

## ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АРСЕНОПИРИТА И ПИРИТА ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НАТАЛКИНСКОЕ (СЕВЕРО-ВОСТОК РОССИИ) МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2020 г. Р. Г. Кравцова<sup>a, \*</sup>, В. Л. Таусон<sup>a, \*\*</sup>, Н. А. Горячев<sup>a, b</sup>, А. С. Макшаков<sup>a</sup>,  
К. Ю. Арсентьев<sup>c</sup>, С. В. Липко<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия

<sup>b</sup>Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт ДВО РАН  
ул. Портовая, 16, Магадан, 685000 Россия

<sup>c</sup>Лимнологический Институт СО РАН  
ул. Улан-Баторская, 3, Иркутск, 664033 Россия

\*e-mail: krg@igc.irk.ru

\*\*e-mail: vltauson@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 18.06.2019 г.

После доработки 22.10.2019 г.

Принята к публикации 22.10.2019 г.

Приводятся новые данные о минеральном и химическом составе природного поверхностного слоя кристаллов арсенопирита и пирита Наталкинского золоторудного месторождения (Северо-Восток России). Методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектрометрией изучены зерна арсенопирита и пирита, отобранные из метасоматитов и из кварцевых жил и прожилков. В поверхностном слое кристаллов сульфидов из метасоматитов примесей, за исключением As в пирите (до 2.48 мас. %), не обнаружено. Поверхностный слой кристаллов арсенопирита из жил и прожилков содержит примеси (в мас. %): Pt (до 2.11), U (до 2.03), Hg (до 1.11), Au (до 0.96), реже Ru (до 1.44), Ir (до 0.67), Os (до 0.64), Ag (до 0.71) и Cu (до 0.56), а пирита – As (до 2.24), Pt (до 2.88) и Cu (до 0.69). Выявленные повышенные концентрации примесей связываются, в основном, с существованием неавтономных фазовых образований.

**Ключевые слова:** арсенопирит, пирит, СЭМ-ЭДС, поверхность, микровключения, неавтономные фазы, благородные металлы, Наталкинское золоторудное месторождение, Северо-Восток России

**DOI:** 10.31857/S0016752520050040

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование форм нахождения (ФН) рудных элементов, в том числе, благородных металлов с целью изучения генезиса месторождений и их вклада в качество руд – одна из важнейших задач геохимии эндогенного рудообразования. Важную роль в этом отношении играют особенности состава поверхностного слоя кристаллов пирита и арсенопирита – главных рудных минералов на большинстве месторождений золота (Таусон и др., 2009, 2014; Таусон, Кравцова, 2004; Кравцова и др., 2015). Наталкинское месторождение – одно из крупнейших месторождений золота России (Григорьев и др., 2007; Горячев и др., 2008 и другие). Кроме золота, в пробах руд этого месторождения установлены платиноиды, в первую очередь Pt, до десятков г/т и Pd, до первых г/т (Ворошин и др.,

1995; Гончаров и др., 2002; Плюснина и др., 2003). В то же время минеральных форм благородных металлов, кроме самородного золота и серебра, до сих пор не обнаружено, несмотря на специально проведенные исследования. Так О.Т. Соцкой с соавторами на базе аппаратно-программной системы QEMSCAN (FEI Company, США) на поверхности арсенопирита и пирита были установлены только микровключения золота (Sotskaya et al., 2012). Ранее нами с помощью методов атомно-абсорбционной спектрометрии с обработкой по технологии СВАДМ (статистические выборки аналитических данных для монокристаллов) и ЛА-ИСП-МС (лазерная абляция – индуктивно-связанная плазма – масс-спектрометрия) в арсенопиритах этого месторождения были выявлены две основные неминеральные формы равномерно распределенных Au, Pt и Pd – структурная и по-

верхностно-связанная. Установлено, что природа их высоких концентраций в этом сульфиде, в основном, поверхностная (Кравцова и др., 2015). Изучение типоморфизма (включая в это понятие типохимизм) поверхности арсенопирита и пирита на золоторудном месторождении Наталкинское продолжено, и его результаты легли в основу настоящей работы.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Наталкинское золоторудное месторождение находится на территории Магаданской области, входит в состав Омчакского рудно-россыпного узла (Григоров и др., 2007). Оно относится к золото-сульфидно-вкрапленному типу и характеризуется сложным метаморфогено-гидротермальным (Гончаров и др., 2002) или магматогенно-гидротермальным генезисом, с частичным вовлечением вещества вмещающих пород (Горячев и др., 2008). Руды формируют однотипную по внутреннему строению залежь, состоящую из каркаса протяженных линейных зон кварцевых, карбонат-кварцевых, сульфидно-кварцевых жил и прожилков, окруженных широким ореолом сульфидизированных пород. Характеризуются руды, в целом, одним и тем же элементным и минеральным составом, отличаясь только количественными соотношениями. Арсенопирит и пирит – самые распространенные сульфиды на данном месторождении. В образцах руды, из которых они отбирались, были установлены такие нерудные минералы как кварц, карбонаты, полевые шпаты, серицит и хлорит. Из рудных минералов, наряду с арсенопиритом и пиритом (4–7%), были установлены галенит, сфалерит, халькопирит, самородное золото и рутил (менее 1%). Самородное золото пробностью от 750 до 900‰, реже низкопробное (электрум), в основном крупное (от 0.1 до 2–3 мм), находится, главным образом, в свободном состоянии в жильном кварце и в сростках с сульфидными минералами (Гончаров и др., 2002; Горячев и др., 2008). Проведено изучение поверхности 20 кристаллов арсенопирита и 14 – пирита из 7 проб (по 8–10 кг) прожилково-жильных и прожилково-вкрапленных руд, наиболее богатых по содержанию золота (1.5–30.2 г/т).

Следует оговориться, что в настоящей работе под поверхностью кристалла или его грани понимается слой, в котором изменены стехиометрические отношения компонентов минерала и проявлены специфические образования – неавтономные фазы (НФ) и продукты их эволюции – микро- и наноразмерные включения (Таусон и др., 2009, 2014; Tauson et al., 2018).

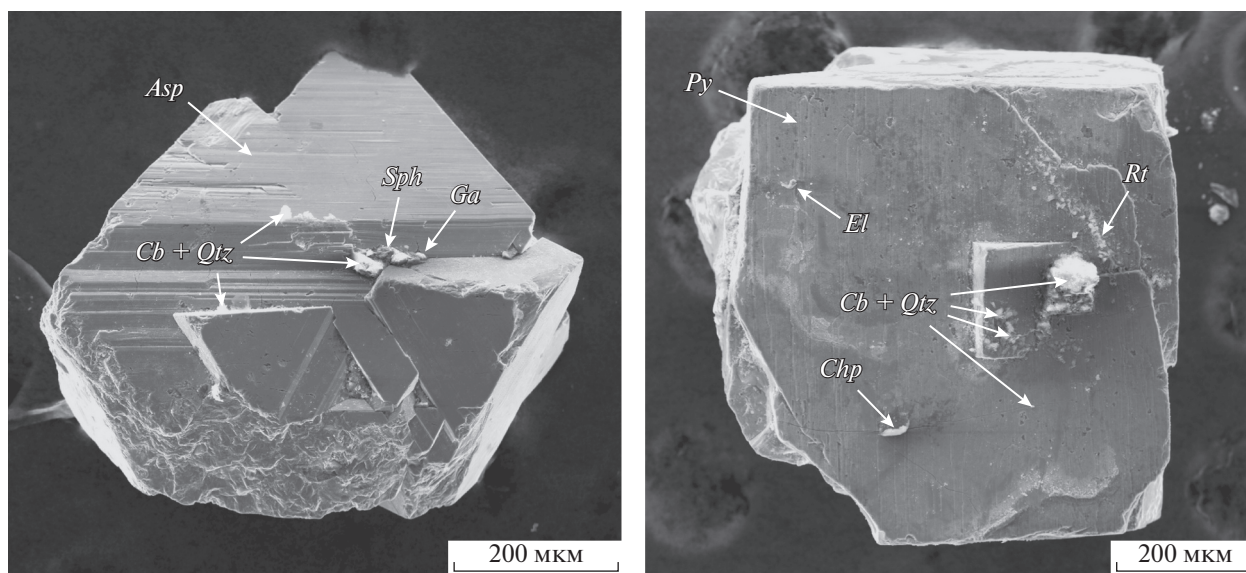
Одним из методов, наиболее полно характеризующим особенности поверхности минералов, является сканирующая электронная микроскопия, сопряженная с энергодисперсионной спек-

трометрией (СЭМ-ЭДС). Поверхность кристаллов арсенопирита и пирита изучалась с помощью метода СЭМ-ЭДС на растровом электронном микроскопе FEI Company Quanta 200 с энергодисперсионной приставкой EDAX (США) с беззотным охлаждением (ЛИН СО РАН, г. Иркутск, аналитик К.Ю. Арсентьев). Максимальное пространственное разрешение прибора с вольфрамовым катодом и стандартным детектором вторичных и обратно-рассеянных электронов составляет 3.5 нм. При элементном анализе оно составляло 1–2 мкм. ЭДС-приставка с помощью программного обеспечения EdaxGenesis позволяет проводить не только качественный, но и количественный анализ элементов в широком диапазоне (от Ве до U) с разрешением 127 эВ и пределом обнаружения для рассматриваемых элементов 0.5 мас. %. Микрофотосъемка поверхности и анализ поверхностного слоя кристаллов выполнены в условиях высокого вакуума, без напыления и при ускоряющем напряжении 30 кВ. Элементный анализ производится на ровной природной площадке со стороны не менее 2 мкм. Предусмотрено позиционирование в электронном микроскопе участка, предварительно исследованного в сканирующем зондовом микроскопе СММ-2000. Это позволяло выбирать и исследовать участки с минимальной естественной шероховатостью, приближающиеся по этому параметру к полированным поверхностям (несколько нанометров). Расчет концентраций осуществлялся ZAF-методом. В основе метода лежит измерение в одинаковых условиях интенсивности рентгеновского излучения  $i$ -того элемента образца ( $J_i$ ) и эталона известного состава, содержащего данный элемент ( $J_{(i)}$ ), за вычетом величины интенсивности рентгеновского излучения фона с последующей нормализацией на 100%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучены природные поверхности сульфидных минералов (арсенопирита и пирита) двух групп: (1) арсенопирит и пирит из метасоматитов, и (2) эти же минералы из прожилков и жил кварцевого состава. Для проведения исследования отбирались идиоморфные псевдоромбические кристаллы арсенопирита и кубические кристаллы пирита размером 0.5–2 мм. Изучение методом СЭМ-ЭДС показало присутствие на поверхности большинства кристаллов значительного количества микронных и субмикронных минеральных включений: кварц, карбонат, углеродистое вещество, реже калиевый полевой шпат, альбит, чешуйки серицита. Часто кварц и карбонат присутствуют в виде относительно крупных включений, образуют агрегаты, а также тонкие кварцевые, кварц-карбонатные и углеродистые пленки.

На поверхности минералов, отобранных из метасоматитов и отнесенных к первой группе,



**Рис. 1.** Кристаллы арсенопирита (*Asp*) и пирита (*Py*) второй группы с микровключениями карбоната (*Cb*), кварца (*Qtz*), сфалерита (*Sph*), галенита (*Ga*), электрума (*El*), халькопирита (*Chp*) и рутила (*Rt*), отобранные из рудных жил и прожилков. Здесь и далее – изображения даны во вторичных электронах.

преобладают микровключения нерудных минералов. Представлены они, в основном, зернами и агрегатами кварца и карбоната. Широко распространены пленки кварцевого, кварц-карбонатного и углеродистого состава. Присутствует микрографит. Из рудных минералов редко встречаются только оксиды титана.

На поверхности минералов, отобранные из рудных жил и прожилков, отнесенных ко второй группе, наряду с нерудными образованиями, часто развиты включения и микровключения золота, сфалерита, халькопирита, рутила, реже галенита (рис. 1–3). Минеральные включения, в основном, приурочены к микротрещинам, интерстициям и кавернам граней арсенопирита и пирита. Нередко встречаются минералы на поверхности которых видимых рудных включений и микровключения нет (рис. 2). Часть изученных нами поверхностей в

той или иной степени окислена и углеродизирована. Наблюдается нарушение соотношения концентраций основных элементов по сравнению с формульным составом этих минералов (табл. 1–3). Иногда на поверхности арсенопирита отмечаются золотины причудливой формы, имеющие скелетную структуру (см. рис. 3). По данным ЭДС анализа поверхностный слой золотины, которая представлена электрумом (табл. 1), содержит примеси U (до 1.43 мас. %), Pt (до 0.73 мас. %) и Hg (до 0.75 мас. %).

Для изучения химического состава поверхностного слоя кристаллов арсенопирита и пирита выбирались так называемые “чистые” площадки, практически не имеющие видимых включений и значительных дефектов (рис. 4). Размер таких площадок составлял (в мкм): 10 × 10, 20 × 20, 30 × 30. С целью исключения эффекта различного захвата

**Таблица 1.** Химический состав (в мас. %) поверхностного слоя скелетного включения электрума (точки 1–4) на поверхности кристалла арсенопирита, и зерна электрума (точка 5) на поверхности мышьяковистого пирита. Месторождение Наталкинское

<i>n</i>	Au	Ag	C	O	Fe	As	Hg	Pt	Os	Ir	Rh	U
1	<b>48.65</b>	<b>33.42</b>	6.23	2.60	3.30	4.00	0.66	0.62	<i>0.33</i>	<i>0.33</i>	<i>0.16</i>	0
2	<b>48.92</b>	<b>32.67</b>	7.83	2.64	2.92	4.07	0	0	0	0	<i>0.11</i>	0.84
3	<b>46.97</b>	<b>33.91</b>	7.53	2.58	2.97	4.09	<i>0.31</i>	<i>0.42</i>	0	0	<i>0.10</i>	1.12
4	<b>49.21</b>	<b>33.41</b>	5.65	2.65	0.80	4.77	0.75	0.73	<i>0.30</i>	<i>0.30</i>	0	1.43
5	<b>58.61</b>	<b>36.35</b>	0	0	1.27	3.77	0	0	0	0	0	0

Примечания. *n* – точки замера. Здесь и далее в табл. 2, 3: сумма приведена к 100%, основной состав выделен жирным шрифтом, содержания элементов ниже предела обнаружения ЭДС (<0.5 мас. %) – курсивом, 0 – не обнаружено. Аналитические линии – AuL<sub>α</sub>, AgL<sub>α</sub>, CK<sub>α</sub>, OK<sub>α</sub>, FeK<sub>α</sub>, AsK<sub>α</sub>, HgL<sub>α</sub>, PtL<sub>α</sub>, OsL<sub>α</sub>, IrL<sub>α</sub>, RhL<sub>α</sub>, UL<sub>α</sub>. Высокие Fe и As вероятнее всего вызваны влиянием захвата матрицы (арсенопиритовой или, в случае точки 5, пиритовой “подложки”).

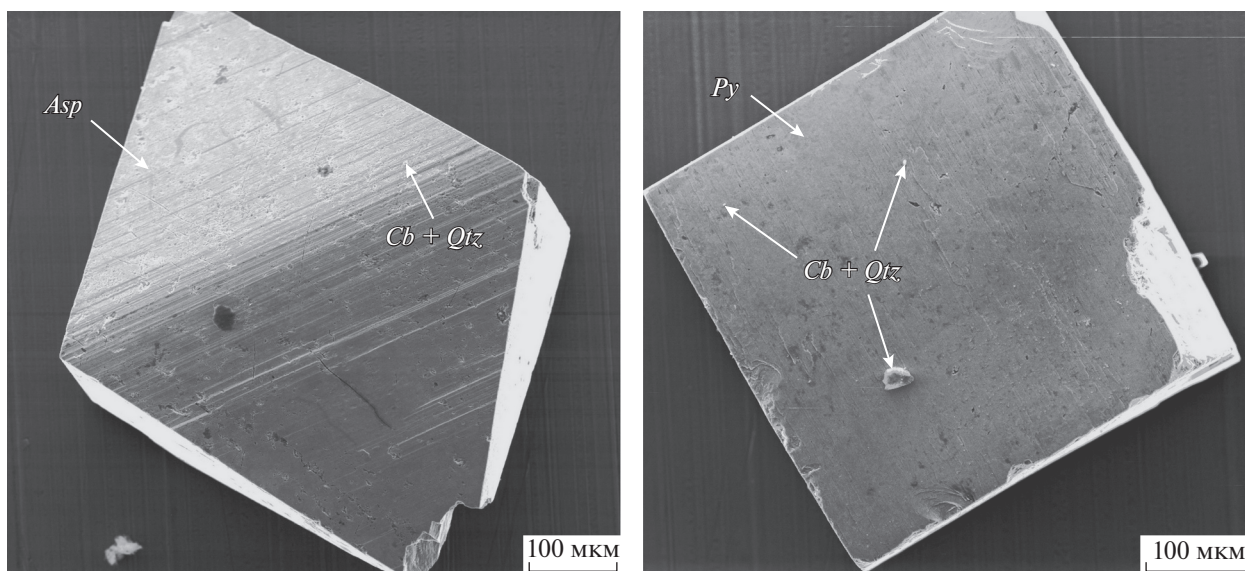


Рис. 2. Кристаллы арсенопирита (*Asp*) и пирита (*Py*) второй группы с микровключениями карбоната (*Cb*) и кварца (*Qtz*), отобранные из рудных жил и прожилков.

кристаллом примесей растущими гранями разного кристаллографического типа, при сканировании выбирались грани со штриховкой: для арсе-

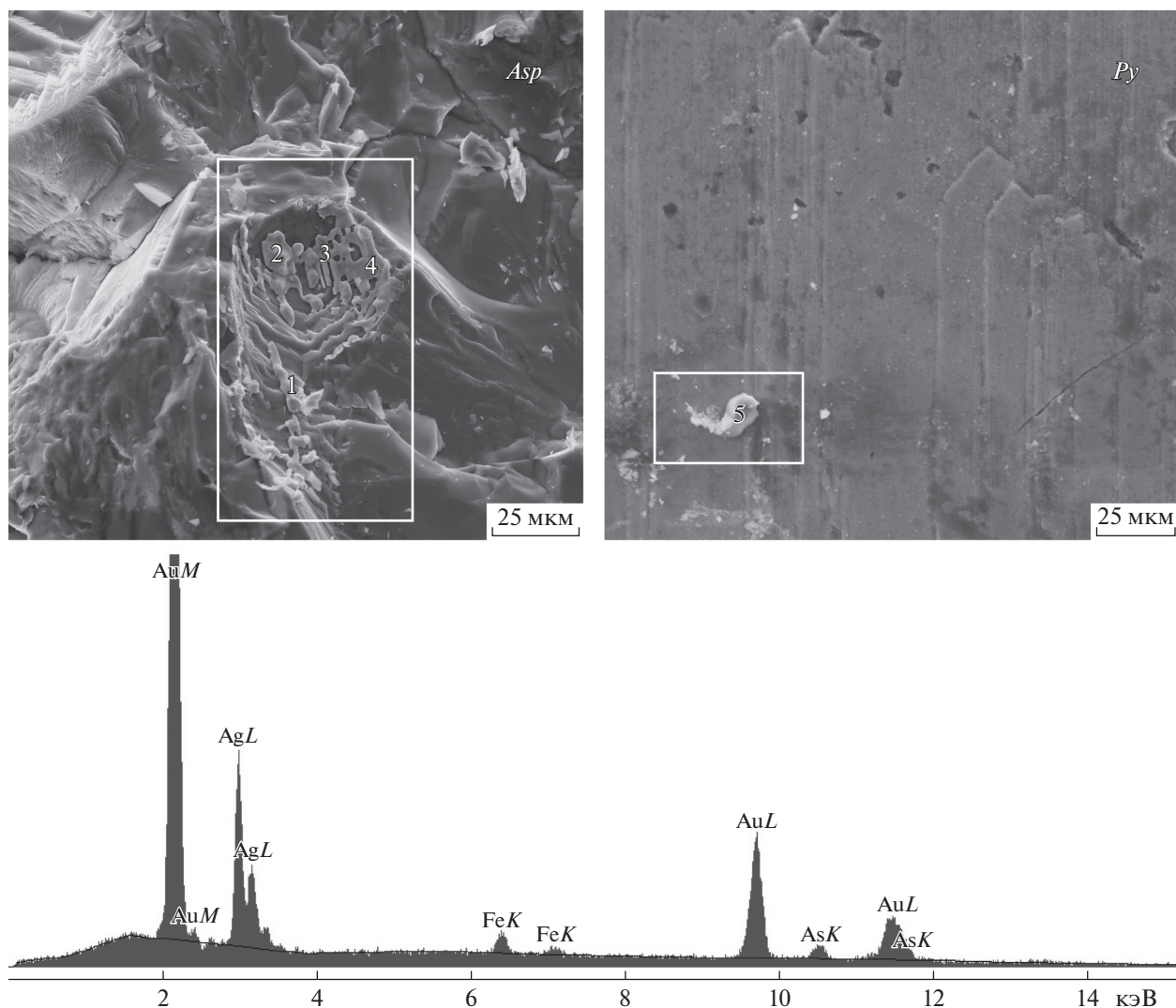
нопирита – призмы {141}, для пирита – куба {100}. Элементный состав поверхностного слоя кристаллов приведен в табл. 2, 3.

Таблица 2. Химический состав (в мас. %) поверхностного слоя кристаллов арсенопирита с микронными включениями нерудных минералов на его поверхности (1–5). Месторождение Наталкинское

<i>N</i>	<i>n</i>	Fe	As	S	C	O	Al	Si	K	Na	Hg	Au	Ag	Cu	Ti	Pt	Os	Ir	Ru	U
Арсенопирит первой группы																				
1	1	29.35	34.68	23.17	1.62	7.85	1.31	0.48	0.75	0.57	0	0	0	0	0.22	0	0	0	0	0
	2	28.96	33.69	22.07	5.29	5.83	3.02	0.66	0	0.48	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	1	29.84	34.13	24.76	2.73	2.48	5.01	0.26	0.07	0.66	0	0	0	0	0.06	0	0	0	0	0
	2	28.24	32.34	22.81	4.71	5.19	4.97	0.91	0.16	0.60	0	0	0	0	0.07	0	0	0	0	0
3	1	32.95	35.70	20.20	3.55	4.86	1.74	0.39	0.13	0.39	0	0	0	0	0.09	0	0	0	0	0
	2	33.98	38.65	21.30	1.90	1.43	1.88	0.28	0.10	0.43	0	0	0	0	0.05	0	0	0	0	0
4	1	31.56	40.95	16.23	4.54	4.46	1.22	0.32	0	0	0	0	0.25	0.30	0.17	0	0	0	0	0
	2	31.66	41.52	17.11	2.09	5.04	1.89	0.23	0	0	0	0	0	0.30	0.16	0	0	0	0	0
5	1	25.86	28.71	23.27	5.61	4.55	10.22	0.64	0.17	0.54	0	0	0	0.32	0.11	0	0	0	0	0
	2	21.29	21.68	17.33	6.52	17.85	8.31	5.48	0.75	0.57	0	0	0	0	0.22	0	0	0	0	0
Арсенопирит второй группы																				
6	1	31.59	35.96	23.39	2.82	2.04	1.22	0.16	0	0	0.65	0.67	0.23	0	0	0.47	0	0	0	0.80
	2	32.46	35.65	20.18	3.39	2.49	1.27	0.21	0	0	1.08	0.86	0.31	0	0	0.61	0	0	0	1.49
	3	31.89	36.76	20.76	3.67	1.52	0.60	0.15	0	0	1.05	0.94	0.28	0	0	0.78	0	0	0	1.60
7	1	29.99	36.32	20.43	4.31	2.44	1.17	0.11	0	0	1.11	0.93	0.11	0	0	1.05	0	0	0	2.03
	2	28.86	39.01	20.63	4.55	2.52	0.54	0.18	0	0	0.86	0.78	0.24	0	0	0.44	0	0	0	1.39
8	1	32.64	41.75	16.13	3.94	1.51	0	0	0	0	0.95	0.67	0	0	0	0.54	0.57	0.44	0	0.86
	2	32.13	43.39	14.20	2.33	1.39	0	0	0	0	0.87	0.96	0.21	0	0	0.95	0.64	0.67	0.97	1.29
	3	32.34	43.08	15.43	1.08	1.01	0	0	0	0	0.91	0.94	0.71	0	0	0.92	0.67	0.69	1.02	1.20
9	1	34.02	40.16	15.11	4.59	2.70	0	0	0	0	0.49	0.26	0	0	0	0.37	0.14	0.29	1.44	0.43
	2	34.69	41.47	13.75	4.75	1.75	0	0	0	0	0.48	0.46	0	0	0	0.36	0.21	0.24	1.24	0.60
10	1	30.79	41.18	17.08	3.95	3.22	1.02	0.09	0	0	0	0	0	0.56	0	2.11	0	0	0	0
	2	31.91	41.72	19.02	1.90	2.11	1.38	0.08	0	0	0	0	0.12	0.52	0.14	1.10	0	0	0	0

Примечания. Pd, Rh, F, Cl, Pb, Zn, Mo, W, Bi, PЗЭ не обнаружены. Здесь и далее в табл. 3: *N* – порядковый номер кристалла, *n* – порядковый номер площадки замера в кристалле. Аналитические линии – FeK<sub>α</sub>, AsK<sub>α</sub>, SK<sub>α</sub>, CK<sub>α</sub>, OK<sub>α</sub>, AlK<sub>α</sub>, SiK<sub>α</sub>, KK<sub>α</sub>, NaK<sub>α</sub>, HgL<sub>α</sub>, AuL<sub>α</sub>, AgL<sub>α</sub>, CuK<sub>α</sub>, TiK<sub>α</sub>, PtL<sub>α</sub>, OsL<sub>α</sub>, IrL<sub>α</sub>, RuL<sub>α</sub>, UL<sub>α</sub>.





**Рис. 3.** Фрагменты поверхности арсенипирита (*Asp*) и пирита (*Py*) второй группы, отобранные из рудных жил и прожилков. В рамках: слева – агрегат золота (электрума), кварца и карбоната; справа – включение электрума (увеличенный фрагмент кристалла пирита, изображенного на рис. 1). 1–5 – точки определения содержаний элементов, указанных в табл. 1. Ниже даны рентгеновские энергетические спектры электрума (точка 5).

Примесей рудных элементов с содержанием  $>0.5$  мас. % в поверхностном слое арсенипирита первой группы не установлено, а в пирите этой группы как постоянная примесь отмечен только As (до 2.48 мас. %). Специфика поверхностного слоя (типохимизм поверхности) арсенипирита и пирита, отнесенных ко второй группе, проявлена особенно отчетливо. Так, на участках “чистой” поверхности (без микровключений рудных минералов) арсенипирита этой группы в качестве примеси в поверхностном слое присутствуют (в мас. %): Pt (до 2.11), U (до 2.03), Hg (до 1.11), Au (до 0.96), реже Ru (1.44), Ir (до 0.67) и Os (до 0.64), в единичных случаях Ag (до 0.71) и Cu (до 0.56) (см. табл. 2). В то же время в поверхностном слое пирита этой группы присутствуют (в мас. %): As (до 2.24), Pt (до 2.88) и Cu (до 0.69) (табл. 3).

При рассмотрении таблиц возникает вопрос о природе повышенных и относительно устойчивых содержаний Al на поверхности пирита (в меньшей мере – арсенипирита). Возможно, это следствие существования в поверхностном слое неавтономных фаз субмикронной толщины, включающей в свой состав Al и другие несовместимые элементы. На основании эксперимента (Таусон и др., 2017) можно предполагать, что Al совместно с  $Fe^{3+}$  присутствует в сульфоксидной форме (сульфат, тиосульфат) в составе НФ. С другой стороны, ранее нами методами рентгеновской фотоэлектронной и оже-электронной спектроскопии (РФЭС и ОЭС) было выявлено существование на поверхности пирита субмикронного ( $\sim 0.5$  мкм) покрытия, содержащего литофильные элементы – Al,

**Таблица 3.** Химический состав (в мас. %) поверхностного слоя кристаллов пирита с микронными включениями нерудных минералов на его поверхности. Месторождение Наталкинское

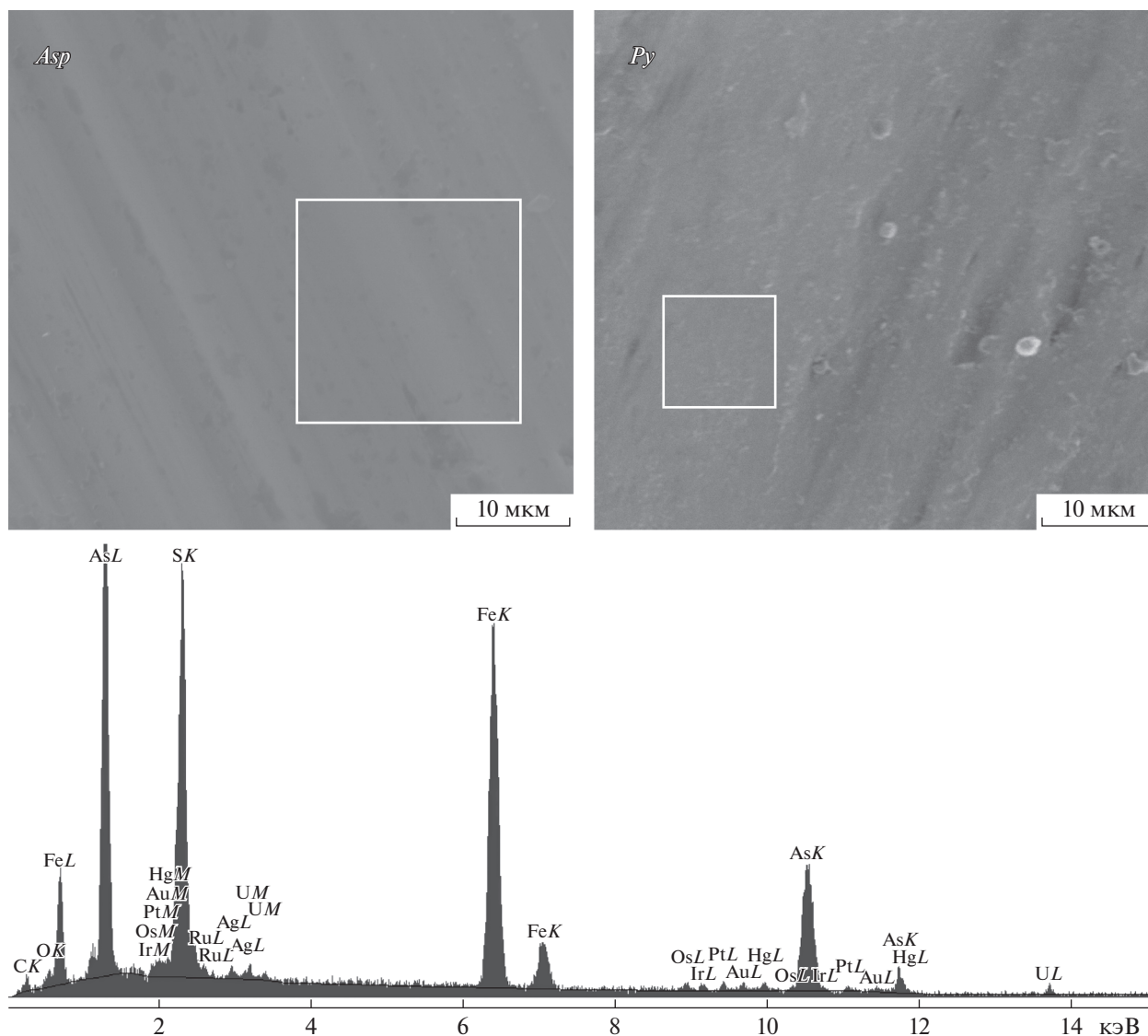
N	n	Fe	S	C	O	Al	Si	Ca	Na	K	As	Cu	Ti	Pt
Пирит первой группы														
1	1	<b>41.94</b>	<b>43.67</b>	6.37	4.38	1.09	0.81	0.15	0	0.09	1.43	0	0.07	0
	2	<b>39.52</b>	<b>46.54</b>	4.24	6.38	0.92	0.39	0.15	0	0.13	1.62	0	0.11	0
2	1	<b>45.40</b>	<b>40.04</b>	3.88	4.94	2.47	0.33	0.14	0.18	0.13	2.32	0	0.17	0
	2	<b>42.42</b>	<b>33.20</b>	4.51	11.72	3.88	1.09	0.32	0.08	0.19	2.48	0	0.11	0
	3	<b>42.91</b>	<b>39.40</b>	4.40	7.17	2.18	0.81	0.28	0.15	0.27	2.13	0	0.30	0
3	1	<b>38.54</b>	<b>51.21</b>	2.49	4.60	0.86	0.17	0.27	0.19	0.26	1.17	0	0.24	0
	2	<b>38.46</b>	<b>50.50</b>	3.31	3.98	0.82	0.31	0.36	0	0.37	1.55	0	0.34	0
4	1	<b>38.81</b>	<b>45.78</b>	5.56	7.07	1.05	0.41	0.11	0	0.10	0.98	0	0.13	0
	2	<b>38.70</b>	<b>45.78</b>	6.64	6.37	1.23	0.33	0.04	0	0.05	0.81	0	0.05	0
5	1	<b>37.96</b>	<b>46.14</b>	7.64	5.31	0.91	0.40	0.09	0	0.10	1.22	0	0.23	0
	2	<b>39.57</b>	<b>50.04</b>	3.42	4.22	0.81	0.20	0.09	0	0.11	1.39	0	0.15	0
	3	<b>34.13</b>	<b>42.09</b>	7.99	11.44	1.37	1.29	0.09	0.08	0.20	1.26	0	0.06	0
Пирит второй группы														
6	1	<b>38.48</b>	<b>43.12</b>	5.26	7.74	1.21	0.23	0	0	0	1.35	0.69	0.25	1.67
	2	<b>36.89</b>	<b>39.22</b>	7.02	10.74	1.29	0.36	0	0	0	1.17	0.66	0.36	2.29
	3	<b>40.96</b>	<b>47.87</b>	2.90	2.62	1.40	0.18	0	0	0	1.71	0.51	0.21	1.64
7	1	<b>39.82</b>	<b>44.13</b>	5.03	6.78	1.13	0.20	0	0	0	1.03	0	0.16	1.72
	2	<b>35.87</b>	<b>42.70</b>	5.59	10.21	0.78	1.10	0	0	0	1.05	0.58	0.16	1.96
	3	<b>38.80</b>	<b>46.97</b>	3.30	6.15	0.93	0.88	0	0	0	1.11	0.31	0.12	1.43
8	1	<b>37.02</b>	<b>38.32</b>	4.32	13.21	0.93	0.72	0.20	0.26	0	1.76	0.54	0	2.72
	2	<b>39.48</b>	<b>48.38</b>	2.28	3.04	0.85	0.08	0.05	0.20	0	2.24	0.52	0	2.88
9	1	<b>37.35</b>	<b>37.48</b>	3.10	16.39	1.33	1.02	0	0	0	1.14	0.38	0.12	1.69
	2	<b>40.55</b>	<b>46.49</b>	3.56	5.64	1.38	0.13	0	0.17	0	1.38	0.16	0	0.54
10	1	<b>41.69</b>	<b>47.16</b>	2.55	3.34	0.94	0.12	0	0	0	2.00	0.27	0	1.93
	2	<b>40.70</b>	<b>47.51</b>	3.00	4.05	0.85	0.16	0	0	0	2.02	0.25	0	1.46

Примечания. Au, Ag, Hg, Pd, Os, Ir, Ru, Rh, U, F, Cl, Pb, Zn, Mo, W, Bi, PЗЭ не обнаружены. Аналитические линии – FeK $\alpha$ , SK $\alpha$ , CK $\alpha$ , OK $\alpha$ , AlK $\alpha$ , SiK $\alpha$ , CaK $\alpha$ , NaK $\alpha$ , KK $\alpha$ , AsK $\alpha$ , CuK $\alpha$ , TiK $\alpha$ , PtL $\alpha$ .

Si, K (Таусон, Кравцова, 2004). Однако в нашем случае нет четкой корреляции Al с Si и K в рамках составов их возможных общих фаз (серицит, адуляр и др.) и вопрос требует дополнительного исследования методами РФЭС и ОЭС, позволяющими различить Al в собственной оксидной фазе и в составе сульфоксидной НФ (Таусон и др., 2017).

О возможной роли арсенопирита и пирита как концентраторов платиноидов на Наталкинском месторождении ранее было сделано предположение в статье Л.П. Плюсониной с соавторами (Плюснина и др., 2003), продолживших начатые ранее работы (Ворошин и др., 1995). Позднее было установлено, что кроме Au, концентратором Pt и Pd на Наталкинском месторождении является арсенопирит. По данным фазового химического анализа с атомно-абсорбционным окончанием (Определение ..., 2005) концентрации Pt в монофракциях этого сульфида составили от 23.0 г/т до

62.4 г/т, Pd от 2.3 до 9.5 г/т (Кравцова и др., 2015). В результате продолжения исследований этим же методом кроме Pt и Pd нами впервые было установлено, что арсенопириты и пириты месторождения являются концентраторами еще двух ЭПГ – Ru и Rh. По вновь полученным данным содержания в монофракциях арсенопирита Pt достигает 119.9 г/т и Pd – 9.5 г/т, пирита – Pt до 25.3 г/т и Pd до 5.8 г/т. Наиболее высокие содержания Ru и Rh отмечены в арсенопиритах – 66.8 и 21.4 г/т, менее высокие в пиритах – 52.5 и 15.2 г/т, соответственно. Новые данные хорошо согласуются с результатами наших предыдущих исследований (Кравцова и др., 2015) и не противоречат данным других авторов по определению концентраций Pt до десятков г/т и Pd до первых г/т в рудах (Гончаров и др., 2000, 2002; Плюснина и др., 2003). Интересные данные по содержанию платиноидов, близкие к полученным нами в монофракциях сульфидов,



**Рис. 4.** Увеличенные фрагменты поверхности кристаллов арсенопирита (*Asp*) и пирита (*Py*) второй группы, отобранные из рудных жил и прожилков, с “чистыми” площадками, на которых велись замеры (см. табл. 2, *N* 8, *n* 3 и табл. 3, *N* 6, *n* 2). Ниже даны рентгеновские энергетические спектры арсенопирита (см. табл. 2, *N* 8, *n* 3).

опубликованы в (Mitkin et al., 2000). В золотосодержащих сульфидных гравитационных концентратах (Au до 1476 г/т) методом атомно-абсорбционной спектрометрии были установлены следующие содержания (г/т) ЭПГ: Pt (до 92.80), Pd (до 2.97), Ru (до 0.29), Rh (до 0.95) и Ir (до 0.30).

Эти весьма заметные содержания благородных металлов, которые не установлены микрозондовым анализом в обычных препаратах пирита и арсенопирита (Гончаров и др., 2002), вероятно, обусловлены существованием НФ, с которыми мы связываем поверхностное концентрирование золота для пирита месторождений разных генетических типов (Таусон, Кравцова, 2004; Таусон и др., 2009, 2014) и существование которых было уста-

новлено для арсенопирита Наталкинского месторождения (Кравцова и др., 2015). Это соответствует данным о том, что максимальные концентрации платиноидов на Наталкинском месторождении связаны с рудами, имеющими сульфидно-кварцевый состав (Гончаров и др., 1995; Ворошин и др., 1995). Предполагается, что для арсенопирита и пирита существует единый механизм поглощения примесных элементов, связанный с активной ролью поверхности кристалла и поверхностных дефектов, где проявлены специфические образования – неавтономные фазы и продукты их эволюции – микро- и наноразмерные включения (Таусон и др., 2018).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение кристаллов арсенопирита и пирита Наталкинского золоторудного месторождения с помощью метода СЭМ-ЭДС показало, что состав природного поверхностного слоя этих минералов различен для сульфидов метасоматитов, с одной стороны, и сульфидов кварцевых жил и прожилков, с другой. В поверхностном слое кристаллов арсенопирита и пирита, отобранных из метасоматитов, включения рудных минералов встречаются крайне редко, в основном это оксиды титана. Примесей рудных элементов не установлено. Особенностью пиритов метасоматитов является постоянное присутствие As (до 2.48 мас. %). Поверхность кристаллов арсенопирита и пирита из жил и прожилков концентрирует мелкие и тонкодисперсные включения золота, сфалерита, халькопирита и галенита. В виде примеси поверхностный слой кристаллов арсенопирита содержит (в мас. %): Pt (до 2.11), U (до 2.03), Hg (до 1.11), Au (до 0.96), Ru (1.44), Ir (до 0.67), Os (до 0.64), реже Ag (до 0.71) и Cu (до 0.56), а пирита – As (до 2.24), Pt (до 2.88) и Cu (до 0.69).

Для арсенопирита и пирита из рудных жил и прожилков, по-видимому, существует единый механизм накопления примесей благородных металлов, связанный, в основном, с активной ролью поверхности кристалла. Причина поверхностного обогащения состоит в особенностях механизма роста кристалла посредством НФ и в дуализме коэффициента распределения элемента в системе минерал-гидротермальный раствор, на порядок более высокого для поверхностной НФ по сравнению с остальным объемом кристалла. Это согласуется с экспериментальными данными по формам нахождения Pt в пирите при росте его кристаллов в гидротермальных условиях. В процессе роста кристалла НФ агрегируются в субмикроскопические и микронного размера кристаллические образования, которые наследуют их необычный примесный состав и характеризуются повышенными содержаниями благородных металлов и других примесей (Таусон и др., 2018). Именно ролью поверхностного слоя, модифицированного в НФ сложного состава, по всей вероятности, следует объяснять аномальные концентрации платиноидов в рудах Наталкинского месторождения, установленные ранее.

*Работа выполнена в рамках государственного задания по Проекту IX.125.3.4 (0350-2019-0003), при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 17-05-00095, 18-05-00077) и МП СО РАН № 64 (0350-2018-0001) с использованием научного оборудования ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН и ЦКП “Ультрамикроанализ” ЛИИ СО РАН (г. Иркутск).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ворошин С.В., Сидоров В.А., Тюкова Е.Э. (1995) Геология, геохимия и перспективы платиноносности Наталкинского золоторудного месторождения (Северо-Восток России). *Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов*. Материалы третьего заседания Научно-методического совета по программе “Платина России”. Т. II. Кн. 2. М.: АОЗТ “Геоинформмарк”, 161–176.
- Гончаров В.И., Ворошин С.В., Сидоров В.А. (2002) Наталкинское золоторудное месторождение. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 250 с.
- Гончаров В.И., Ворошин С.В., Сидоров В.А. (1995) Платиноносность золоторудных месторождений в черносланцевых толщах Северо-Востока России: проблемы и перспективы. *Платина России. Проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов*. Материалы третьего заседания Научно-методического совета по программе “Платина России”. Т. II. Кн. 2. М.: АОЗТ “Геоинформмарк”, 156–161.
- Гончаров В.И., Сидоров В.А., Приставко В.А. (2000) Платинометаллическая минерализация Наталкинского месторождения: итоги исследований. *Кольма* (2), 49–53.
- Горячев Н.А., Викентьева О.В., Бортников Н.С., Прокофьев В.Ю., Алпатов В.А., Голуб В.В. (2008) Наталкинское золоторудное месторождение мирового класса: распределение РЗЭ, флюидные включения, стабильные изотопы кислорода и условия формирования руд (Северо-Восток России). *Геология рудных месторождений* 50(5), 414–444.
- Григорьев С.А., Вороженко В.Д., Кушнарев П.И., Маркевич В.Ю., Токарев В.Н., Чичев В.И., Ягубов Н.П., Михайлов Б.К. (2007) Наталкинское золоторудное месторождение – строение и основные поисковые признаки. *Отечественная геология* (3), 43–50.
- Кравцова Р.Г., Таусон В.Л., Никитенко Е.М. (2015) Формы нахождения золота, платины и палладия в арсенопиритах золоторудного месторождения Наталкинского (Северо-Восток России). *Геохимия* (11), 991–999.
- Kravtsova R.G., Tauson V.L., Nikitenko E.M. (2015) Modes of Au, Pt, and Pd Occurrence in Arsenopyrite from the Natsalkinskoe Deposit, NE Russia. *Geochem. Int.* 53(11), 964–972.
- Определение золота, платины, палладия, родия, иридия, рутения в породах разнообразного состава методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией после концентрирования (2005) Методика НСАМ № 430-Х. М.: ВИМС, 24 с.
- Плюснина Л.П., Ханчук А.И., Гончаров В.И., Сидоров В.А., Горячев Н.А., Кузьмина Т.В., Лихойдов Г.Г. (2003) Золото, платина и палладий в рудах Наталкинского месторождения (Верхне-Колымский регион). *ДАН* 391(3), 383–387.
- Таусон В.Л., Кравцова Р.Г. (2004) Типохимизм поверхности минералов: особенности состава поверхности золотоносного пирита эпitherмального месторождения. *Геология и геофизика* 45(2), 222–227.
- Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е., Липко С.В. (2009) Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. II. Природный пирит. *Геохимия* (3), 245–258.



- Tauson V.L., Kravtsova R.G., Grebenshchikova V.I., Lustenberg E.E., Lipko S.V. (2009) Surface Typochemistry of Hydrothermal Pyrite: Electron Spectroscopic and Scanning Probe Microscopic Data. II. Natural Pyrite. *Geochem. Int.* **47**(3), 231–243.
- Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Смагунов Н.В., Спиридонов А.М., Гребенщикова В.И., Будяк А.Е. (2014) Структурное и поверхностно-связанное золото в пиритах месторождений разных генетических типов. *Геология и геофизика* **55**(2), 350–369.
- Таусон В.Л., Липко С.В., Арсентьев К.Ю., Михлин Ю.Л., Бабкин Д.Н., Смагунов Н.В., Пастушкова Т.М., Воронова И.Ю., Белоzerова О.Ю. (2017) Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе “минерал-гидротермальный раствор”. IV. Платина и серебро в пирите. *Геохимия* (9), 759–781.
- Tauson V.L., Lipko S.V., Arsent'ev K.Y., Mikhlin Y.L., Babkin D.N., Smagunov N.V., Pastushkova T.M., Voronova I.Y., Belozeroва O.Y. (2017) Dualistic distribution coefficients of trace elements in the system mineral-hydrothermal solution. IV. Platinum and silver in pyrite. *Geochem. Int.* **55**(9), 753–774.
- Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Кравцова Р.Г., Арсентьев К.Ю. (2018) Особенности распределения и сегрегации редких элементов-примесей при росте кристаллов рудных минералов в гидротермальных системах: геохимические и минералогические следствия. *Геология и геофизика* **59**(12), 2148–2165.
- Mitkin V.N., Galizky A.A., Korda T.M. (2000) Some observations on the determination of gold and the platinum-group elements in black shales. *Geostand. Newslet.* **24**(2), 227–240.
- Sotskaya O., Goryachev N., Goryacheva E., Nikitenko E. (2012) Micromineralogy of “Black Shale” Disseminated-Sulphide Gold Ore Deposits of the Ayan-Yuryakh Anticlinorium (North-East of Russia). *Int. J. Earth Sci. Eng.* (2), 744–753.
- Tauson V.L., Lipko S.V., Smagunov N.V., Kravtsova R.G. (2018) Trace Element Partitioning Dualism under Mineral–Fluid Interaction: Origin and Geochemical Significance. *Minerals* **8**(7), Article No 282, 1–27.