

УДК 549.322.21

## АРСЕНОПИРИТ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД: СОСТАВ, ПОЗИЦИИ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА

Онуфриенко В.В.

*Сибирский федеральный университет, Красноярск, e-mail: VOnufriynok@sfu-kras.ru*

На основе комплексного анализа кристаллической структуры, химического и фазового состава получено аналитическое выражение для расчета плотности примесных атомов в структуре FeAsS (арсенопирит) с различным соотношением (As + S)/Fe в образцах. Произведен расчет плотности атомов примеси в кристаллической структуре арсенопирита различного химического состава. Плотность примесных атомов рассчитывалась отдельно по атомам примеси Co, Ni, Cu и Au в кристаллической структуре арсенопирита. Установлена зависимость плотности атомов примеси от соотношения (As + S)/Fe в образцах.

**Ключевые слова:** арсенопирит, примесный атом, плотность дефектов, кристаллическая структура

## ARSENOPYRITE GOLD ORES: COMPOSITION, POSITIONS OF THE IMPURITY ATOMS, GOLD DISTRIBUTION

Onufrienok V.V.

*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: VOnufriynok@sfu-kras.ru*

Based on a comprehensive analysis of the crystal structure, chemical and phase composition of the analytical expression for calculating the density of impurity atoms in the structure of FeAsS (arsenopyrite) with different ratios of (As + S)/Fe in the samples. The calculation of the impurity density in the crystal structure of arsenopyrite with different chemical composition. The density of impurity atoms is calculated separately for the impurity atoms Co, Ni, Cu and Au in the crystal structure of arsenopyrite. The dependence of the density of impurity atoms on the ratio (As + S) / Fe in the samples.

**Keywords:** arsenopyrite, the impurity atom, the density of defects, the crystal structure

Практически все природные минералы содержат в кристаллической структуре примесные атомы различной природы. Концентрация их может достигать значительных величин. Например, в глаукоците (разновидность арсенопирита) примесных атомов кобальта может превышать 13%. Арсенопирит железа обычно содержит изоморфные примеси кобальта и никеля, а также меди, золота [5–10]. Относительно высокая концентрация примесных атомов в структуре, несомненно, влияет на свойства самих этих соединений. Однако исследование этих свойств до настоящего времени недостаточно полно для решения проблем не только научного, но даже технического уровня. Из многочисленных месторождений отметим, например, крупнейшем в Европе месторождении Болиден (Швеция), в котором арсенопирит богат золотом, причем не извлекаемым полностью при механическом обогащении, что, несмотря на высокий экономический уровень своего развития, очень важно для этой страны да и ЕЭС в целом. Поэтому актуальность исследований свойств примесных атомов в арсенопирите очевидна не только для Европы, но и для России, хотя уровень добычи золота не сопоставим, и в то же время значительно отставая от Швеции в научно-техническом обеспечении производства.

Арсенопирит обычно представляется формулой FeAsS, однако с учетом достаточно большого процента примесных ато-

мов его более правильно было бы выражать соотношением  $FeAs_{x_1}S_{x_2}$ , поскольку в образцах варьируется соотношение (As + S)/Fe даже в пределах одного месторождения. Интересно отметить, что арсенопирит становится ферромагнитным даже при незначительном нагревании [2–4]. Вполне вероятно (с точки зрения автора, так как в литературе этот факт не отмечается), что переход арсенопирита в ферромагнитное состояние может быть индуцирован и примесными атомами. Таким образом, исследование это соединение представляет несомненный интерес для ученых-минералогов.

Что касается условий его формирования, то они очень многообразны. Арсенопирит встречается в гидротермальных рудных жилах, для него характерно образование в широком интервале температур – он встречается в пегматитах и в высокотемпературных постмагматических (пневматолитовых) месторождениях, иногда в зонах контактового метаморфизма. При выветривании и окислении на земной поверхности арсенопирит переходит в скородит и другие водные арсенаты железа [5–7].

### Цель исследования:

а) проанализировать концентрацию точечные дефекты различной природы в структуре арсенопирита месторождения «Панимба»;

б) на основе алгоритма расчета примесных атомов, предложенного Онуфриенком

[1], получить расчетные формулы плотности примесных атомов для моноклинной структуры арсенопирита;

в) рассчитать по предложенным формулам плотности примесных атомов в структуре арсенопирита;

г) на основе полученных численных значений плотности различного рода примесных атомов установить тенденции их преимущественного расположения в структуре образцов с различным соотношением  $(As + S)/Fe$ .

### Материал и методы исследования

Исследовался арсенопирит из участка Михайловский месторождения «Панимба» в Енисейском крае (Красноярский край, Россия). Химический состав изучаемых пирротинов определялся рентгеноспектральным методом (XRS) на установке «Самебах-Мисго» в лаборатории микрозондового анализа СО РАН. Кристаллическая структура и фазовый состав образцов контролировались методами РФА на дифрактометре XRD-7000S фирмы Shimadzu с использованием рентгеновского излучения  $Cu(K\alpha)$ .

### Результаты исследования и их обсуждение

Для объяснения полученных результатов необходим детальный анализ структуры арсенопирита. Сингония у арсенопирита моноклинная (oP12), с параметрами элементарной ячейки  $a = 5,74 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,67 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,78 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 112,2^\circ$ ,  $Z = 4$  [2–7]. Эти параметры, по-видимому, варьируются от концентрации примесных атомов, однако автору в литературе эту информацию не удалось обнаружить.

Следует отметить, что исследования арсенопирита, несмотря на их несомненную значимость, имеют более широкое значение и не ограничиваются только этим минералом. Например, можно заметить много общих свойств у арсенопирита и марказита. Минерал  $CoTe_x$  ( $1,9 < x < 2,1$ ) также имеет структуру типа арсенопирита [8–10]. Тип таких структур принято обозначать как C18.

Типичным примером структуры типа C18, как уже отмечалось выше, является марказит, поэтому рассмотрим эту структуру более детально. В структуре марказита (пространственная группа oP6) атомы железа занимают узлы объемноцентрированной ромбической решетки, а атомы серы располагаются таким образом, что окружают атомы железа по октаэдру ( $2 \cdot 2,235 \text{ \AA}$ ;  $4 \cdot 2,255 \text{ \AA}$ ) [2]. Известно, что в структурах  $FeSb_2$ ,  $FeS_2$ ,  $FeTe_2$ ,  $CoTe_2$  отсутствует плоскость симметрии и атомы металла располагаются не точно в центрах октаэдров из анионов. Параметры элементарной ячейки марказита равны  $a = 4,445 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,425 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,388 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$  [7–9].

Структуру марказита можно получить из структуры NiAs путем удаления половины катионов в элементарной ячейке, как показано на рис. 1 (удаленные катионы обозначены кружками) [2]. Удаленные катионы, для удобства описания, в дальнейшем будем называть «псевдовакансиями». Структуру типа NiAs имеет, например, пирротин [1, 4].

Простейшая ячейка обнаруживается у пирротинов промежуточного состава в интервале  $FeS_{1,06} - FeS_{1,11}$ , причем параметры ее меняются от  $a_0 = 3,498 \text{ \AA}$  и  $c_0 = 5,760 \text{ \AA}$  у состава  $FeS_{1,06}$  до  $a = 3,441 \text{ \AA}$  и  $c = 5,720 \text{ \AA}$  у состава  $FeS_{1,11}$ . Таким образом, с возрастанием вакантных позиций железа в структуре уменьшаются расстояния между ионами железа в элементарной ячейке [1, 3, 4]. При возникновении катионных вакансий часть ионов железа переходят в трехвалентное состояние. В элетронейтральной системе, кристаллическая матрица которой состоит из двухвалентных ионов, возникновение ионов трехвалентного железа неизбежно индуцирует отрицательный заряд в вакантных позициях для суммарной электронейтральности системы [1, 6].

Структура арсенопирита представляет собой триклинно искаженную форму структуры марказита – атомы As и серы (S) занимают в ней (упорядоченным образом) позиции атомов серы (S) в марказите. Цепочка октаэдров из атомов серы S и As, окружающих атомы железа Fe и имеющих общие ребра (попеременно S–S и As–As), проходят через всю структуру в направлении [101]. В этом направлении атомы железа Fe попарно смещены навстречу друг другу, так что расстояния Fe–Fe через ребра S–S равны  $2,79 \text{ \AA}$ , а через ребра As–As –  $3,53 \text{ \AA}$  [3, 4].

Кристаллическая структура арсенопирита  $FeAsS$ , так же как и структура марказита  $FeS_2$ , построена на основе двухслойной плотнейшей упаковки с тем лишь отличием, что ее образуют не один атом серы, как в марказите, а два сорта атомов – As и S. Взяв в качестве исходной ячейку, составленную из четырех элементарных ячеек марказита, и заменив в ней половину атомов S на атомы As, увидим, что из всего голоэдрического набора элементов симметрии ромбической пространственной группы марказита в структуре арсенопирита сохраняется лишь ее моноклинная подгруппа. И хотя все атомы (Fe, As и S) оказываются в общих положениях, их координаты сопоставимы с координатами атомов более высокосимметричной структуры марказита [3, 4]. Из изложенного выше следует, что многие результаты исследований свойств арсенопирита можно применить и к марка-

зиту и наоборот. Таким образом, можно считать, что в структуре арсенопирита также как в структуре марказита существуют «псевдовакансии». Их наличием и объясняется высокая концентрация примесных атомов – они занимают положения «псевдовакансий», точно также как в структуре пирротина примесные атомы занимают вакантные катионные позиции. Остановимся более детально на понятии «псевдовакансия». Если одну структуру можно получить из другой путем систематического удаления атомов из определенных позиций, то формально структура, полученная таким образом, не содержит вакансий. Узлы кристаллической структуры, из которых удалены катионы, и будем называть «псевдовакансиями».

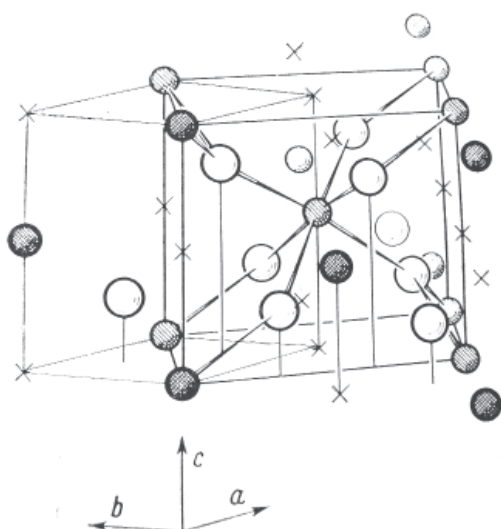


Рис. 1. Соотношение между структурами марказита (FeS<sub>2</sub>) и никелина (NiAs)

Крестиками обозначены атомы, которые нужно удалить из структуры никелина, чтобы получить структуру марказита, после подгонки атомных позиций.

Из анализа проекции структуры марказита вдоль [010] (рис. 1) видно, что ее

$$\varphi(x_1, x_2) = (5x_1x_2 - 2x_2 - 2x_1)y10^2 / \{(M_1 + M_2)x_1x_2 + 2M_x(x_1 + x_2) + (5 - x_1 - x_2)y\},$$

где  $y$  – атомный вес катионов внедрения,  $x_1 = A_1/K$ ,  $x_2 = A_2/K$  ( $\alpha$  – весовой процент примеси).

Из представленной схемы расчета плотности примесных атомов следует, что соединение типа арсенопирита может быть записано в виде формулы:  $KA_1A_2$ , где  $A_1$ ,  $A_2$  – анионы, а  $K$  – катионы основной кристаллической матрицы. Для арсенопирита  $A_1$  – это сера,  $A_2$  – арсениум, а  $K$  – железо. В общем случае  $A_1$ ,  $A_2$  и  $K$  могут быть дру-

можно получить из структуры типа никелина (NiAs) путем упорядоченного удаления половины атомов из позиций, занятых в арсениде никеля атомами никеля ( $z = 0$  и  $z = 1/2$ ), и последующей релаксации положений оставшихся атомов [2].

Структуры марказита и арсенопирита имеют принципиальное сходство, то вышеописанное относится и к арсенопириту. Однако тот факт, что половина атомов S замещена в арсенопирите атомами As приводит к тому, что «псевдовакансии» в арсенопирите электронейтральны, поскольку атомы As трехвалентны и все электроны, индуцированные ионами трехвалентного железа, забираются для ковалентных связей.

Расчет плотности примесных атомов в структуре арсенопирита определялся на основе алгоритма, предложенного в работе [1]. Формулы, полученные Онуфриенком для структур типа NiAs, прошли апробацию на конференциях международного уровня и применялись для описания свойств пирротина месторождений «Панимба» и «Благодатное» (Красноярский край) с различным процентным содержанием примесных атомов в кристаллической структуре. Однако для арсенопирита, обладающего другой кристаллической структурой, формулы, представленные в этих работах, не подходят, поэтому внесены в них соответствующие изменения и получена формула для расчета плотности примесных атомов в структуре типа арсенопирита. В общем случае для минерала, обладающего структурой типа арсенопирита (марказита) и содержащего катионы с атомным весом  $M_x$  и анионы с атомным весом  $M_1$  и  $M_2$ , плотность примесных атомов в структуре можно рассчитать по формуле:

$$\beta = \alpha \cdot (2,5 - 1/x_1 - 1/x_2) / \varphi(x_1, x_2).$$

Знаменатель представленной формулы можно представить в виде:

гими элементами, а их соотношение может быть иное.

Результаты расчета плотности примесных атомов в структуре арсенопирита представлены в таблице и на рис. 2, на котором графически доказана тенденция роста плотности примесных атомов при увеличении соотношения (S + As)/Fe в образцах.

Точность результатов рентгеноспектрального анализа составляет  $\sim 10^{-3}$ , точность теоретических вычислений  $\sim 10^{-4}$ .

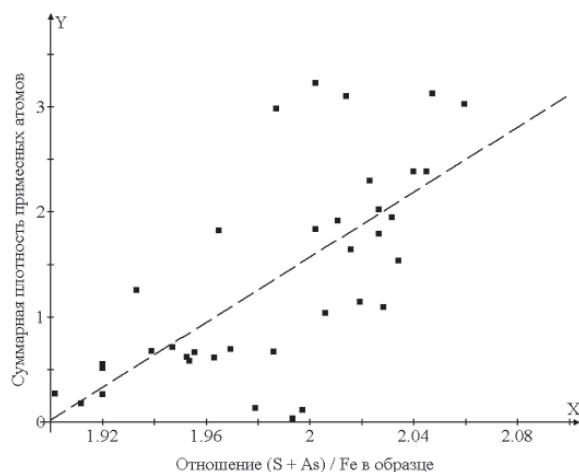


Рис. 2. Тенденция изменения плотности примесных атомов различной природы в структуре арсенипирита различного состава

Результаты микрозондового анализа (XRS)- $\alpha$  и результаты расчетов плотности примесных атомов в структуре арсенипирита –  $\beta$

(S + As)/Fe	Co		Ni		Cu		Au			Сумма примесей	
	$\beta \cdot 10^{-2}$	$\alpha$ mas %	$\beta \cdot 10^{-2}$	$\alpha$ mas %	$\beta \cdot 10^{-3}$	$\alpha$ mas %	$\alpha$ mas %	$\beta \cdot 10^{-3}$	г/т	$\alpha$ mas %	$\beta \cdot 10^{-2}$
1,9627	0,547	0,166	0,069	0,021	—	—	0,002	0,026	0,1	0,189	0,620
1,9467	0,613	0,186	—	—	0,216	0,007	0,061	0,792	0,1	0,282	0,715
1,9328	0,996	0,302	0,251	0,076	—	—	0,011	0,142	0,1	0,411	1,260
1,9387	0,597	0,181	0,009	0,003	0,124	0,004	0,048	0,620	0,1	0,237	0,681
1,9198	0,504	0,153	0,013	0,004	—	—	0,002	0,025	0,1	0,183	0,520
1,9690	0,621	0,188	0,019	0,006	—	—	0,045	0,592	0,1	0,253	0,700
1,9552	0,578	0,175	0,039	0,012	0,433	0,014	0,007	0,091	0,1	0,226	0,670
1,9866	2,746	0,832	0,053	0,016	1,795	0,058	0,008	0,105	0,5	0,932	2,990
1,9646	1,716	0,520	—	—	0,588	0,019	0,040	0,521	0,5	0,585	1,830
2,0020	1,694	0,513	1,444	0,436	0,527	0,017	0,027	0,361	0,5	1,041	3,230
2,0139	1,714	0,519	1,391	0,42	—	—	—	—	0,5	1,021	3,110
2,0106	0,832	0,252	1,086	0,328	—	—	—	—	0,5	0,604	1,920
2,0157	0,954	0,289	0,692	0,209	—	—	—	—	0,5	0,552	1,650
2,0340	1,490	0,451	—	—	0,403	0,013	0,010	0,136	0,1 (1,0)	0,478	1,540
1,9970	0,112	0,034	—	—	0,062	0,002	0,002	0,026	0,1 (1,0)	0,096	0,121
1,9787	0,135	0,041	—	—	—	—	—	—	0,1 (1,0)	0,175	0,135
1,9115	0,128	0,039	—	—	0,278	0,009	0,020	0,253	0,1 (1,0)	0,117	0,182
1,9929	0,013	0,004	—	—	—	—	0,020	0,266	0,1 (1,0)	0,106	0,039
2,0057	0,987	0,299	0,0166	0,005	—	—	0,028	0,375	0,2	0,341	1,040
2,0281	0,905	0,274	—	—	1,830	0,059	0,012	0,163	0,2	0,345	1,100
2,0396	2,108	0,638	0,0961	0,029	0,497	0,016	0,100	1,364	0,7	0,800	2,390
2,0313	1,867	0,565	—	—	0,341	0,011	0,037	0,503	0,7	0,634	1,950
2,0190	0,984	0,298	0,039	0,012	0,682	0,022	0,044	0,594	0,7	0,427	1,150
2,0228	2,161	0,654	0,023	0,007	0,155	0,005	0,072	0,974	0,7	0,774	2,300
1,9198	0,531	0,161	0,026	0,008	—	—	—	—	1,2	0,206	0,558
1,9016	0,197	0,060	—	—	0,525	0,017	0,017	0,215	1,2	0,113	0,272
1,9198	0,184	0,056	—	—	—	—	0,066	0,842	1,2	0,148	0,269
1,9523	0,603	0,183	0,019	0,006	—	—	—	—	1,2	0,19	0,624
1,9532	0,564	0,171	0,066	0,002	—	—	0,013	0,169	1,2	0,186	0,588
2,0592	2,740	0,829	0,043	0,013	0,994	0,032	0,104	1,427	0,9	1,016	3,030
2,0447	2,058	0,623	0,175	0,053	0,838	0,027	0,05	0,678	0,9	0,781	2,390
2,0264	1,586	0,48	0,116	0,035	0,589	0,019	0,03	0,407	3,5	0,59	1,800
2,0469	2,835	0,858	0,225	0,068	—	—	0,051	0,699	3,5	0,997	3,130
2,0263	1,658	0,502	0,162	0,049	0,931	0,03	0,088	1,194	3,5	0,674	2,030
2,0021	1,678	0,508	0,129	0,039	—	—	0,021	0,281	3,5	0,568	1,840

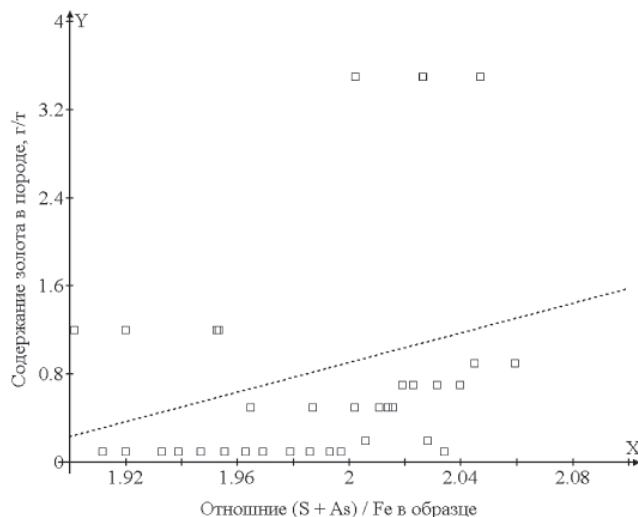


Рис. 3. Тенденция изменения содержания золота в породе при изменении химического состава арсенопирита в ней

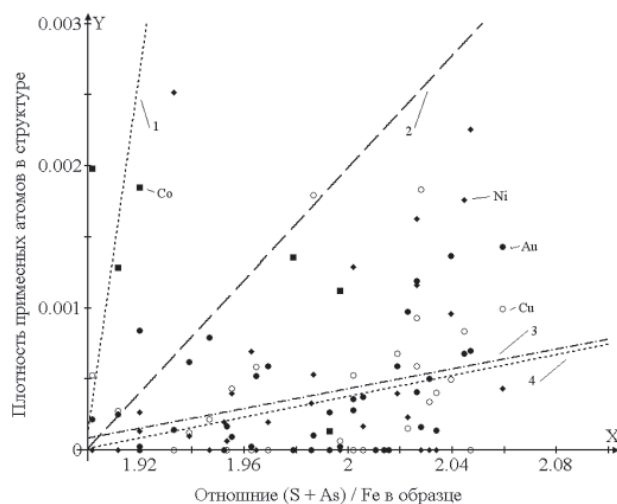


Рис. 4. Тенденция изменения плотности атомов золота в структуре арсенопирита при изменении его состава

Исследования содержания золота в породе выявили закономерность его увеличения при увеличении соотношения  $(S + As)/Fe$  в образцах. Поскольку это соотношение связано с плотностью «псевдовакансий», можно заключить: если арсенопирит в породе содержит более высокую плотность «псевдовакансий», то и содержание золота в породе возрастает. Подобное явление уже отмечалось для пирротина месторождения «Благодатное» с тем лишь отличием, что в пирротине анализировалась плотность катионных вакансий. Таким образом, свойства «псевдовакансий» во многом сходны со свойствами катионных вакансий.

Интерес представляет особенности поведение плотности примесных атомов различной природы в структуре арсенопирита

различного состава. Эти особенности представлены на рис. 4. Из рис. 4 видно, что атомы благородных металлов – Cu и Au, практически идентично внедряются в структуру арсенопирита – отличия минимальны, в то время как атомы кобальта и никеля занимают позиции «псевдовакансий» достаточно эффективно при увеличении их плотности в структуре. Предпочтение нужно отдать, конечно, кобальту, ионный радиус которого максимально приближен к железу.

#### Выводы

Получено аналитическое выражение для расчета плотности примесных атомов в структуре арсенопирита.

Сделан расчет плотности примесных атомов в кристаллической структуре при-

родного арсенопирита различного химического состава и сопоставлен с содержанием золота в образцах. Концентрация точечных дефектов рассчитывалась отдельно по примесным атомам – Co, Ni, Cu, Au.

Установлена зависимость плотности примесных атомов в кристаллической структуре от содержания золота в породе. Максимальное содержание золота соответствует арсенопиритам, в которых имеют максимально соотношение  $(S + As)/Fe$ .

Предложена химическая формула для состава минералов со структурой типа арсенопирита, содержащих в кристаллической структуре атомы, отличные от атомов образующей матрицы.

#### Список литературы

1. Онуфриенко В.В. Кристаллохимические превращения в минералах, индуцируемые катионными вакансиями (на примере пирротина): монография. – М.: Издательский дом «Экономическая газета», 2012. – 200 с.
2. Fleet M. E. The pyrrhotite – marcasite transformation // *Canadian Mineralogist*. – 1978. – Vol. 16. – P. 31–35.
3. Kretschmar U, and Scott S.D. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application // *Canadian Mineralogist*. – 1976. – Vol. 14. – P. 364–386.
4. Lynch G, Mengel F. Metamorphism of arsenopyrite-pyrite-sphalerite-pyrrhotite lenses, western Cape Breton Island, Nova Scotia // *The Canadian Mineralogist*. – 1995. – Vol. 33. – P. 105–114.
5. Morimoto N, and Clark L.A. Arsenopyrite crystal-chemical relations // *American Mineralogist*. – 1961. – Vol. 46 – P. 1448–1469.
6. Nickel E.H. Structural stability of minerals with the pyrite, marcasite, arsenopyrite and löllingite structures // *Canadian Mineralogist*. – 1968. – Vol. 9. – P. 311–321.
7. Richardson S., Vaughan D.J. Arsenopyrite: a spectroscopic investigation of altered surfaces. // *Mineralogical Magazine*. – 1989. – Vol. 53. – P. 223–229.
8. Schaufuss A.G., Nesbitt H.W., Scaini M.J., Hoechst H, Bancroft M.G., and Szargan R – Reactivity of surface sites on fractured arsenopyrite (FeAsS) toward oxygen // *American Mineralogist*. – 2000. – Vol. 85. – P. 1754–1766.
9. Tossell J.A., Vaughan D.J., and Burdett J.K. Pyrite, marcasite, and arsenopyrite type minerals: crystal chemical and structural principles // *Physics & Chemistry of Minerals*. – 1981. – Vol. 7. – P. 177–184.
10. Yang H., and Downs R.T. Crystal structure of glaucodot (Co, Fe) AsS, and its relationships to marcasite and arsenopyrite // *American Mineralogist*. – 2008. – Vol. 93. – P. 1183–1186.