

УДК 549.324.62:543.429.3:553.41

**ТИПОМОРФИЗМ АРСЕНОПИРИТА ЗОЛОТОРУДНЫХ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЛАГОДАТНОЕ И ОЛИМПИАДА (ЕНИСЕЙСКИЙ КРЯЖ)**

**А.М. Сазонов<sup>1</sup>, С.Д. Кирик<sup>1</sup>, С.А. Сильянов<sup>1</sup>, О.А. Баюков<sup>2</sup>, П.А. Тишин<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Сибирский федеральный университет, г. Красноярск*

<sup>2</sup>*Институт физики имени Л.В. Киренского, СО РАН, г. Красноярск*

<sup>3</sup>*Томский национально-исследовательский государственный университет, г. Томск*

**TYPOMORPHISM OF ARSENOPYRITE FROM THE BLAGODATNOE  
AND OLIMPIADA GOLD DEPOSITS (YENISEI RIDGE)**

**A.M. Sazonov<sup>1</sup>, S.D. Kirik<sup>1</sup>, S.A. Silyanov<sup>1</sup>, O.A. Bayukov<sup>2</sup>, P.A. Tishin<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Siberian Federal University, Krasnoyarsk*

<sup>2</sup>*L.V. Kirensky Institute of Physics, Siberian Academy of Sciences, Krasnoyarsk*

<sup>3</sup>*Tomsk National Research State University, Tomsk*

Присутствие арсенопирита является показателем золотоносности гидротермальной минерализации в месторождениях Олимпиада и Благодатное, где производится около 40 т золота ежегодно. Парагенетические ассоциации арсенопирита, морфология зёрен, кристаллическая структура и химический состав характеризуются значительной неоднородностью в пределах одного зерна, соседних зёрен, разновозрастных генераций, в различных участках рудных тел и в месторождениях. Кристаллизация минерала осуществлялась в интервале температур < 300–542.5 °С при изменчивой активности серы в растворах ( $\log \alpha_{S_2} = -5.7 \dots -14.6$ ) как в различных пробах, так и зёрнах, принадлежащих одной выборке. Повышенные концентрации золота и других благородных металлов отмечены в арсенопиритах с избытком серы и мышьяка.

Илл. 9. Табл. 6. Библ. 24.

*Ключевые слова:* месторождения золота Олимпиада и Благодатное, типоморфизм арсенопирита, кристаллическая структура, неоднородность состава, концентрации золота, температура, активность серы.

Arsenopyrite is an indicator of gold potential of hydrothermal mineralization of the Olimpiada and Blagodatnoe deposits, which produces of ~40 t of gold annually. The paragenetic assemblages of arsenopyrite, its morphology, crystal structure and chemical composition are significantly heterogeneous within individual grains, neighbor grains, different generations, and different areas of ore bodies and deposits. The mineral was crystallized at temperatures of <300–542 °C under variable S activity of the fluids ( $\log \alpha_{S_2} = -5.7 \dots -14.6$ ). The increased contents of gold and other precious metals are determined in arsenopyrite with S and As excess.

Figures 9. Tables 6. References 24.

*Key words:* Olimpiada and Blagodatnoe deposits, typomorphism of arsenopyrite, crystal structure, composition heterogeneity, Au content, temperature, S activity.

## Введение

Арсенопирит в существенных количествах отмечается в золоторудных жильных и прожилково-вкрапленных месторождениях. Несмотря на важность арсенопирита в формировании продуктивной золотоносной стадии рудообразования, с одной стороны, и отрицательное влияние на извлечение золота из «загрязнённых» мышьяком руд – с другой, исследования типоморфных особенностей арсенопирита Енисейских месторождений золота ограничены. Обзор литературы по структуре и составу арсенопирита рудных месторождений показал малочисленность структурных исследований, контрастирующих с большим объёмом данных о химизме минерала (Акимов, 2004; Генкин, 1998; Ковалёв и др., 2011; Мурзин и др., 2003; Полева и др., 2012; Тюкова и др., 2007). Согласно экспериментальным исследованиям (Kretschmar et al., 1976), общая формула арсенопирита может быть записана как  $(\text{Fe,Co,Ni})_1(\text{As,Sb})_{1+x}(\text{S,Se})_{1-x}$ . В соотношении As:S может наблюдаться сильная нестехиометрия, при этом (x) варьирует в интервале 0.05–0.14 (Cirpiani et al., 1998).

Первое структурное определение минерала выполнено М. Бюргером (Buerger, 1936). Детальное кристаллохимическое исследование обогащённого серой арсенопирита из Фрайберга (Германия) проведено спустя 25 лет (Morimoto et al., 1961). В работе были учтены химический состав, нестехиометрия, структурные данные и двойникование арсенопирита. Г. Фуэсс с соавторами (Fuess et al., 1987) изучили пробу обогащённого серой арсенопирита из Хакансбода (Швеция) с высоким содержанием кобальта. В.В. Мурзин с соавторами (Мурзин и др., 2003) выполнили мёссбауэровское спектроскопическое исследование проб арсенопирита из двух различных месторождений золота, и результаты указывают на сосуществование нескольких неэквивалентных позиций атомов железа в арсенопирите.

Для выяснения ситуации с наличием дополнительных позиций железа группой исследователей (Bindi et al., 2012) проведён анализ кристаллической структуры однородного арсенопирита с составом, близким к стехиометричному FeAsS из карьера Ля-Роше-Балуэ (Франция). По монокристаллу массой менее 1 мг подтверждены кристаллографические данные о структуре арсенопирита с единственной позицией для атома железа (Buerger, 1936; Morimoto et al., 1961; Fuess et al., 1987). Параллельно было выполнено ЯГР исследование на

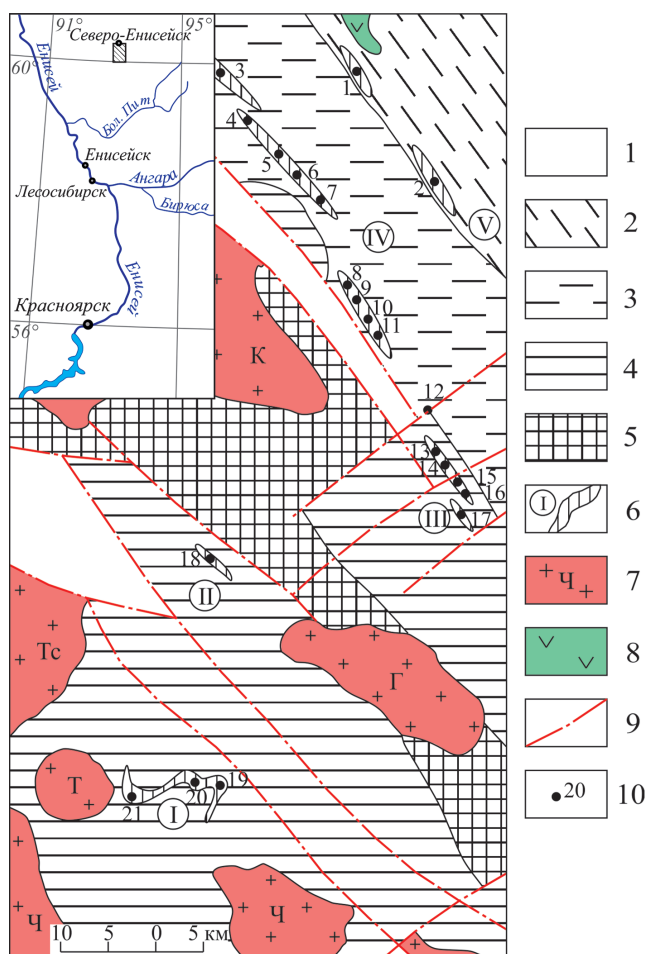
сопутствующих образцах поликристаллической пробы массой около 40 мг, которое указало на присутствие трёх неэквивалентных позиций атомов железа, как и в работе В.В. Мурзина с соавторами (Мурзин и др., 2003). По результатам сделан вывод о необходимости продолжить исследования обнаруженного противоречия. Анализируя опубликованные результаты, можно предположить, что различие размеров и составов образцов, исследованных разными методами, явилось причиной расхождения кристаллографических результатов с мёссбауэровскими данными.

Учитывая разнообразие данных по химическому составу арсенопирита, характеризующемуся значительными отклонениями от стехиометрии, и принимая в расчёт недостаточную кристаллографическую изученность нестехиометричных образцов минерала, в нашей работе предпринято параллельное рентгеноструктурное и ЯГР исследование структуры арсенопирита и его химического состава. Одной из целей было выяснение возможности гармонизации мёссбауэровских, рентгеноструктурных и рентгеноспектральных данных. В дальнейшем предполагается выяснить возможность характеристики природных образцов арсенопирита этими методами для использования в практике изучения золоторудных месторождений. Из предварительно изученных (тестовых) проб арсенопирита золоторудных месторождений Енисейского кряжа для обобщения выбраны два – Благодатное и Олимпиада, с контрастными отличиями геологического положения, состава и структурных параметров.

## Положение и ассоциации арсенопирита в рудах рассматриваемых месторождений

Исследованные образцы отобраны из руд месторождений Благодатное и Олимпиада в Северо-Енисейском районе Красноярского края, расположенных в 25 км друг от друга, геологически объединённых в Енашиминский рудный узел (рис. 1) (Сазонов и др., 2010; Полева и др., 2012). По геологическим запасам золота рудный узел является уникальным, по производству металла занимает первое место в России.

*Месторождение Благодатное.* Арсенопирит (в тексте с индексом III), совместно с пиритом и пирротинном, является главным сульфидным минералом рудных тел месторождения. По его выдер-



Sukhoi Pit Group ( $RF_3$ ); 4 – crystalline schists of the biotite zone (Sukhoi Pit Group  $RF_1$ , Korda Group; 5 – crystalline schists of epidote-amphibolite and amphibolite facies (Gorbilok and Korda formations; Penchenga Formation and Karpinsky Ridge Formation, Teya Group, PR.); 6 – ore zones of local dynamothermal metamorphism: I – Verkhnee Yenashimo, II – Blagodatninskaya, III – Perevalninskaya, IV – Aleksandro-Ageevskaya, V – Sovetskaya; 7 – granitic plutons: K – Kalami, G – Gurakhta, T – Tyrada, Ch – Chirimba, Ts – Teya; 8 – metamafic rocks, 9 – disjunctive faults; 10 – gold deposits: 1 – Sovetskoye, 2 – Ogne-Poteryayevskoye, 3 – Skalistoye, 4 – Sergievskoye, 5 – Polyarnaya Zvezda, 6 – Zayavka 14, 7 – Uspenskie Zhily, 8 – Buyan, 9 – Ishmurat, 10 – Aleksandrovo-Ageevskoye, 11 – Albanskije Zhily, 12 – Proletarka, 13 – Verzhinka, 14 – Udamny, 15 – Pervenets, 16 – Eldorado, 17 – Olginskoye, 18 – Blagodatnoe, 19–20 – Olimpiada (19 – Vostochnoe, 20 – Zapadnoe), 21 – Tyrada.

жанной распространённости в минерализованной зоне оконтуриваются рудные тела (рис. 2). Золото-сульфидные агрегаты обычно встречаются в трещинках жильного кварца вблизи зальбандов и редко в центральных частях жил, линз и прожилков. Наиболее распространены включения золота в арсенопирите и сростания с ним. Распределение вростков золота в арсенопирите хаотичное, не подчинённое каким-либо правильным геометрическим направлениям. Очень редко отмечены включения золота в раннем лёллингите. Арсенопирит отличается крупными псевдодипирамидальными уплощёнными кристаллами величиной от  $0.24 \times 0.15$  см до  $2.7 \times 0.7$  см.

Рис. 1. Схема геологического строения Северо-Енисейского рудного района (на врезке – местоположение района) (составил А.М. Сазонов).

1 – отложения грабенов (PZ); 2 – песчано-алеврито-глинистые породы зон ката- и метагенеза ( $RF_3$ ); 3 – филлиты удерейской и горбилокской свит сухопитской серии ( $RF_3$ ); 4 – кристаллические сланцы зоны биотита ( $RF_1$ , сухопитская серия, кординская свита); 5 – кристаллические сланцы эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фаций (горбилокская, кординская свиты; пенченгинская и хребта Карпинского свиты тейской серии PR.); 6 – рудоносные зоны локального динамотермального метаморфизма: I – Верхне-Енашиминская, II – Благодатнинская, III – Перевальнинская, IV – Александро-Агеевская, V – Советская; 7 – массивы гранитоидов: К – Каламинский, Г – Гурахтинский, Т – Тырадинский, Ч – Чиримбинский, Тс – Тейский; 8 – метабазиты, 9 – дизъюнктивы; 10 – месторождения золота: 1 – Советское, 2 – Огне-Потеряевское, 3 – Скалистое, 4 – Сергиевское, 5 – Полярная Звезда, 6 – Заявка 14, 7 – Успенские жилы, 8 – Буян, 9 – Ишмурат, 10 – Александро-Агеевское, 11 – Албанские жилы, 12 – Пролетарка, 13 – Вершинка, 14 – Ударный, 15 – Первенец, 16 – Эльдorado, 17 – Ольгинское, 18 – Благодатное, 19–20 – Олимпиада (19 – Восточное, 20 – Западное), 21 – Тырада.

Fig. 1. Schematic geological map of the North Yenisei ore region (inset map shows the location of the region).

1 – deposits of the Paleozoic grabens (PZ); 2 – sandy-silty-clayey rocks of cata- and metagenesis zones ( $RF_3$ ); 3 – phyllites of the Uderey and Gorbilok formations of the Sukhoi Pit Group ( $RF_3$ ); 4 – crystalline schists of the biotite zone (Sukhoi Pit Group  $RF_1$ , Korda Group; 5 – crystalline schists of epidote-amphibolite and amphibolite facies (Gorbilok and Korda formations; Penchenga Formation and Karpinsky Ridge Formation, Teya Group, PR.); 6 – ore zones of local dynamothermal metamorphism: I – Verkhnee Yenashimo, II – Blagodatninskaya, III – Perevalninskaya, IV – Aleksandro-Ageevskaya, V – Sovetskaya; 7 – granitic plutons: K – Kalami, G – Gurakhta, T – Tyrada, Ch – Chirimba, Ts – Teya; 8 – metamafic rocks, 9 – disjunctive faults; 10 – gold deposits: 1 – Sovetskoye, 2 – Ogne-Poteryayevskoye, 3 – Skalistoye, 4 – Sergievskoye, 5 – Polyarnaya Zvezda, 6 – Zayavka 14, 7 – Uspenskie Zhily, 8 – Buyan, 9 – Ishmurat, 10 – Aleksandrovo-Ageevskoye, 11 – Albanskije Zhily, 12 – Proletarka, 13 – Verzhinka, 14 – Udamny, 15 – Pervenets, 16 – Eldorado, 17 – Olginskoye, 18 – Blagodatnoe, 19–20 – Olimpiada (19 – Vostochnoe, 20 – Zapadnoe), 21 – Tyrada.

Минеральная доля арсенопирита в рудах месторождения по технологическим исследованиям составляет до 33 % от сульфидной массы в целом (пирит, пирротин, арсенопирит, халькопирит, сфалерит, галенит и более редкие теллуриды и сульфосоли Ag, Bi, Ni и Co). Содержание в руде серы сульфидной 1.82 мас. %, а мышьяка 0.24 %.

*Месторождение Олимпиада.* По минеральному составу руды месторождения являются наиболее сложными в сравнении другими месторождениями Енисейского кряжа. Руды представлены сульфидизированными джаспероидами с реликтами ранее сформировавшихся скарноидов. Разновозрастные гидротермальные комплексы руд обычно совме-

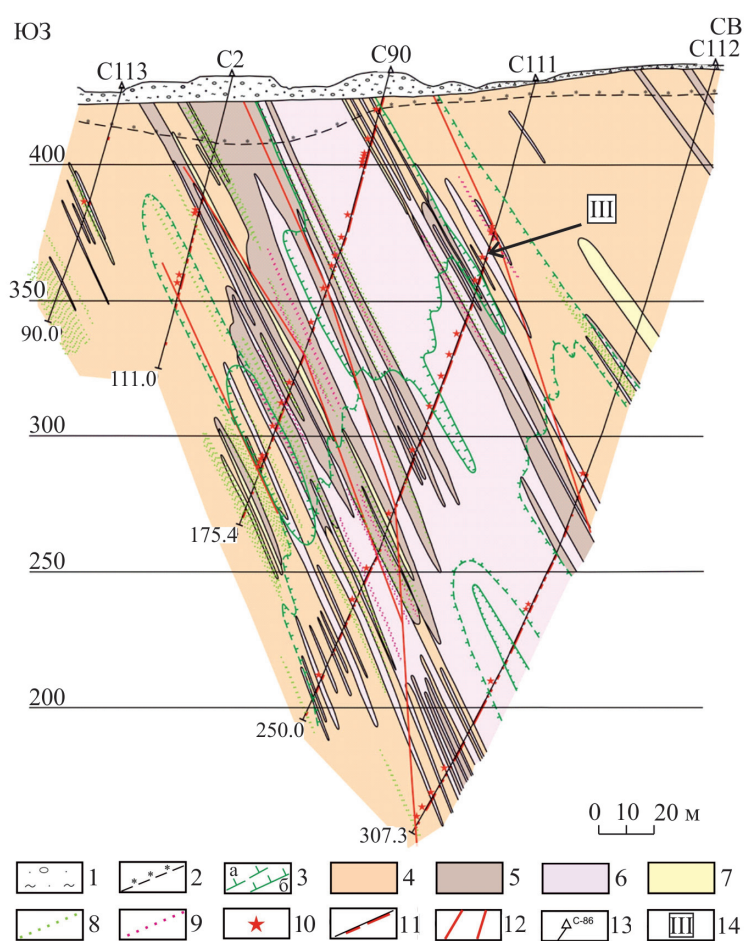


Рис. 2. Гидротермально-метасоматические ассоциации по поисковой линии 2 месторождения Благодатное (составил А.М. Сазонов).

1 – техногенные отложения; 2 – граница зоны приповерхностного выщелачивания сульфидов; 3 – участки гидротермально-метасоматической минерализации в породах: 3а – нитевидных кварц-карбонатных прожилков с редкими кварцевыми жилами и жилками; 3б – сближенных кварцевых жил и прожилков; 4–10 – минерализация: 4 – пирит; 5 – пирит+пирротин; 6 – арсенопирит ± лёллингит ± пирит ± пирротин; 7 – пирротин; 8 – халькопирит; 9 – сфалерит; 10 – видимое золото; 11 – рудные интервалы; 12 – границы рудного тела; 13 – скважина и её номер; 14 – место отбора образца III.

Fig. 2. Hydrothermal-metasomatic assemblages along the prospecting line 2 of the Blagodatnoe deposit (compiled by A.M. Sazonov).

1 – technogenic deposits; 2 – boundary of subsurface sulfide leaching zone; 3 – areas of hydrothermal-metasomatic mineralization in host rocks: 3a – fine quartz-carbonate veinlets with rare quartz veins and veinlets; 3b – adjacent quartz veins and veinlets; 4–10 – mineralization: 4 – pyrite; 5 – pyrite+pyrrhotite; 6 – arsenopyrite ± löllingite ± pyrite ± pyrrhotite; 7 – pyrrhotite; 8 – chalcopyrite; 9 – sphalerite; 10 – visible gold; 11 – ore intervals; 12 – boundaries of the ore body; 13 – borehole and its number; 14 – sampling point III.

ны в пространстве, участками с незначительным обособлением сурьмяной минерализации (рис. 3). Главными сульфидами в рудах являются пирротин, арсенопирит, антимонит и пирит, содержание которых колеблется от 3.5 до 6 %. Содержание мышьяка в рудах около 0.2 мас. %, а серы сульфидной – 0.5 %. Золото пространственно преимущественно связано с арсенопиритом, но отмечается и в сростаниях с пирротинном, пиритом и антимонитом. Содержание не извлекаемого цианированием «упорного» золота, связанного преимущественно с арсенопиритом, достигает 30 %.

Арсенопирит на месторождении представлен отчётливо различимыми морфологическими формами, сопутствующими разновозрастным стадиям формирования руд.

Арсенопирит ранней золотоносной минеральной ассоциации (обозначен индексом II) образует разобщённые игольчатые, длиннопризматические кристаллы величиной от  $0.15 \times 0.02$  до  $0.5 \times 0.25$  мм. Они группируются в струйчатые и полосовидные скопления, субогласные полосчатости золотонос-

ных джаспероидов. Ширина индивидуальных полосок составляет первые сантиметры. С развитием этой разновидности арсенопирита связано промышленное оруденение.

Длиннопризматические метакристаллы и розетковидные агрегаты игольчатого арсенопирита в составе агрегатов сульфидов полиметаллов имеют эвгедральные формы по отношению к совместно образующимся пирротину, пириту, халькопириту и сфалериту. Частицы микроскопического золота, часто совместно с пирротинном, отмечаются в порах и трещинах арсенопирита.

Значительно реже развиты идиоморфные псевдодипирамидальные зёрна арсенопирита (обозначен индексом I) величиной 1.2–1.5 мм в длину при ширине 0.7–1 мм, постоянно встречающиеся в метасоматитах около кварцевых жил с пирротинном, в сульфидных образованиях поздней сурьмяной минерализации и в кварц-карбонатных прожилках. Зёрна по величине редко достигают 0.0п мм, трещиноватые; трещины залечены нерудными минералами, пирротинном, нередко с включе-

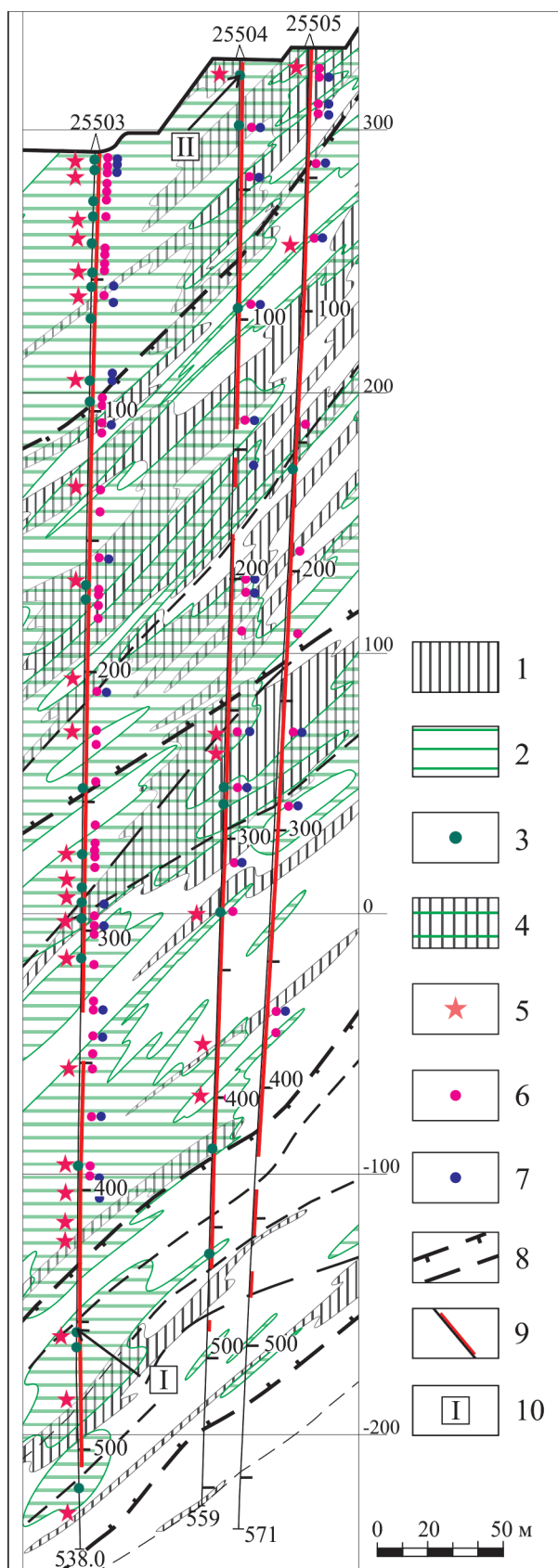


Рис. 3. Распределение рудных минеральных ассоциаций в северном фланге РЛ-25.5 месторождения Олимпиада (составил А.М. Сазонов).

1–7 – минерализация: 1 – сурьмяная; 2 – арсенопирит-пирит-пирротиновая; 3 – распространение псевдодипирамидального арсенопирита; 4 – сурьмяная и арсенопиритовая; 5 – видимое золото; 6 – галенит-сфалеритовая; 7 – ульманит-герсдорфитовая; 8 – дизъюнктивы; 9 – рудные интервалы; 10 – места отбора образцов I и II.

Fig. 3. Distribution of ore mineral assemblages at the northern flank of an exploration line PL-25.5 of the Olimpiada deposit (compiled by A.M. Sazonov).

1–7 – mineralization: 1 – antimony; 2 – arsenopyrite-pyrite-pyrrhotite; 3 – areas of pseudodipyramidal arsenopyrite; 4 – antimony and arsenopyrite; 5 – visible gold; 6 – galena-sphalerite; 7 – ulmannite-gersdorffite; 8 – disjunctive faults; 9 – ore intervals; 10 – sampling points I and II.

ниями золота. Типичны фульгаровидные кристаллы арсенопирита, внутренняя часть которых включает пирротин и нерудные минералы.

#### Экспериментальная часть

Зёрна арсенопирита выделены из штуфов руд путём их измельчения в металлической ступе до фракции  $-1 + 0.5$  мм и дальнейшем обогащении водно-гравитационным методом. Окончательный просмотр концентрата проводился под бинокулярной лупой. Препараты для всех видов исследования подготовлены из каждой монофракции арсенопирита (соответственно для каждого образца). Для электронной микроскопии и микрозондового анализа зёрна арсенопирита запечатаны в эпоксидные пашки.

Исследование внутреннего строения и фазовой неоднородности арсенопирита проведены на оптических микроскопах Carl Zeiss Axioskop 40 A Pol, Ломо МСФУ-К и электронном микроскопе VEGA II LMU.

Определение главных минералообразующих элементов в локальных участках зёрен минерала выполнено методом EPMA на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU с интегрированной системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора OXFORD INCA ENERGY 350 (аналитик Е.В. Корбовяк). Элементы-примеси в арсенопирите определены методом ICP-MS на приборе Agilent 7500cx производства Agilent Technologies (аналитики Е.В. Рабцевич и Е.И. Никитина). Предварительно навеска проб сульфидов

поступательным разложением переводилась в растворы азотной кислоты и «царской водки», что позволяло удерживать в жидкой фазе и проанализировать максимально возможный спектр элементов. Качество полученных результатов оценивалось на основании стандартов горных пород и руд BCR-2, BHWO, ССЛ-1 и других. Анализы выполнены в ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем» Томского Государственного университета.

Дифрактограммы сняты с использованием CuK $\alpha$ -излучения на поликристалльном дифрактометре X'Pert PRO (PANalytical) с детектором PIXcel, снабжённым графитовым монохроматором (аналитик С.Д. Кирик). Кювета с образцом устанавливалась в стандартное положение. Съёмка проводилась на отражение с вращением образца со скоростью 360 °/сек. Диапазон съёмки от 5 до 101° по шкале 2 $\theta$ , с шагом 0.026°,  $\Delta t = 50$  сек. Уточнение структуры проводилось методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) с использованием программы *FullProf*. В процессе уточнения на координаты атомов накладывались жёсткие и мягкие ограничения с помощью весовых коэффициентов с учётом среднестатистических значений расстояний и углов (Kirik, 1985; Fedorov et. al., 1981). Координаты атомов для исходной модели взяты из литературы (Bindi et al., 2012). По мере уточнения в модель добавлялись дополнительные атомы. Расчёт областей с размытой электронной плотностью выполнялся по методике, описанной ранее (Kirik et. al., 1992).

Мёссбауэровская спектроскопия выполнена на спектрометре MC-1104Ем при комнатной температуре с источником Co<sup>57</sup>(Cr) на порошках с плотностью 5–10 мг/см<sup>2</sup> по естественному содержанию железа (аналитик О.А. Баюков). Расшифровка спектров проведена в два этапа. На первом этапе построена кривая распределения вероятности квадрупольных дублетов в экспериментальных спектрах P(QS). Для этого затравочный спектр, состоящий из группы дублетов с естественной шириной линий и расщеплениями от 0 до 2 мм/с с шагом 0.01 мм/с подгонялся к экспериментальному спектру. При этом варьировались амплитуды дублетов и химический сдвиг, общий для всей группы дублетов. Пики и особенности на распределении P(QS) указывают на возможные неэквивалентные позиции железа в образцах. На втором, на основе данных, извлечённых из распределений P(QS), были построены модельные спектры, которые подгонялись к экспериментальным при варьировании

всего набора сверхтонких параметров методом наименьших квадратов в линейном приближении. Уточнению подвергались параметры всех неэквивалентных позиций железа.

## Результаты и обсуждение

*Фазовый состав образцов.* В зёрнах арсенопирита исследованных образцов присутствуют микровключения самостоятельных минеральных фаз (рис. 4).

В рудах месторождения Олимпиада зёрна арсенопирита-I характеризуются малым количеством микровключений. Чаще всего встречаются полевые шпаты и слюды (см. рис. 4, I, а–в). Из рудных минералов преобладают рутил, гудмундит, галенит и золото. Золото отмечается в виде субмикронных трещинных выделений с существенной примесью сурьмы (до 55 мас. %).

В арсенопирите-II отмечено наименьшее количество микровключений. В единичных случаях определены пирротин, галенит и золото (см. рис. 4, II, а–в). Золото чаще всего приурочено к граням кристаллов и иногда цементирует несколько зёрен арсенопирита; реже встречается как самостоятельное включение в арсенопирите. Золото высокопробное, без сопутствующих примесей.

Арсенопирит-III месторождения Благодатное наиболее насыщен микровключениями (см. рис. 4, III, а–в). Чаще всего здесь встречаются кварц, карбонаты, полевые шпаты и хлорит. Из рудных минералов преобладают ильменит и лёллингит. Реже отмечены халькопирит, галенит и золото. Выделения золота в основном приурочены к микротрещинам и границам зёрен арсенопирита и нерудных минералов, реже в виде самостоятельных включений в кристаллах арсенопирита. Золото содержит примесь серебра до 11 мас. %.

*Мёссбауэровская спектроскопия.* Полученные мёссбауэровские спектры представляют собой квадрупольные дублеты (рис. 5а), химические сдвиги которых характерны для низкоспинового состояния железа Fe<sup>2+</sup>. Линии поглощения имеют асимметричную форму. Распределения вероятности квадрупольных дублетов (см. рис. 5б) имеют по 3 основных пика. Наличие пиков на распределении P(QS) указывает на наличие неэквивалентных состояний или позиций железа. Результат подгонки модельных спектров, построенных на основе явных пиков на распределении P(QS) к экспериментальным спектрам, приведён в таблице 1. Мёссбауэров-

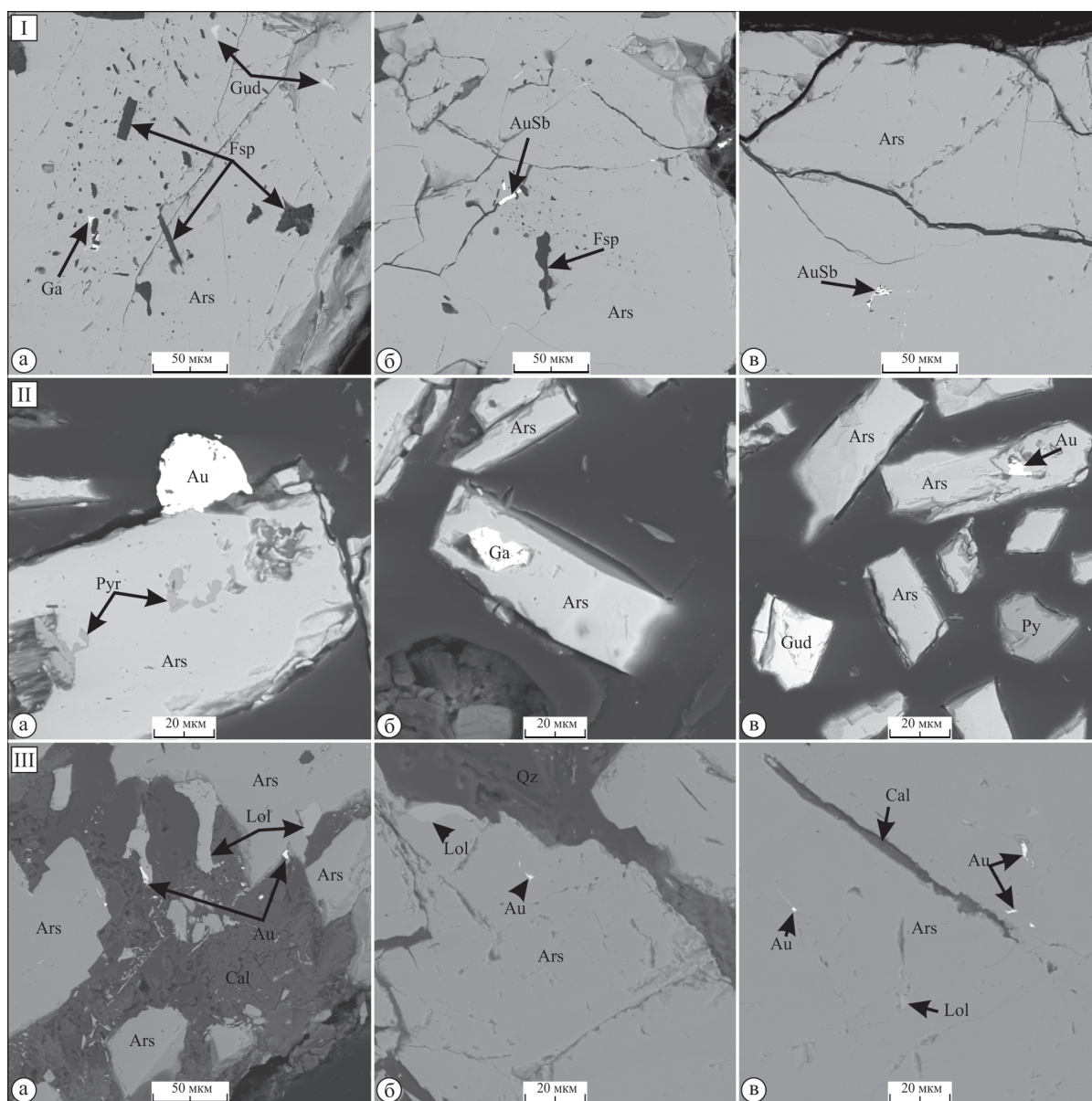


Рис. 4. Сечения изученных арсенопиритов (I–III) и ассоциирующие с ними минералы.

I – псевдодипирамидальный, Олимпиада; II – игольчатый, Олимпиада; III – псевдодипирамидальный, Благодатное. Ars – арсенопирит, Au – золото, AuSb – ауристибит, Cal – кальцит, Fsp – полево шпат, Gud – гудмундит, Lol – лёллингит, Qz – кварц, Py – пирит, Pyr – пирротин.

Fig. 4. Cross-sections of arsenopyrites (I–III) and associated minerals.

I – pseudopyramidal, Olimpiada; II – acicular, Olimpiada; III – pseudopyramidal, Blagodatnoe; a–b – areas of analysis. Ars – arsenopyrite, Au – gold, AuSb – aurostibite, Cal – calcite, Fsp – feldspar, Gud – gudmundite, Lol – löllingite, Qz – quartz Py – pyrite, Pyr – pyrrhotite.

ские параметры, соответствующие основным пикам на P(QS), близки к параметрам пирита, арсенопирита и лёллингита, описанным в литературе (Мурзин и др., 2003; Kjekshus et al., 1971). Исследованные образцы можно считать трёхфазными. Дублеты на спектрах и максимумы на P(QS), соответствующие этим «фазам», показаны на рис. 5а, б. В образцах I и II обнаруживается малое содержание атомов Fe<sup>+2</sup>

(на уровне ошибки) в высокоспиновом состоянии с характерной величиной химического сдвига IS~0.6 мм/сек. Эта величина химического сдвига характерна для высокоспинового катиона Fe<sup>+2</sup>, занимающего октаэдрическую позицию (Kruse, 1990). Появление такого железа свидетельствует об образовании в образцах кластеров с локальным окружением, подобным окружению в пирротине.

Таблица 1

**Мёссбауэровские параметры образцов FeAsS, полученные с учётом основных максимумов в распределениях P(QS)**

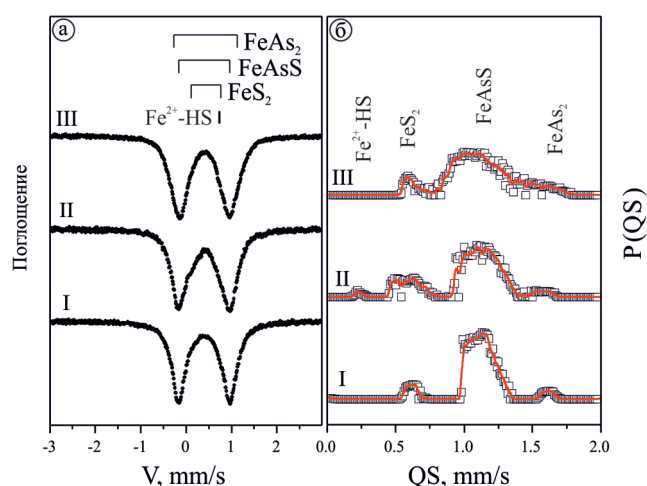
Table 1

**Mossbauer parameters of FeAsS specimens including major maximums of P(QS) distributions**

Образец	IS, мм/с, ±0.005	QS, мм/с ±0.02	W, мм/с ±0.02	A, ±0.03	«Фаза»
I	0.576	0	0.25	0.02	FeS; Fe <sup>2+</sup> -BC
	0.308	0.56	0.17	0.02	FeS <sub>2</sub>
	0.248	1.13	0.36	0.95	FeAsS
	0.331	1.40	0.13	0.01	FeAs <sub>2</sub>
II	0.667	0.05	0.18	0.02	FeS; Fe <sup>2+</sup> -BC
	0.269	0.58	0.35	0.19	FeS <sub>2</sub>
	0.250	1.12	0.35	0.73	FeAsS
	0.281	1.45	0.26	0.06	FeAs <sub>2</sub>
III	0.246	0.76	0.32	0.21	FeS <sub>2</sub>
	0.251	1.10	0.32	0.56	FeAsS
	0.261	1.46	0.34	0.23	FeAs <sub>2</sub>

*Примечание.* IS – изомерный химический сдвиг относительно α-Fe, QS – квадрупольное расщепление, W – ширина линии поглощения, A – долевая заселённость «фазы». Аналитик О.А. Баюков. I–III – см. рис. 4.

*Note.* IS – isomeric chemical shift relative to α-Fe, QS – quadrupole splitting, W – width of absorption line, A – fractional occupation of the «phase». Analyst O.A. Bayukov. I–III – see Fig. 4.



*Рис. 5.* Мёссбауэровские спектры образцов FeAsS (а) и распределение вероятности квадрупольных расщеплений в них (б).

Точки на рис. 5б получены по величине квадрупольного расщепления с шагом 0.01 мм/с. Сплошные линии – среднее по трём точкам. Fe<sup>2+</sup>-HS – железо в высокоспиновом состоянии, V – скорость движения радиоактивного источника к поглотителю, QS – квадрупольное расщепление, P(QS) – распределение вероятности квадрупольных дублетов.

*Fig. 5.* Mossbauer spectra of FeAsS specimens (a) and distribution of probability of quadrupole splittings in them (b). The points in Figure 5b were received at the value of quadrupole splitting equal to 0.01 mm/sec. Continuous lines – averaging for three points. Fe<sup>2+</sup>-HS – ferrum in high-spin condition, V – velocity of movement of the radioactive source to the absorber, QS – quadrupole splitting, P(QS) – distribution of probability of quadrupole doublets.

Сложная форма основных пиков в распределениях P(QS) (см. рис. 5б) и подгонка модельных спектров, построенных с учётом всех особенностей в распределении P(QS), к экспериментальным спектрам (табл. 2) свидетельствуют о том, что каждая «фаза» содержит неэквивалентные позиции железа. Обнаруженные неэквивалентные позиции железа легко понять с точки зрения неупорядоченного арсенопирита и концентрационной неоднородности распределения S и As по образцу. В стехиометричном (упорядоченном) арсенопирите три атома S и три атома As занимают противоположные

грани координационного октаэдра (рис. 6а). При хаотическом распределении этих атомов по вершинам октаэдра возможны только три конфигурации лигандов: 1 – {3S3As}, 2 – {3S3As}, 3 – {3S3As}, различающиеся по величине градиента электрического поля на атоме железа, а, следовательно, по величине квадрупольного расщепления (см. рис. 6б; см. табл. 2). При концентрационной неоднородности распределения S и As по образцу возникают позиции железа с конфигурациями ближайших лигандов {6S}, {5S1As}, {2S4As}, {1S5As} и {6As}. Заселённости позиций железа с



Таблица 2

Мёссбауэровские параметры образцов FeAsS, полученные с учётом всех особенностей в распределениях P(QS)

Table 2

Mossbauer parameters of FeAsS specimens including all features of P(QS) distributions

Образец	IS, мм/с ±0.005	QS, мм/с ±0.02	W, мм/с ±0.02	A, ±0.03	«Фаза», конфигурация лигандов
I	0.586	0	0.16	0.02	FeS; Fe <sup>2+</sup> -BC; {6S}
	0.388	0.73	0.17	0.02	FeS <sub>2</sub> ; {6S}
	0.220	1.09	0.45	0.45	FeAsS; {3S3As}-1
	0.247	1.15	0.28	0.45	FeAsS; {3S3As}-2
	0.389	1.20	0.27	0.07	FeAs <sub>2</sub> ; {6As}
II	0.624	0.07	0.19	0.01	FeS; Fe <sup>2+</sup> -BC; {6S}
	0.198	0.53	0.13	0.02	FeS <sub>2</sub> ; {6S}
	0.297	0.58	0.38	0.24	FeAsS; {5S1As}
	0.230	1.08	0.28	0.42	FeAsS; {3S3As}-1
	0.269	1.31	0.27	0.19	FeAsS; {3S3As}-2
	0.329	1.04	0.13	0.05	FeAsS; {2S4As}
III	0.264	1.58	0.32	0.07	FeAs <sub>2</sub> ; {6As}
	0.318	0.73	0.38	0.15	FeS <sub>2</sub> ; {6S}
	0.208	0.77	0.25	0.12	FeAsS; {3S3As}-1
	0.211	1.06	0.23	0.16	FeAsS; {3S3As}-2
	0.180	1.28	0.29	0.12	FeAsS; {3S3As}-3
	0.293	1.10	0.24	0.23	FeAsS; {2S4As}
	0.290	1.38	0.21	0.12	FeAsS; {1S5As}
0.272	1.69	0.29	0.09	FeAs <sub>2</sub> ; {6As}	

Примечание. Аналитик О.А. Баюков.

Note. Analyst O.A. Bayukov.

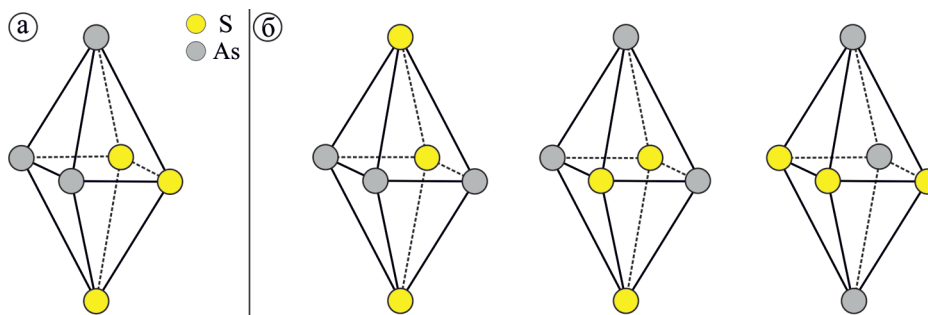


Рис. 6. Возможные конфигурации лигандов {3S3As} в координационном октаэдре упорядоченного (а) и разупорядоченного (б) арсенипиритов, различающиеся по величине градиента электрического поля на атоме железа.

Fig. 6. Possible configurations of ligands {3S3As} in the coordination octahedron of ordered (a) and disordered (б) arsenopyrite distinct in the electric field gradient value on Fe atom.

различными конфигурациями лигандов зависят от соотношения S и As в образце.

В соответствии с данными ЯГРС, образец I наиболее близок к стехиометричному арсенипириту. Доли состояний Fe с однолигандным окружением {6S} и {6As} примерно равны и в сумме составляют около 10 %. На координационные полиэдры с эквивалентным содержанием S и As приходится 90 %. Однако из мёссбауэровских данных следует, что состояния с эквивалентным содержанием S и As

дополнительно расщепляются на две различные дополнительные конфигурации, что свидетельствует об определённой степени разупорядоченности «фазы» арсенипирита.

Судя по ширине основных пиков в распределении P(QS) и данных таблицы 2, степень разупорядочения координационного окружения Fe возрастает в ряду I→II→III. Основные компоненты распределения превращаются в непрерывные области с большим числом компонент. В целом, тип рас-

пределения с наличием трёх областей – центральной и двух боковых (с избытком S или As в координационной сфере) – сохраняется. На конфигурации с балансом S и As приходится около половины октаэдров. Распределение площади под пиками на кривой P(QS) для образца II явно указывает на смещение состава в сторону избытка S. Для образца III можно отметить небольшое преобладание координационных форм с избытком As. Следует иметь в виду, что на тонкую структуру распределения могут влиять не только ближайшее лигандное окружение, но и атомы следующих координационных сфер.

Таким образом, с точки зрения результатов ЯГРС, исследованные арсенопириты можно рассматривать как «твёрдый раствор пирита и лёллингита». Хаотическое распределение S и As по вершинам координационных октаэдров и в образце приводит к возникновению наблюдаемых неэквивалентных позиций железа. Разупорядоченность увеличивается при преобладании в составе образца S или As.

*Рентгеновская дифрактометрия.* Кристаллографические различия образцов выявляются во фрагментах рентгенограмм, на которых имеются небольшие смещения линий, изменение их интенсивности и полуширины (рис. 7).

Параметры решётки (табл. 3) получены в результате подгонки (LeBail et al., 1988) по профилю рентгенограммы без учёта кристаллической структуры. Диапазон изменения параметров решётки не превышает  $0.03 \text{ \AA}$ , что примерно на порядок выше, чем погрешности их определения.

Образец I соответствует стехиометрическому составу. Наиболее узкие линии на рентгенограмме из трёх рассматриваемых образцов свидетельствуют о более крупных кристаллитах и, по-видимому, о более стабильных условиях образования. Соответствие экспериментальной и рассчитанной рентгенограмм представлено на рисунке 7а. При уточнении учитывалось наличие небольшой текстуры в направлении  $[101]$ . Для исходной модели использованы координаты из работы Л. Бинди с соавторами (Bindi et al., 2012). При уточнении структуры атомы испытывают лишь небольшой сдвиг, изменяя отдельные межатомные расстояния не более  $0.02 \text{ \AA}$ . Заполняемость позиций As уменьшается, а S увеличивается в пределах  $\sim 5 \text{ ат. \%}$ . Эти изменения были интерпретированы согласно принятым гипотезам как замещение As на S и S на As. При небольшом уровне разупорядочения атомы S помещались в точные позиции As, а атомы As – в пози-

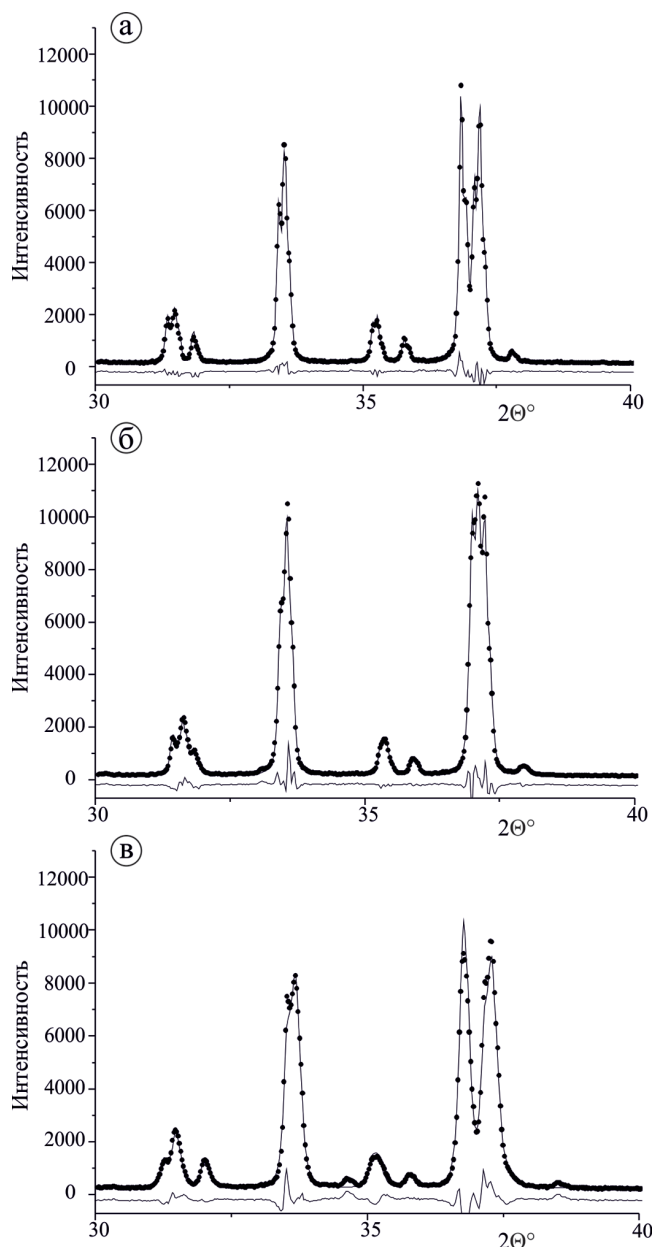


Рис 7. Области рентгенограмм исследованных образцов арсенопирита I (а), II (б) и III (в), содержащие максимальные по интенсивности линии (экспериментальная – точки, рассчитанная – сплошная линия, разностная – сплошная линия в нижней части рисунка).

Fig. 7. Areas of X-ray patterns of arsenopyrite I (a), II (б) and III (в) with maximally intense lines (experimental – points, calculated – continuous line, differential – continuous line in the lower part of the figure).

ции S, аналогично тому, как это учтено ранее (Fuess et al., 1987); удерживалось суммарное заполнение позиций, равное 1. Следует отметить, что обсуждаемое разупорядочение в локальном плане нарушает симметрию  $P2_1/c$ . Конечный баланс по составу фазы указывает на то, что разупорядочение не

Таблица 3

## Кристаллические параметры исследованных образцов арсенопирита

Table 3

## Crystal parameters of studied arsenopyrite

Формула	Fe(As <sub>0.93</sub> S <sub>0.07</sub> )(S <sub>0.93</sub> As <sub>0.07</sub> ) (I)	Fe(As <sub>0.80</sub> S <sub>0.20</sub> )(S <sub>0.92</sub> As <sub>0.08</sub> ) (II)	Fe(As <sub>0.84</sub> S <sub>0.16</sub> )(S <sub>0.78</sub> As <sub>0.22</sub> ) (III)
Мол. масса	162.84	157.68	165.40
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /c
a, Å	5.7416	5.7361	5.7583
b, Å	5.6772	5.6624	5.6925
c, Å	5.7615	5.7568	5.7835
α, (°)	90	90	90
β, (°)	111.618	111.354	112.250
γ, (°)	90	90	90
V <sub>unit cell</sub> , Å <sup>3</sup>	174.59	174.14	175.46
Z	4	4	4
V/Z, Å <sup>3</sup>	43.65	43.53	43.89
ρ <sub>calc</sub> , g/cm <sup>3</sup>	6.195	6.015	6.261
R <sub>p</sub> , %	6.33	8.10	8.03
R <sub>wp</sub> , %	8.16	10.40	10.60
R <sub>exp</sub> , %	5.58	5.51	4.64
S = R <sub>wp</sub> /R <sub>exp</sub>	1.46	1.91	2.28

*Примечание.* Z – число формульных единиц в элементарной ячейке; V/Z – объём одной формульной единицы; R<sub>p</sub> – профильный фактор соответствия; R<sub>wp</sub> – весовой фактор соответствия; R<sub>exp</sub> – ожидаемый фактор соответствия; S – качество подгонки. Аналитик С.Д. Кирик.

*Note.* Z – number of formula units in elementary cell; V/Z – volume of one formula unit; R<sub>p</sub> – profile correspondence factor; R<sub>wp</sub> – weight correspondence factor; R<sub>exp</sub> – expected correspondence factor; S – matching quality. Analyst S.D. Kirik.

изменяет стехиометрии арсенопирита. Количество перемещённых атомов As и S примерно составляет 7 %, что соответствует данным ЯГРС. Проверка гипотезы о дополнительных позициях атомов Fe не позволила улучшить соответствие расчётной и экспериментальных рентгенограмм. Конечная формула, отражающая изоморфное замещение атомов, может быть записана как Fe(As<sub>0.93</sub>S<sub>0.07</sub>)(S<sub>0.93</sub>As<sub>0.07</sub>). С точки зрения химического баланса состав соответствует стехиометрии.

Первоначальное уточнение кристаллической структуры образца (II) в рамках структурной модели (Bindi et al., 2012) имело ограниченный успех (R<sub>pw</sub> ~13 %). При уточнении были получены указания на большие изменения в заполнении отдельных позиций и изменения стехиометрии фазы. Значительное отклонение от стехиометрии и заметное уменьшение размеров кристаллитов указывало на определённые различия в условиях образования вещества. Эти обстоятельства явились основанием для усложнения модели. Введение дополнительных позиций для атомов Fe не привело к улучшению результата. Было принято во внимание различие межатомных расстояний Fe–S и Fe–As, равных 2.23 Å и 2.40 Å, соответственно (табл. 4).

Из-за значительной их разницы при замещении атома S на атом As, мышьяк не может занять точную позицию атома серы, и наоборот. Моделирование эффекта изменения рентгенограммы при замещении было уточнено путём снятия ограничения на пространственные координаты замещающего атома (рис. 8).

Координационное окружение атома железа дополнилось «теневым» полиэдром, учитывающим размытие позиций серы и мышьяка. Выявлено небольшое увеличение расстояний Fe–S и, наоборот, уменьшение Fe–As по сравнению с образцом (I) и литературными данными (Bindi et al., 2012) (см. табл. 4).

«Теневой» полиэдр имеет слегка искажённую геометрию, которую не следует рассматривать как реальные положения атомов. Следует иметь в виду, что группа симметрии P2<sub>1</sub>/c не позволяет разместить дополнительные атомы, равномерно удалённые от атома железа. Поэтому результат сводится не к выяснению координат дополнительных позиций, а к эффективному способу описания разориентации октаэдрического окружения атома железа.

Введение дополнительных атомов позволило заметно уменьшить R<sub>wp</sub> (см. табл. 3). Соответствие рассчитанной и экспериментальной рентгено-

Таблица 4

## Основные межатомные расстояния в структурах уточняемых образцов

Table 4

## Main interatomic distances in structures of the specified specimens

$d(A-B), \text{Å}$	I	II	III	(Bindi et al., 2012)
Fe1-As1 <sup>I</sup>	2.404	2.349	2.375	2.3702
Fe1-As1 <sup>II</sup>	2.413	2.436	2.402	2.4093
Fe1-As1 <sup>III</sup>	2.370	2.349	2.370	2.4123
Fe1-S1 <sup>I</sup>	2.228	2.223	2.242	2.229
Fe1-S1 <sup>IV</sup>	2.247	2.252	2.290	2.2333
Fe1-S1 <sup>V</sup>	2.215	2.182	2.270	2.230
Fe1-Fe1 <sup>IV</sup>	2.731	2.797	2.786	2.7343

Примечание. Коды симметрии (I)  $-x, -y, 1-z$ ; (II)  $x, y, -1+z$ ; (III)  $x, 0.5-y, -0.5+z$ ; (IV)  $1-x, -y, 1-z$ ; (V)  $1-x, -0.5+y, 0.5-z$ . Аналитик С.Д. Кирик.

Note. Symmetry codes (I)  $-x, -y, 1-z$ ; (II)  $x, y, -1+z$ ; (III)  $x, 0.5-y, -0.5+z$ ; (IV)  $1-x, -y, 1-z$ ; (V)  $1-x, -0.5+y, 0.5-z$ . Analyst S.D. Kirik.

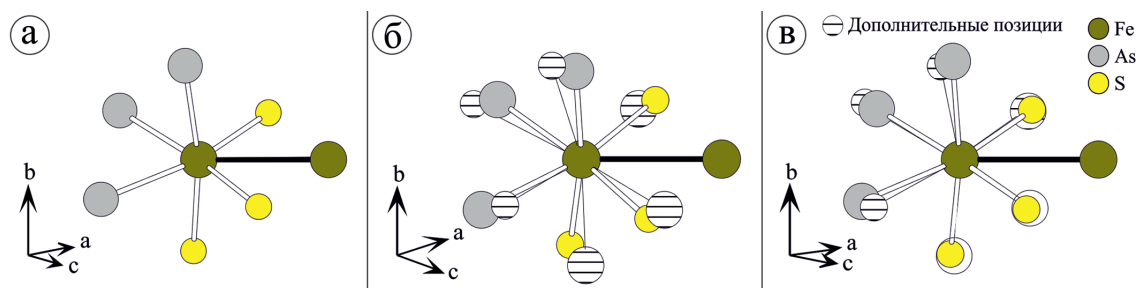


Рис. 8. Ближайшее окружение атома Fe в арсениците I (а), II (б) и III (в).

Регулярные атомы As и S выделены цветом, дополнительные позиции, возникающие при частичном разупорядочении – штриховкой.

Fig. 8. Nearest arrangement of Fe atom in arsenopyrite I (a), II (б) and III (в).

Regular atoms of As and S are colored and additional positions occurring at partial disordering are hatched.

грамм представлено на рис. 7б. Модель структуры может быть усовершенствована (усложнена) путём дальнейшего «размытия» координационного полиэдра четырьмя или большим количеством дополнительных позиций. В результате, возрастает разориентация координационной сферы атома железа. В реальности, в структуре одновременно присутствуют атомы Fe с различным окружением, например:  $[\text{FeAs}_3\text{S}_3]$ ,  $[\text{FeAs}_2\text{S}_4]$ ,  $[\text{FeAs}_1\text{S}_5]$ ,  $[\text{FeAs}_5\text{S}_1]$ . Естественно ожидать, что частицы с большим дисбалансом S и As присутствуют с меньшей вероятностью. Распределение частиц с различным координационным окружением может быть смещено за счёт преобладания S или As в составе фазы.

Эмпирическая формула для образца II, полученная в результате уточнения структуры, имеет вид  $\text{Fe}(\text{As}_{0.80}\text{S}_{0.20})(\text{S}_{0.92}\text{As}_{0.08})$  или  $\text{FeAs}_{0.88}\text{S}_{1.12}$  при повышенном содержании S. Результат согласуется с данными ЯГРС, в том числе и по оценке величины дисбаланса (см. табл. 1, 2). Интересно отметить, что уточнение структуры данного образца выявило изменение направления преимущественной ори-

ентации (текстуры), а именно по  $[010]$ , что более свойственно кристаллам моноклинной сингонии.

Уточнение структуры образца III выполнено по той же схеме, что и для образца II. Соответствие рассчитанной и экспериментальной рентгенограмм представлено на рис. 7в. Конечная кристаллографическая формула для образца III может быть записана как  $\text{Fe}(\text{As}_{0.84}\text{S}_{0.16})(\text{S}_{0.78}\text{As}_{0.22})$  или  $\text{FeAs}_{1.06}\text{S}_{0.94}$  с небольшим избытком As, что коррелирует с наблюдаемым увеличением объёма элементарной ячейки (см. табл. 3) и данными ЯГР. Преимущественная ориентация кристаллитов связана с направлением  $[010]$ . Заметное уширение линий (см. рис. 7в) может быть интерпретировано не только как уменьшение размеров кристаллитов, но и как следствие высокой концентрации напряжений в кристалле. Высокая концентрация точечных структурных дефектов способствует их пространственному объединению, что и проявляется как ограничение размера кристалла.

Наблюдаемое разнообразие состояний, по-видимому, является отражением условий образова-

Таблица 5

## Химический состав индивидуальных зёрен арсенопирита

Table 5

## Chemical composition of individual arsenopyrite grains

Участок	Мас. %			Ат. %			(S+As)/ Fe	S/As	T, °C	$\alpha S_2$
	Fe	As	S	Fe	As	S				
Олимпиадинское, псевдодипирамидальный (I) (n = 22)										
к	34.56	45.89	19.54	33.62	33.27	33.11	1.975	0.995	<300	<-14.6
ц	33.73	46.41	19.86	32.78	33.61	33.61	2.051	1.000	446.3	-5.9
к	33.86	46.31	19.83	32.90	33.54	33.56	2.039	1.001	<300	<-14.6
к	33.71	46.81	19.48	32.88	34.03	33.09	2.041	0.973	332.8	-13.3
ц	33.89	46.39	19.72	32.97	33.63	33.40	2.033	0.993	300.0	-14.6
к	34.39	45.95	19.66	33.43	33.29	33.28	1.991	1.000	<300	<-14.6
к	34.44	46.09	19.47	33.53	33.45	33.02	1.982	0.987	<300	<-14.6
ц	33.59	46.63	19.77	32.68	33.81	33.51	2.060	0.991	315.7	-14
к	34.17	46.27	19.56	33.26	33.57	33.17	2.006	0.988	<300	<-14.6
ц	33.76	46.79	19.45	32.93	34.02	33.05	2.036	0.971	332.8	-13.3
к	34.74	46.10	19.16	33.90	33.53	32.56	1.949	0.971	<300	<-14.6
к	33.94	46.33	19.74	33.00	33.58	33.42	2.030	0.996	<300	<-14.6
ц	33.86	46.55	19.58	32.98	33.80	33.22	2.032	0.983	315.7	-14
ц	33.81	46.53	19.65	32.92	33.76	33.32	2.038	0.987	312.2	-14.1
к	33.84	46.43	19.73	32.91	33.65	33.43	2.038	0.993	300.0	-14.6
ц	33.82	46.34	19.84	32.86	33.56	33.58	2.043	1.001	<300	<-14.6
к	32.79	47.17	20.05	31.88	34.18	33.95	2.137	0.993	344.8	-12.8
ц	34.02	46.52	19.46	33.16	33.80	33.04	2.016	0.978	315.7	-14
к	33.57	46.65	19.77	32.66	33.83	33.51	2.061	0.991	315.7	-14
ц	33.81	46.23	19.97	32.81	33.44	33.75	2.048	1.009	<300	<-14.6
к	33.86	46.15	19.98	32.86	33.38	33.77	2.044	1.012	<300	<-14.6
ц	33.08	46.91	20.01	32.15	33.98	33.87	2.111	0.997	329.4	-13.4
Олимпиадинское, игольчатый (II) (n = 34)										
ц	33.87	44.90	21.23	32.47	32.08	35.45	2.080	1.105	436.4	-6
к	34.92	44.87	20.20	33.73	32.30	33.98	1.965	1.052	446.3	-5.9
ц	33.98	44.63	21.39	32.51	31.83	35.66	2.076	1.120	427.6	-6.2
к	34.05	44.25	21.70	32.48	31.46	36.06	2.078	1.146	412.8	-6.5
ц	34.98	44.05	20.97	33.53	31.47	35.00	1.982	1.112	412.8	-6.5
к	34.82	43.31	21.87	33.10	30.68	36.21	2.021	1.180	382.1	-7.2
ц	34.65	44.30	21.04	33.22	31.65	35.13	2.010	1.110	420.1	-6.4
к	33.18	44.95	21.88	31.66	31.97	36.36	2.158	1.137	433.4	-6.1
ц	33.91	44.78	21.32	32.48	31.96	35.56	2.079	1.112	433.4	-6.1
к	33.95	43.50	22.55	32.13	30.68	37.18	2.112	1.212	382.1	-7.2
ц	34.15	44.52	21.33	32.68	31.76	35.56	2.060	1.120	424.7	-6.3
ц	34.05	44.26	21.69	32.48	31.47	36.04	2.079	1.145	412.8	-6.5
к	33.98	45.81	20.21	32.88	33.05	34.07	2.041	1.031	<300	<-14.6
ц	34.08	43.99	21.93	32.44	31.21	36.36	2.083	1.165	402.8	-6.7
к	33.75	44.56	21.69	32.22	31.71	36.06	2.103	1.137	422.8	-6.3
ц	33.26	45.37	21.37	31.89	32.42	35.69	2.136	1.101	451.3	-5.8
к	34.72	45.14	20.14	33.56	32.53	33.91	1.979	1.043	455.4	-5.7
ц	34.27	44.69	21.03	32.89	31.96	35.15	2.041	1.100	433.4	-6.1
к	34.56	44.59	20.85	33.20	31.92	34.88	2.012	1.093	431.5	-6.1
ц	34.30	43.92	21.78	32.67	31.18	36.14	2.061	1.159	402.8	-6.7
к	34.05	44.81	21.15	32.65	32.03	35.32	2.063	1.103	436.4	-6
ц	33.21	46.15	20.64	32.06	33.21	34.72	2.119	1.045	<300	<-14.6
ц	34.38	43.04	22.58	32.50	30.33	37.18	2.077	1.226	367.8	-7.6
к	33.43	45.25	21.32	32.05	32.34	35.60	2.120	1.101	448.1	-5.8
ц	33.72	45.95	20.33	32.62	33.13	34.26	2.066	1.034	<300	<-14.6
к	33.78	45.93	20.29	32.68	33.12	34.20	2.060	1.032	<300	<-14.6
ц	33.58	45.25	21.16	32.24	32.38	35.38	2.102	1.093	449.5	-5.8

Окончание таблицы 5

Участок	Мас. %			Ат. %			(S+As)/ Fe	S/As	T, °C	$\alpha_{S_2}$
	Fe	As	S	Fe	As	S				
ц	33.90	44.26	21.85	32.30	31.43	36.26	2.096	1.154	412.8	-6.5
ц	34.17	44.93	20.90	32.83	32.18	34.98	2.046	1.087	441.5	-5.9
ц	33.63	46.05	20.31	32.55	33.22	34.24	2.072	1.031	<300	<-14.6
ц	33.91	45.95	20.14	32.85	33.17	33.99	2.045	1.025	<300	<-14.6
ц	33.77	45.42	20.82	32.51	32.59	34.90	2.076	1.071	457.8	-5.7
ц	33.76	44.89	21.35	32.34	32.05	35.61	2.092	1.111	436.4	-6
Благодатное, псевдодипирамидальный (III) (n = 17)										
–	32.91	49.01	18.08	32.61	36.20	31.20	2.067	0.862	507.30	-7.40
–	32.78	49.25	17.97	32.53	36.42	31.05	2.074	0.853	525.80	-7.10
к	32.91	48.89	18.21	32.56	36.06	31.38	2.071	0.870	496.20	-7.80
ц	32.98	49.04	17.98	32.71	36.25	31.05	2.057	0.857	512.40	-7.10
к	32.96	49.23	17.81	32.74	36.44	30.82	2.055	0.846	525.80	-7.10
ц	32.97	49.21	17.82	32.74	36.43	30.83	2.054	0.846	525.80	-7.10
к	32.71	49.79	17.50	32.61	37.00	30.39	2.066	0.821	571.60	-6.00
к	33.13	48.63	18.24	32.76	35.83	31.41	2.053	0.877	478.10	-8.30
ц	32.75	49.33	17.92	32.51	36.50	30.99	2.076	0.849	532.10	-6.90
ц	33.06	48.50	18.45	32.62	35.67	31.71	2.065	0.889	465.40	-8.70
ц	32.83	49.32	17.86	32.61	36.51	30.89	2.067	0.846	532.10	-6.90
ц	33.14	48.52	18.34	32.73	35.71	31.56	2.055	0.884	468.70	-8.60
ц	32.93	49.42	17.65	32.77	36.65	30.59	2.052	0.835	542.50	-6.70
ц	32.86	49.35	17.78	32.66	36.56	30.78	2.062	0.842	536.30	-6.80
к	32.92	49.07	18.01	32.64	36.26	31.10	2.064	0.858	512.40	-7.10
ц	32.91	49.08	18.01	32.63	36.27	31.10	2.064	0.858	512.40	-7.10
к	32.93	49.00	18.07	32.63	36.19	31.18	2.065	0.862	507.30	-7.50

Примечание. В графе участок: к – край зерна, ц – центр. Аналитик Е.В. Корбовяк.

Note. к – grain edge, ц – grain center. Analyst Ye.V. Korbovyak.

ния минерала и, в частности, температуры. Структура арсенопирита может быть устойчивой как с избытком S, так и As, однако интервал устойчивости ограничен.

*Локальный химический состав зёрен арсенопирита.* Рентгеноспектральному анализу концентраций главных минералообразующих элементов подвергнуты зёрна арсенопирита, выбранные из объёма руды  $4 \times 4 \times 4$  см. В каждом зерне проведено одно, два, три определения – в центре и на краю зёрен (табл. 5). Локальный химический состав в изученных зёрнах минерала варьирует, мас. %: Fe 32.7–35.0; As 42.6–49.8; S 17.5–23.0 (при стехиометрическом составе Fe 34.3; As 46.0; S 19.7 мас. %). Отношения S/As и (S+As)/Fe изменяются от 0.821 до 1.262 и от 1.949 до 2.158, соответственно.

При значительном колебании состава минерала в целом, каждая из рассматриваемых выборок (проб) отличается по средним содержаниям Fe, As и S (табл. 6) и занимает обособленное поле на диаграмме S/As – S+As/Fe (рис. 9), в большей мере отражающей химический состав минерала, чем показатель S/As, широко используемый в публикациях. Обращает на себя внимание изменчивость содержания Fe, As и S в арсенопирите не только разных

месторождений, разновозрастных минеральных комплексов, морфологических типов, но и близрасположенных зёрен в рудной массе объёмом до  $100 \text{ см}^3$ , а также в разных участках кристаллов, имеющих миллиметровые размеры (см. табл. 5).

Наибольшая изменчивость состава в исследованных образцах отмечена для арсенопирита-II месторождения Олимпиада в разных кристаллах и в пределах одного зерна (S/As = 1.025–1.262 и S+As/Fe = 1.965–2.158) (см. рис. 9). В разных участках зёрен вариации содержаний типичны для As и S (0.5–1.0 мас. %), в меньшей степени – для Fe; в то же время широкая изменчивость проявлена в соотношениях всех трёх минералообразующих элементов (см. рис. 9).

Арсенопирит-I месторождения Олимпиада незначительно изменчив по отношению S/As = 0.971–1.012, но с широким интервалом изменчивости соотношения анионов и катионов (S+As/Fe = 1.949–2.137).

Арсенопирит-III из руды месторождения Благодатное более однороден и характеризуется незначительными вариациями состава с преобладанием мышьяка относительно серы (S/As = 0.821–0.889) и избытком суммы S и As над железом (S+As)/Fe =

Таблица 6

## Средний химический состав (мас. %) морфологических разновидностей арсенипиритов

Table 6

## Mean chemical composition (wt. %) of arsenopyrite varieties

Fe	As	S	(S+As)/Fe	S/As
(I) (n=22)				
<u>32.79–34.74</u>	<u>45.89–47.17</u>	<u>19.15–20.05</u>	<u>1.949–2.137</u>	<u>0.971–1.012</u>
33.88 (0.44)	46.43 (0.32)	19.69 (0.22)	2.035 (0.041)	0.991 (0.011)
(II) (n=34)				
<u>33.17–34.98</u>	<u>42.63–46.15</u>	<u>20.14–23.02</u>	<u>1.965–2.158</u>	<u>1.025–1.262</u>
34.03 (0.46)	44.73 (0.86)	21.24 (0.73)	2.067 (0.043)	1.110 (0.058)
(III) (n=17)				
<u>32.71–33.14</u>	<u>48.50–49.79</u>	<u>17.50–18.45</u>	<u>2.052–2.076</u>	<u>0.821–0.889</u>
32.92 (0.12)	49.10 (0.33)	17.98 (0.24)	2.063 (0.007)	0.856 (0.017)

*Примечание.* В числителе вариации содержаний, в знаменателе – среднее значение, в скобках – стандартное отклонение; n – количество определений. Аналитик Е.В. Корбовяк.

*Note.* Numerator – the range of contents; denominator – mean value; standard deviation is shown in brackets; n – number of analyses. Analyst Ye.V. Korbovyak.

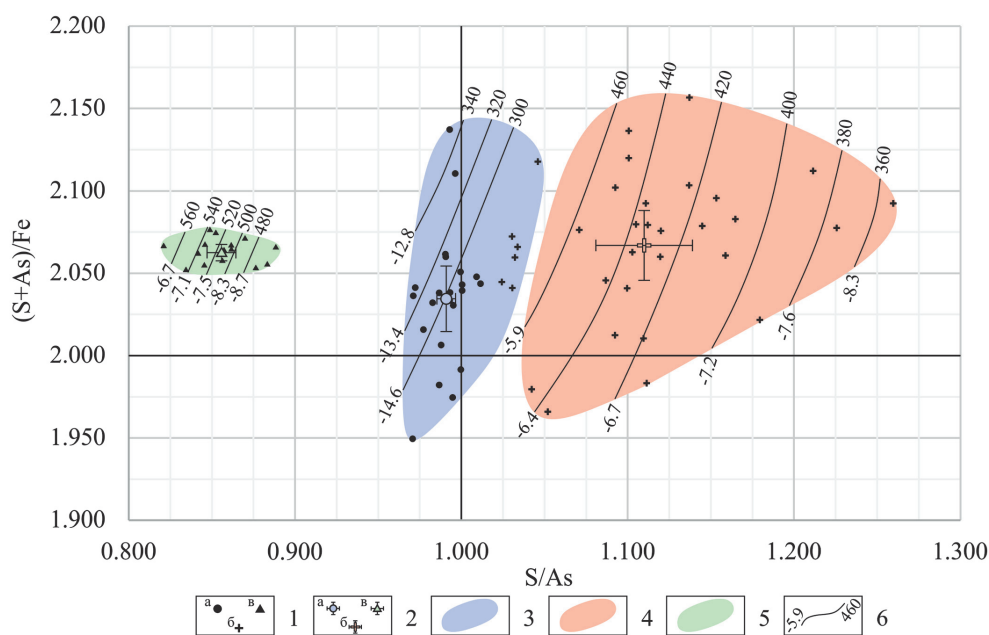


Рис. 9. Химический состав арсенипирита в координатах S/As и (S+As)/Fe.

Пересечение линий составов S/As = 1 и (S+As)/Fe = 2 соответствует химической стехиометрии. 1 – локальные химические анализы: а – (I), б – (II), в – (III); 2 – средние составы и их стандартное отклонение: а – (I), б – (II), в – (III); 3–5 – TX поля (Т – температура, X – активность серы): 3 – поле I и II, 4 – II, 5 – III; 6 – изолинии  $T_{\text{крист}}$ , °C и активности серы,  $\log \alpha_{S_2}$ .

*Fig. 9.* Chemical composition of arsenopyrite in S/As and (S+As)/Fe coordinates.

Interception of lines of S/As = 1 and (S+As)/Fe = 2 compositions corresponds to chemical stoichiometry. 1 – local chemical analyses: а – (I), б – (II), в – (III); 2 – mean chemical compositions and their standard deviation: а – (I), б – (II), в – (III); 3–5 – TX fields (T – temperature, X – S activity): 3 – fields I and II, 4 – II, 5 – III; 6 – isolines of  $T_{\text{crist}}$ , °C and S activity,  $\log \alpha_{S_2}$ .

2.052–2.076. Только в единичных зёрнах отмечены вариации концентраций As и S до  $\pm 0.5$  мас. %.

*Примеси благородных металлов.* В составе изученных арсенипиритов отмечается преимуще-

ственный дефицит Fe по локальным и средним значениям (см. рис. 9). Дефицит Fe в решётке минерала может компенсироваться примесями Co, Ni и, возможно, благородными металлами (Ген-

кин, 1998; Cabri et al., 2000; Тюкова и др., 2007). Наиболее низкие концентрации этих элементов зафиксированы в арсенопирите-I (г/т): Co 22.82; Ni 123.77; Au 1.94; Ag 0.11; Pt 0.01; Pd 0.03. Арсенопирит-II с большим дефицитом Fe и преобладанием S в структуре содержит более высокие концентрации примесей (г/т): Co 221.20; Ni 124.23; Au 93.67; Ag 1.13; Pt 0.02; Pd 0.08. Арсенопирит-III (с преобладанием концентраций As относительно S) характеризуется также повышенными содержаниями Co 166.65; Ni 621.10; Au 38.45; Ag 63.66; Pt 0.65; Pd 0.06 г/т. Повышенные концентрации Au в исследованных арсенопиритах (и из других месторождений Енисейского кряжа) наблюдаются не только при преобладании S, как это отмечалось ранее (Генкин, 1998; Акимов, 2004; Ковалёв и др., 2011), но и As в сравнении со стехиометричным составом (Sazonov et al., 2015). Ранее X. Ву с соавторами (Wu et al., 1990) отмечал высокие концентрации золота (до 1.7 мас. %) в богатых As зонах искусственно выращенного арсенопирита. Золото в арсенопирите присутствует в виде нарастающих частиц на гранях кристаллов, трещинных выделений, точечных обособлений, не связанных с трещинами, и «невидимой» формы, что отмечалось всеми исследователями арсенопирита золоторудных месторождений и подтверждается нами. Наши исследования руд золото-мышьяковых месторождений Енисейского кряжа показывают, что тончайшие частицы золота, включённые в арсенопирите и нарастающие на его зёрнах, являются своеобразными «выпотами» при деформационных преобразованиях золотосодержащего арсенопирита, концентрирующего «невидимое» золото. Локальные зондовые определения золота в арсенопирите показывают ступковое распределение повышенных концентраций Au в пределах зёрен, причём обычны и различия содержания Au в соседних кристаллах (Генкин, 1998). Метасоматический рост кристаллов арсенопирита в породах не исключает «захвата» тонкого кластогенного и мельчайших частиц хемогенного золота первично-осадочных пород, охарактеризованного детально в стратифицированных толщах золотосодержащего пояса Енисейского кряжа (Петров, 1976). Золото, при такой гипотезе, является инертным компонентом метасоматической реакции. Очень показательны SIMS-изображения зонального распределения разных концентраций золота в зонах роста, но при этом равномерной насыщенности, без существенных локальных ступков (Cabri et al., 2000). По мнению А.Д. Генкина (1998), это свиде-

тельствует о сокристаллизации невидимого золота с арсенопиритом в результате дестабилизации комплексов Au и As в связи с изменениями pH и  $fS_2$  гидротермального раствора. А.Д. Генкин (1998) и Л. Кабри (Cabri et al., 2000) отмечают, что «невидимое» золото в игольчатом арсенопирите месторождения Олимпиада представлено ковалентной и элементарной формами. По их мнению, эти формы взаимоисключающие в минерале и имеют разный генезис, без пояснения последнего.

*Геотермометрия.* Исследованные зёрна арсенопирита кристаллизовались в широком интервале температур ( $< 300\text{--}542.5\text{ }^\circ\text{C}$ ), оценённых по разработанному геотермометру (Kretschmar et al., 1976; Scott, 1983) при изменчивой активности S в растворах ( $\log \alpha_{S_2} = -5.7\text{...}-14.6$ ) как в различных пробах, так и зёрнах одной выборки (см. табл. 5, 6): I – наиболее стехиометричный ( $< 300\text{--}344.8\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\log \alpha_{S_2} = -12.8\text{...}-14.6$ ); II – с избытком серы ( $346.8\text{--}457.8\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\log \alpha_{S_2} = -5.7\text{...}-8.3$ ); III – с избытком мышьяка ( $465.4\text{--}542.5\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\log \alpha_{S_2} = -6.7\text{...}-8.7$ ). Значительный диапазон полученных значений, вероятно, свидетельствует о неоднородности физико-химических параметров среды образования метакристаллов арсенопирита. Обращает на себя внимание скачкообразное изменение температуры в сторону повышения и понижения, фиксируемое по составу центральных и краевых участков метакристаллов. Следует отметить, что разработчики геотермометров на основе экспериментальных данных указывают на многочисленные ограничения сопоставимости эксперимента с природными условиями.

## Выводы

В арсенопиритах золото-мышьякового месторождения Благодатное и золото-сурьмяно-мышьякового Олимпиада установлены значительные вариации содержания S и As при меньших – Fe; предложена диаграмма соотношений S/As – (S+As)/Fe в составе арсенопирита. Более сернистый состав имеет игольчатый арсенопирит-II месторождения Олимпиада, а разновидность арсенопирита псевдодипирамидального облика (I) характеризуется высокой степенью химической и структурной стехиометрии. Псевдодипирамидальный арсенопирит-III месторождения Благодатное более мышьяковистый. Все три разновидности характеризуются дефицитом железа.

Методом ЯГРС выявлено, что основная степень окисления железа в изученных арсенопиритах –



Fe<sup>+2</sup>. Лигандное окружение атома Fe варьирует в зависимости от химического состава. Для стехиометричного арсенопирита-I доля Fe в основной позиции 95 %, для обогащённого S арсенопирита-II – 73 %, обогащённого As арсенопирита-III – 56 %. В арсенопиритах-II и -III в качестве примесных структурных форм преобладают FeS<sub>2</sub> и FeAs<sub>2</sub>, соответственно, и отмечено присутствие высокоспинового железа Fe<sup>+2</sup> (на уровне ошибки), которое наиболее приемлемо для изоморфного замещения золотом.

Рентгеноструктурное исследование не выявило дополнительных кристаллохимических позиций для атомов Fe ни в одном из образцов. Катионная решётка структуры практически не изменяется, однако нельзя исключить небольшого «размытия» основной позиции атома Fe. Происходящие изменения в основном затрагивают анионную подрешётку. Обнаружено разупорядочение лигандного окружения Fe. Замещение S на As (и наоборот) сопровождается небольшим сдвигом атомной позиции Fe из-за разницы межатомных расстояний Fe–S и Fe–As. В результате образуется набор состояний атома Fe, различающихся по составу координационной сферы и по пространственной конфигурации заместителей. Разупорядочение координационного окружения фиксируется ЯГР спектроскопией.

Образование метазёрен арсенопирита метасоматически кристаллизующегося агрегата в разных по размеру участках рудных тел осуществлялось в неоднородном температурном поле, с разной активностью S в растворах разных участков образующейся руды, что отражается в структуре и составе минерала. Вариации содержания Fe в метакристаллах арсенопирита определяются концентрацией Fe в исходном минеральном агрегате и инертностью в процессе метасоматоза, в то время как содержания S и As («вполне подвижных» компонентов) определяется их парциальным давлением в растворе. Высокая степень переохлаждения раствора при кристаллизации игольчатого арсенопирита сказалась на неоднородности его состава, размерах кристаллитов и на концентрации напряжений в кристалле, что привело к ограничению размера его кристаллов. Уменьшение размеров кристаллитов и повышение концентраций напряжений проявлено в уширении пиков рентгенограмм арсенопирита-II и -III.

Разновидности нестехиометричного арсенопирита обогащены золотом. В руде месторождения Олимпиада «упорное», не извлекаемое цианированием золото связано с арсенопиритом-II. Предпо-

лагается, что тончайшие частицы золота, включённые в минерале и нарастающие на поверхностях зёрен, являются своеобразными «выпотами» при деформационных преобразованиях и рекристаллизации золотосодержащего арсенопирита, концентрирующего «невидимое» структурно связанное золото.

Метасоматический рост кристаллов арсенопирита в породах не исключает «захвата» тонкого кластогенного и мельчайших частиц хемогенного золота первично-осадочных пород. Прямых свидетельств вхождения золота в кристаллическую решётку арсенопирита не получено, однако высокая устойчивость её в изученных нами образцах не исключает эту возможность.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, программа «Организация проведения научных исследований», № 1025 и Фонда Михаила Прохорова (договор № АМ-94/15 и АМ-35/16).*

## Литература

Акимов Г.Ю. Геология и генезис золото кварцевого оруденения Верхне-Индибирского района на примере месторождений Нагорное и Тарынское / Автореф. дисс... кандидата геол.-минерал. наук. Москва, 2004. 28 с.

Генкин А.Д. Золотоносный арсенопирит из золоторудных месторождений: внутреннее строение зёрен, состав, механизм роста и состояние золота // Геол. рудн. месторожд. 1998. Т. 40. № 6. С. 551–557.

Ковалёв К.Р., Калинин Ю.А., Наумов Е.А., Колесникова М.К., Королюк В.Н. Золотоносность арсенопирита золото-сульфидных месторождений восточного Казахстана // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 2. С. 225–242.

Мурзин В.В., Семенкин В.А., Сустанов С.Г., Кринов Д.И., Пикулев А.И., Мильдер О.Б. Неэквивалентные позиции атомов железа в золотосодержащем арсенопирите по данным Мёссбауэровской спектроскопии // Геохимия. 2003. № 8. С. 893–901.

Петров В.Г. Золото в опорных разрезах верхнего докембрия западной окраины Сибирской платформы. Новосибирск: Наука, 1976. 211 с.

Полева Т.В., Сазонов А.М. Геология золоторудного месторождения Благодатное в Енисейском крае. М.: Издат. дом «Экономическая газета», 2012. 290 с.

Сазонов А.М., Ананьев А.А., Полева Т.В., Хохлов А.Н., Власов В.С., Звягина Е.А., Федорова А.В., Ти-

шин П.А., Леонтьев С.И. Золоторудная металлогеология Енисейского кряжа: геолого-структурная позиция, структурные типы рудных полей // Журнал Сибирского федерального ун-та. Серия: Техника и технологии. 2010. Т. 3. № 4. С. 371–395.

Тюкова Е.Э., Ворошин С.В. Состав и парагенезисы арсенопирита в месторождениях и вмещающих породах Верхне-Колымского региона (к интерпретации генезиса сульфидных ассоциаций). Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2007. 107 с.

Bindi L., Moelo Y., Leone P., Suchaud M. Stoichiometric arsenopyrite, FeAsS, from La Roche-Balue Quarry Loire-Atlantique, France: Crystal structure and Mossbauer study // Can. Mineral. 2012. V. 50. P. 471–479.

Buerger M.J. The symmetry and crystal structure of the minerals of the arsenopyrite group // Zeitschr. Kristallogr. 1936. 95. P. 83–113.

Cabri L.J., Newville M., Gordon R., Crozier D., Sutton S., McMahon G., De-Tong Jiang. Chemical speciation of gold in arsenopyrite // Can. Mineral. 2000. V. 38. P. 1265–1281.

Cipriani C., Borrini D., Mazzetti G. Revisione della collezione di arsenopiriti del Museo di Mineralogia dell'Universita di Firenze // Mus. Scient. 1998. 14. P. 219–228.

Fedorov V.E., Evstafyev V.K., Kirik S.D., Mischenko A.V. Synthesis, structure and properties of the novel niobium chalcogenides NbXY // Russian J. of Inorganic Chemistry. 1981. V. 26. № 10. P. 2701–2707.

Fuess H., Kratz T., Topel-Schadt J., Mieke, G. Crystal structure refinement and electron microscopy of arsenopyrite // Zeitschr. Kristallogr. 1987. 179. P. 335–346.

Kirik S.D. Refinement of the crystal structures along the powder pattern profile by using rigid structural constraints // Crystallography. 1985. 30. P. 185–187.

Kirik S.D., Dubkov A.A., Dubkova S.A., Sharonova O.M., Anshits A.G. // Zeolites. 1992. 12. P. 292–298.

Kjekshus A., Nicholson D.G. The significance of  $\pi$  black-bonding in compounds with pyrite, marcasite and arsenopyrite type structure // Acta Chem. Scand. 1971. 25. P. 866–876.

Kretschmar, U., Scott, S.D. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe–As–S and their application // Can. Mineral. 1976. 14. P. 364–386.

Kruse O. Mössbauer and X-ray study of the effects of vacancy concentration in synthetic hexagonal pyrrhotites // Amer. Min.. 1990. V. 75. P. 755–763.

LeBail A., Duroy H., Fourquet J.L. Ab-initio structure determination of LiSbWO<sub>6</sub> by X-ray powder diffraction // Mater. Res. Bull. 1988. 23. P. 447–452.

Morimoto N., Clark L.A. Arsenopyrite crystalchemical relations // Am. Mineral. 1961. 46. P. 1448–1469.

Sazonov A., Zviagina E., Sil'janov S. Typomorphism of arsenopyrite of gold deposits (Central Siberia) / Book of Abstracts of the ICAM. 2015. P. 54.

Scott S.D. Chemical behaviour of sphalerite and arsenopyrite in hydrothermal and metamorphic environments // Min. Mag. 1983. V. 47. P. 427–435.

Wu X., Delbove F., Tourey J.C. Conditions of formation of gold-bearing arsenopyrite: a comparison of synthetic crystals with samples from Le Chatelet gold deposit, Creuse, France // Mineralium Deposita. 1990. V. 25 (Suppl.). P. 8–12.

Поступила в редакцию 5 сентября 2016 г.