (EPMA) was investigated chalcopyrite deposits «Panimba» (Krasnoyarsk region). To control the density of the calculation results of point defects in the structure of chalcopyrite using two different methods was done. The ratio of S/(Fe+Cu) in the samples by EPMA was determined, which is then clarified as a result of calculations on the basis of the weight percent of the elements included in this ratio. This approach allowed us to more accurately enough to establish the dependence of the density of point defects on the composition and determine the scope of nonstoichiometry chalcopyrite: 0.988 < S/(Fe+Cu) < 1.015. The comparative analysis of the content of gold in the rock and the density of point defects in the structure of chalcopyrite. The functional dependency, which expresses the statistical increase the gold content in the rock, is determined. It is shown that there is no gold content chalcopyrite structure in which no defects are.

Keywords: point defects, gold, rock, crystal structure, chalcopyrite

Значение золота в народном хозяйстве страны и в развитии ее экономики трудно переоценить. При поиске и разведки золоторудных месторождений сопутствующие золоту минералы играют немаловажную роль. Геологическими исследованиями установлены ассоциирующие с золотом минералы. Пирит, арсенопирит, пирротин, халькопирит являются примерами минералов, сопутствующих золоту. Эти минералы имеют много общего в кристаллографическом строение, что обуславливает, при определенных условиях, их взаимную трансформацию [9]. Проблема в том, что неясно до настоящего времени, почему те или иные минералы сопутствуют золоту, а также какова их роль в формировании рудных тел. Для ответа на эти вопросы требуется детальный анализ кристаллической структуры сопутствующих золоту минералов, установления взаимосвязи между содержанием золота в породе и руде и особенностями кристаллической структуры.

Структуры минералов, сопутствующих золоту (или другому какому-то элементу), не идеальны, а содержат различного рода дефекты [8]. В структуре халькопирита также имеются точечные дефекты, искажающие структуру основной кристаллической матрицы. Их влияние на свойства минералов исследовано фрагментарно, а между тем в литературе описано влияние вакансий даже на минеральный состав образцов [1]. Интерес представляет количественное сопоставление концентраций примесных атомов с процентным содержанием золота в руде и породе.

Наличие точечных дефектов в кристаллической структуре отражается в типоморфизме минералов. Именно они, вероятно, играют ключевую роль при формировании рудных тел. Актуальность подобных исследований связана с установлением истории формирования золотоносных пластов, что непосредственно связано с поиском и прогнозированием новых золотоносных объектов. Косвенная связь концентрации золота в горных породах и рудах и физикохимическими свойствами сопутствующих золоту минералов, является объектом пристального внимания при количественном прогнозировании.

В золоторудных месторождениях, как уже отмечалось выше, золото часто связано с халькопиритом (CuFeS₂) и арсенопиритом $(FeAsS_{2})$, как пространственно, так и в виде микроскопических включений. Арсенопирит золоторудных месторождений достаточно детально уже описан в литературе [2, 9], поэтому представленная работа посвящена анализу структуры и свойств халькопирита. На минералогическом признаке проведена типизация месторождений, однако качественная и количественная корреляция содержания золота в рудах с типоморфными свойствами минералов, в том числе халькопирита, 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.

Цель исследования: а) определить минеральный состав халькопирита месторождения «Панимба»; б) вывести расчетные формулы и рассчитать плотности вакантных позиций в структуре халькопирита; в) на основе полученных численных значений плотности вакансий проанализировать условия статистической зависимости содержания золота в породе и плотности вакантных позиций в структуре халькопирита различного химического состава.

Материалы и методы исследования

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

Результаты исследования и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты микрозондового анализа природного халькопирита рудника «Михайловский» золоторудного месторождения «Панимба», а на рис. 3 графически представлены результаты расчетов плотности вакантных позиций в структуре халькопирита различного состава. Результаты микрозондового анализа, выраженные в массовых процентах, не приемлемы для анализа кристаллической структуры образцов, поскольку зависят одновременно от двух параметров – плотности исследуемых атомов и их порядковым номером в таблице Менделеева. Очевидна, поэтому, необходимость математической обработки результатов микрозондового анализа для расчета плотности исследуемых атомов в структуре халькопирита.

Для объяснения полученных результатов остановимся на анализе структуры халькопирита и его свойствах. Халькопирит является полупроводником, обладающим дальним магнитным порядком с антиферромагнитным спиновым упорядочением. Сингония у халькопирита тетрагональная, с параметрами элементарной ячейки, a = 5,25, c = 10,32 А, Z =14. В работах различных авторов параметры элементарной ячейки халькопирита из различных месторождений варьируются [4-6]. Этот факт можно объяснить влиянием на его кристаллическую структуру термодинамических параметров, поскольку условия формирования рудных тел, содержащих халькопирит, были различны для разных месторождений. [3, 7, 8, 10].

Структура халькопирита CuFeS, является сверхструктурой к типу сфалерита, в которой 2 катиона упорядоченно распределены в катионной подрешетке (рис. 1). Это упорядочение приводит к небольшому смещению анионов из позиций, отвечающих плотной упаковке. Элементарная ячейка сверхструктуры соответствует 2 ячейкам типа сфалерита, поставленным друг на друга вдоль оси *с* (рис. 2). Сфалерит ZnS является кубическим прототипом семейства политипно родственных структур, построенных по принципу структуры алмаза (рис. 2). Структура алмаза представляет собой трехмерный чрезвычайно жесткий каркас, в котором каждый атом окружен тетраэдрически 4 соседями (рис. 2 слева). Эти атомы образуют 2 взаимопроникающие г.ц.к. подрешетки, каждая из которых занята атомами своего компонента в производной структуре сфалерита (рис. 2 справа). В элементарной ячейке - 8 атомов. Напомним, что кристаллическая структура халькопирита аналогична структуре сфалерита, но в позициях цинка упорядоченно располагаются атомы меди и железа [4, 5].



Рис. 1. Структура халькопирита, содержащая (слева) и не содержащая вакантных позиций (справа)



Рис. 2. Кристаллические структуры алмаза (слева) и сфалерита (справа)

Как следует из результатов микрозондового анализа образцов, халькопирит практически всегда является нестехиометрическим (таблица). Отклонения состава природного халькопирита от стехиометрического лучше представлять химической формулой $(Fe^{+3})_{\alpha}(Cu^{+1})_{\varkappa}((S_2)^{-4})_{\beta}$, поскольку в образцах варьируется соотношение S/(Fe+Cu) даже в пределах одного участка (рудника «Михайловский»).

S/	S/	Au	n	n	Fe ⁺³		(S ₂) ⁻⁴		(Cu) ⁺¹	
(Fe+Cu)	(Fe+Cu)	порода	·10 ⁻²	·10 ⁻²	α	мас %	ß	мас %	26	мас %
экспер	$\frac{2\beta}{(\alpha+\varkappa)}$	Г/Т	1-(1/x)	$\beta - (\alpha + \varkappa)/2$	0.0015	20.17	P	24.05	1 0112	25.00
1,00	0,999	0,9	- 0,122	-0,122	0,9915	30,17	1,0002	34,95	1,0113	35,02
0,99	0,993	0,9	- 0,739	-0,737	1,0053	30,59	0,9970	34,84	1,0035	34,75
1,01	1,009	0,9	0,934	0,940	0,9892	30,10	1,0062	35,16	1,0044	34,78
1,00	0,998	0,9	- 0,155	-0,156	1,0010	30,46	1,0053	35,13	1,0128	35,07
1,01	1,006	0,9	0,600	0,607	1,0027	30,51	1,0122	35,37	1,0096	34,96
1,01	1,012	0,9	1,180	1,196	0,9912	30,16	1,0133	35,41	1,0116	35,03
1,00	0,999	0,5	- 0,121	-0,120	0,9902	30,13	0,9907	34,62	0,9937	34,41
0,99	0,988	0,5	- 1,207	-1,187	0,9935	30,23	0,9830	34,35	0,9963	34,50
0,99	0,995	0,5	- 0,524	-0,521	0,9964	30,32	0,9925	34,68	0,9989	34,59
1,01	1,007	0,5	0,657	0,655	0,9997	30,42	0,9959	34,8	0,9790	33,90
0,99	0,994	0,5	- 0,634	-0,623	0,9885	30,08	0,9833	34,36	0,9905	34,30
1,01	1,012	0,5	1,149	1,156	0,9941	30,25	1,0056	35,14	0,9940	34,42
1,01	1,008	0,5	0,827	0,831	0,9859	30,00	1,0051	35,12	1,0076	34,89
0,99	0,991	0,5	- 0,881	-0,868	0,9928	30,21	0,9862	34,46	0,9969	34,52
0,99	0,994	0,5	- 0,626	-0,622	0,9938	30,24	0,9947	34,76	1,0081	34,91
0,99	0,990	0,5	- 1,003	-0,990	1,0079	30,67	0,9876	34,51	0,9871	34,18
1,00	1,001	0,5	0,055	0,055	0,9829	29,91	0,9896	34,58	0,9952	34,46
0,99	0,993	1,4	- 0,685	-0,684	1,0010	30,46	0,9985	34,89	1,0096	34,96
1,01	1,013	1,4	1,239	1,246	0,9839	29,94	1,0059	35,15	1,0030	34,73
1,01	1,011	1,4	1,130	1,144	1,0000	30,43	1,0119	35,36	1,0009	34,66
1,01	1,012	1,4	1,216	1,224	0,9875	30,05	1,0065	35,17	1,0009	34,66
1,01	1,015	1,4	1,442	1,447	0,9892	30,10	1,0039	35,08	0,9897	34,27
1,00	0,998	1,4	- 0,217	-0,217	1,0023	30,50	1,0005	34,96	1,0030	34,73
1,01	1,007	0,1	0,731	0,735	0,9944	30,26	1,0056	35,14	1,0021	34,70
1,01	1,012	0,1	1,159	1,175	1,0040	30,55	1,0142	35,44	1,0009	34,66
1,01	1,008	0,1	0,769	0,777	1,0013	30,47	1,0096	35,28	1,0024	34,71
1,00	1,004	0,1	0,428	0,431	1,0013	30,47	1,0082	35,23	1,0064	34,85
1,01	1,008	0,1	0,786	0,797	1,0046	30,57	1,0133	35,41	1,0061	34,84
1,00	0,998	0,1	- 0,195	-0,196	1,0030	30,52	1,0045	35,1	1,0099	34,97

Результаты микрозондового анализа (ЕРМА) и результаты расчетов плотности примесных атомов (*) и вакантных позиций (n) в структуре халькопирита

Таким образом, два иона серы удобнее представлять одной формульной единицей, поэтому, в данном случае, и плотность анионных вакантных позиций – это не что иное, как плотность вакантных позиций из двух атомов серы. Этот факт необходимо учитывать при расчете плотности анионных вакантных пози-

$$(1 - \alpha) + (1 - \varkappa) - 2(1 - \beta) = 2n = 2 - \alpha - \varkappa - 2 + 2\beta = 2\beta - \alpha - \varkappa$$

после преобразований, которых легко получить представленное в табл.1 выражение для плотности вакансий в структуре халькопирита: $n = \beta - (\alpha + \varkappa)/2$.

Если в кристаллической структуре минерала стехиометрического состава число катионов равно числу анионов, т.е. $1 = \Sigma$ (катионов)/ Σ (анионов), то число ваций. В таблице представлены значения α, *κ* и β, рассчитанные на основе весовых процентов содержание железа и серы в халькопирите, полученных методом микрозондового анализа.

Плотность вакантных позиций (n) в данном случае будет определяться из соотношений:

кантных позиций можно получить из отношения: $n = 1 - \{\Sigma (катионов)/\Sigma (анионов)\}$. Таким образом, число вакантных позиций в структуре халькопирита можно также рассчитать по формуле: n = 1 - (1/x), где x = S/(Fe+Cu).

В таблице представлены для сравнения плотности вакантных позиций в структуре

халькопирита, рассчитанные по представленным выше алгоритмам. Хотя расчетные значения плотности вакансий практически совпадают, тем не менее, расчет по различным методикам более убедительно доказывает достоверность полученных результатов.

Отрицательное значение соответствует плотности анионных вакансий (в данном случае это относится к атомам серы), а положительное значение – плотности катионных вакансий (плотности вакантных позиций в узлах кристаллической решетки). Таким образом, параметры α, \varkappa и β являются линейно зависимыми, поскольку в структуре не может одновременно быть дефицит анионов и катионов. В противном случае такая структура находилась бы в метастабильном состоянии и через определенное время (время релаксации), в результате процессов рекомбинации катионных и анионных вакансий, реализовалась бы такая структура, в которой остались бы только вакансии катионов или анионов, в зависимости от того, плотность каких вакансий преобладало в структуре до процессов рекомбинации.



Рис. 3. Плотность вакантных позиций в структуре халькопирита с различным соотношением S/(Fe+Cu) в образцах

Для сравнительного анализа плотности вакансий и содержание золота в породе немаловажную роль играет отношение S/(Fe+Cu), определяемое методом EPMA. Точность представленных результатов можно существенно повысить, если рассчитать это соотношение на основе весовых процентов каждого из элементов этого соотношения. Для халькопирита этими элементами являются медь, железо и сера. Кроме этого, сравнение расчетных и экспериментальных данных также увеличит достоверность полученных результатов. Отношение S/(Fe+Cu) в предложенном варианте будет определяться отношением $2\beta/(\alpha+\varkappa)$, поскольку, как отмечалось выше, в соответствует двум атомам серы. Экспериментально полученные и рассчитанные отношения S/(Fe+Cu) также представлены в таблице. Как видно из сопоставления полученных результатов, экспериментальные результаты совпадают с округленными результатами вычислений, следовательно, для анализа плотности вакантных позиций и содержания золота в породе расчетные значения лучше подходят, поскольку выражают с большей точностью значения отношения S/(Fe+Cu) в исследуемых образцах.

Если α, и β равны единице (стехиометрический состав CuFeS2), то, как показывает расчет, железа в образце должно составлять 30,43 мас. %, меди – 34,63 мас. %, а серы – 34,94 мас. %. Только в этом случае в структуре халькопирита нет катионных или анионных вакансий. Отличие результатов микрозондового анализа образца от этих расчетных значений железа, меди и серы указывает на наличие катионных или анионных вакантных позиций в структуре халькопирита. Все это лишний раз доказывает необходимость расчета плотности атомов базисной матрицы в структуре, а не ограничиваться только результатами микрозондового анализа.

На рис. 1 слева представлен пример структура халькопирита, содержащей катионные вакантные позиции. Состав образца, представленного на этом рисунке, можно выразить в виде $Cu_{0.5}FeS_2$, поскольку половина позиций атомов меди в структуре вакантны. В принципе, аналогичным методом можно построить структуру с заранее заданной плотностью катионных или анионных вакансий. Естественно, что предложенные модели структур нуждаются в подтверждении методами рентгеноструктурного анализа на монокристаллических образцах.

Представляет интерес сопоставить плотность вакантных позиций с соотношением S/(Fe+Cu) в образцах. На рис.3 это показано в виде графика практически линейной функции, которая достаточно хорошо описывается формулой: $Y = 99.7 \cdot x - 99.7$ (стандартном отклонении $\delta_n = 4 \cdot 10^{-3}$). При этом плотность вакантных позиций в структуре, как указано на рис.3, в 10^2 меньше значений *Y*.

Из представленного на рис. 1 графика (а также, из таблицы) видно, что образцы с одинаковым значением S/(Fe+Cu) имеют одинаковую плотность вакансий в структуре. В частности, халькопирит стехиометрического состава не имеет вакансии в кристаллической структуре. Этот очевидный факт подтверждает достоверность результатов расчета в представленной модели.



Рис. 4. Содержание золота в породе в зависимости от плотности вакантных позиций в структуре халькопирита

Анализ представленных на рис. 4 расчетных результатов плотности вакантных позиций в структуре халькопирита и содержания золота в породе показывает, что содержание золота в породе имеет тенденцию к симметричному статистическому росту при возрастании плотности вакантных позиций в структуре халькопирита. Отметим, что образцы, у которых плотность вакантных позиций в структуре превышала значение $1,25 \cdot 10^{-2}$ ($n > 1,25 \cdot 10^{-2}$) в пределах рудника «Михайловский» не обнаружены. Можно предположить, что халькопириты, для которых плотность вакантных позиций $n > 1,25 \cdot 10^{-2}$, не существуют в природе в стабильном состоянии, а найденная экспериментально величина и есть предельно допустимая плотность вакантных позиций в структуре халькопирита. Таким образом, немаловажным фактором при поиске и разведке золота является наличие в породе халькопирита, в структуру которого содержатся анионные и катионные вакансии, а порода, содержащая халькопирит без вакансий в структуре, не должна содержать золота.



Рис. 5. Содержание золота в породе в зависимости от соотношения S/(Fe+Cu) в образцах

Представляет интерес сопоставить степень нестехиометричности халькопирита с содержанием золота в породе. На рис. 5 представлено содержание золота в породе в зависимости от соотношения S/(Fe+Cu) в образцах. Статистическая обработка полученных результатов, представленных на рис. 5, показал, что наилучшим образом экспериментальные точки на этом рисунке экстраполируются функциональной зависимостью: $2486.21 \cdot x^2 - 4973.29 \cdot x + 2487.59$ (стандартное отклонение б_"=0.43). Полученная функциональная экстраполяция в пределах статистической погрешности хорошо согласуется с результатами исследований плотности вакансий в структуре халькопирита и подтверждает, что в породе, содержащей халькопирит стехиометрического состава (нет вакансий в структуре) содержание золота минимально.

Можно предположить, что первоначально золото входило в структуру в виде примесных атомов, деформирующих ее, а вакантные позиции в структуре образовались в результате выхода атомов золота на поверхность кристалла, где затем осуществлялось их слияние и формирование самородного золота. Скорость описанных процессов во многом определялось термодинамическими параметрами и временем, т.е. условия формирования рудных тел были различны для разных месторождений. Именно поэтому встречаются халькопириты, содержащие золото в виде примесных атомов в кристаллической структуре. Поскольку предельная плотность вакантных позиций в структуре халькопирита установлена, то, если считать, что изначально все вакантные позиции могли занимать атомы золота, можно определить максимально возможное содержание золота в породе.

Выводы

Получены аналитические выражения для расчета плотности точечных дефектов в структуре халькопирита.

Для контроля полученных результатов расчет плотности точечных дефектов в структуре халькопирита осуществлен двумя различными методами.

Соотношение S/(Fe+Cu) в образцах, определяемое методом микрозондового анализа, уточнялось в результате осуществленных расчетов на основе полученных весовых процентов элементов, входящих в это соотношение.

Установлена зависимость плотность точечных дефектов от химического состава халькопирита и определена область нестехиометричности халькопирита месторождения "Панимба": отношение S/(Fe+Cu) в образцах изменялось в пределах от 0,988 до 1,015.

Осуществлен сравнительный анализ содержания золота в породе и плотности точечных дефектов в структуре халькопирита. Представлена функциональная зависимость, выражающая статистический рост содержания золота в породе при изменении плотности точечных дефектов в структуре минерала. Показано, что в золотоносной породе отсутствует халькопирит, в структуре которого нет дефектов.

Автор выражает благодарность заведующему кафедрой Геологии, минералогии и петрографии СФУ Сазонову А.М. за представленные результаты микрозондового анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Онуфриенок В.В. Антагонизм фаз в многокомпонентной смеси // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. М. Ф. Решетнева. Сиб-ГАУ. Красноярск. – 2013. – №1. – Т. 47. – С.162-166.

2. Онуфриенок В.В. Арсенопирит золотосодержащих руд: состав, позиции примесных атомов, распределение золота // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2013.– №3. – С. 43-48

3. Dutrizac J. E. Reactions in cubanite and chalcopyrite // The Canadian Mineralogist. -1976. - V. 14. -P.172-181.

4. Hall S. R. Crystal structures of the chalcopyrite series // The Canadian Mineralogist. -1975.-V. 13. -P. 168-172.

5. Hall S. R., Stweart J. M. The crystal structure refinement of chalcopyrite, $CuFeS_2/\!/$ Acta Crystallographica. – 1973. – V. B29. – P. 579-585.

6. Kase K. Tin-bearing chalcopyrite from the Izumo vein, Toyoha mine, Hokkaido, Japan // The Canadian Mineralogist. -1987. - V. 25. - P. 9-13.

7. Knight K. S., Marshall W. G., Zochowski S. W. The low temperature and high-pressure thermoelastic and structural properties of chalcopyrite, $CuFeS_2//$ The Canadian Mineralogist. – 2011. – V. 49. – P. 1015-1034.

8. Larocque A.C.L., Hodgson C.J., Cabri L.J., Jackman J.A. Ion-microprobe analysis of pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite from the Mobrun VMS deposit in northwestern Quebec: evidence for metamorphic remobilization of gold // The Canadian Mineralogist. – 1995. – V. 33. – P. 373-388.

9. Lynch G. Metamorphism of arsenopyrite – pyrite – sphalerite – pyrrhotite lenses. Western Cape Breton Island. Nova scoti // The Canadian Mineralogist, – 1995. – V. 33. – P.105-114.

10. Pearce C.I., Pattrick R.A.D., Vaughan D.J., Henderson C. M. B., Van der Laan G. Copper oxidation state in chalcopyrite: Mixed Cu d9 and d10 characteristics // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2006. – V. 70. – P. 4635-4624.