

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПИРИТА СОВРЕМЕННЫХ РУДООБРАЗУЮЩИХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ (ЮЖНАЯ КАМЧАТКА)

**Рычагов<sup>1</sup> С.Н., Давлетбаев<sup>1</sup> Р.Г., Щегольков<sup>2</sup> Ю.В.**

<sup>1</sup>*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский,  
e-mail: rychn@kscnet.ru, rawil@bk.ru*

<sup>2</sup>*ЦНИГРИ Роснедра Минприроды России, г. Москва, e-mail: schegolkov@inbox.ru*

Широко известно, что пирит является одним из основных рудных минералов эпи- и мезотермальных Au-Ag-полиметаллических и др. месторождений. Свойства пирита, образующегося в современных гидротермальных и гидротермально-магматических системах областей четвертичного вулканизма, как минерала-концентратора рудных элементов менее изучены [Зотов и др., 1972; Рычагов и др., 1998; Современное..., 1992]. Авторы настоящего сообщения обратили особое внимание на эту проблему в связи с детальным исследованием в последние годы гидротермальных глин зоны гипергенеза геотермальных аномалий (термоаномалий, термальных полей) [Рычагов и др., 2008]. Послойное опробование толщи гидротермальных глин, перекрывающих зоны восходящего потока газо-гидротермальных флюидов, показало, что эта толща является сложным комплексным геохимическим барьером благородных, цветных, черных, щелочных и др. металлов [Рычагов и др., 2010]. Пирит является одним из минералов, активно формирующихся во всей толще глин или в приповерхностном горизонте «синих глин» (насыщенных пиритом). Прежде всего, с этим горизонтом и с пиритом связывают повышенные концентрации Au, Ag, As, В, Hg, редких щелочных и редкоземельных элементов на субаквальных (сульфидных [Пампура, 1985]) геохимических барьерах на термальных полях [Структура..., 1993]. При этом изучение состава и структуры кристаллов пирита на микрозонде «Camebax» и другими методами не выявило соответствующих высоких концентраций золота, серебра и др. элементов внутри зерен минерала. Это обстоятельство и исследования В.Л. Таусона с коллегами, проводимыми на примере синтезированных в гидротермальных условиях пирита и пирротина [Таусон и др., 2006], стимулировало изучение сорбционных свойств поверхности зерен пирита геотермальных систем [Рычагов, Щегольков, 2011].

Состав поверхности зерен пирита, образованного в толще гидротермальных глин Нижне- и Верхне-Кошелевской термоаномалий и термальных полей Паужетского геотермального месторождения (Южная Камчатка), изучен методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС) в ФГУП ЦНИГРИ. Монофракции кристаллов пирита размером 0.1-0.63 мм монтировали на углеродистую электропроводящую двустороннюю клейкую ленту и затем вводили в аналитическую камеру. РФЭ-спектрами охарактеризованы выборки зерен (от 500 до 700 штук) монофракций пирита, выделенных из различных частей разреза толщи гидротермальных глин. Оже-спектры сняты с поверхности единичных кристаллов пирита, в отдельных случаях с использованием травления образцов аргоновой плазмой при энергии ионного пучка 2 кэВ и токе эмиссии 20 мА.

Методы РФЭС и ЭОС обладают высокой локальностью по глубине (0.5-5 нм, в зависимости от условий съемки спектров) и позволяют анализировать химический состав микро- и нанослоев на поверхности образцов. Характерной особенностью зерен пирита является наличие в их поверхностных слоях высоких концентраций азота, титана и кремния (прежде всего, для Нижне-Кошелевской термоаномалии). Данные РФЭС свидетельствуют о том, что Ti и N химически не связаны между собой, а представляют различные соединения на поверхности зерен пирита. Ti находится в форме диоксида (TiO<sub>2</sub>), N – в восстановленной форме (N–H и C–N связи), Si может находиться в силикатной форме, либо в виде аморфного кремнезема. Оже-спектры показывают резкое снижение интенсивности пика Si (до фоновых

значений) и уменьшение пика при 387 эВ в области наложения линий Ti и N в процессе ионного травления поверхности зерен пирита в течение 40 минут. Это возможно в случае одновременного (согласованного) уменьшения концентраций Si и одного из двух вышеуказанных элементов. Таким элементом является титан. Si и Ti – это родственные (литофильные) элементы, окисленное состояние Ti более соответствует оксидно-силикатному слою, чем восстановленный азот. Для титана характерно образование малорастворимых гидратов состава  $n\text{TiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . В связи с этим происходит соосаждение титана вместе с кремнием. Но азот в восстановленной форме (например, связанный в аммиаке, который характерен для парогидротерм Нижне-Кошелевского геотермального месторождения) не образует химических соединений с  $\text{SiO}_2$ . Исходя из времени травления и средней скорости распыления силикатов и кремнезема ( $1.5 \text{ \AA}/\text{сек}$ ), мощность оксидно-силикатного слоя не превышает первые сотни нанометров [Рычагов, Щегольков, 2011]. Очевидно, что Ti и Si входят в одну минеральную фазу пленочного типа, выделившуюся на поверхности зерен пирита.

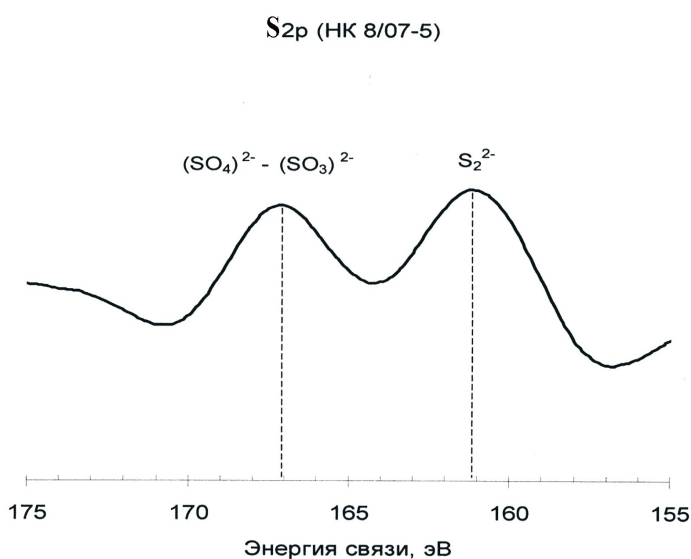


Рис. 1. S<sub>2p</sub> фотоэлектронные спектры, демонстрирующие химическое состояние серы на поверхности зерен пирита, выделенного из гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии (разрез НК-8/07, слой 5).

S<sub>2p</sub> фотоэлектронные спектры всех проанализированных проб монофракций пирита характеризуются двумя пиками в интервалах E<sub>св</sub> 167-168 эВ и 160.5-161.5 эВ. Первый отвечает промежуточному состоянию серы между сульфатом и сульфитом. Второй пик характеризуется большой полушириной, что может указывать на присутствие двух форм серы: моносльфидной и, вероятно, дисульфидной (рис. 1). Ранее В.Л. Таусоном с коллегами обнаружена сера в дисульфидной, моносльфидной и (реже) полисульфидной формах на естественной поверхности синтезированного и природного пирита, а также показано присутствие пирротиноподобной неавтономной фазы [Таусон и др., 2008]. Последняя характерна для более высокотемпературных и более глубоких (мезо-

термальных) рудных месторождений [Таусон и др., 2009]. По-видимому, и для пирита, выделенного из гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии, образующейся под влиянием глубинного флюида, можно предполагать присутствие пирротиноподобной фазы в тончайшей минеральной пленке на поверхности зерен пирита, что согласуется и с наличием в составе пленки восстановленного азота.

В Fe<sub>2p</sub> спектрах также отмечаются два пика в интервалах E<sub>св</sub> 707.5-709 эВ и 711-712.5 эВ, что с учетом вышеприведенных данных по химическому состоянию серы интерпретируется как результат присутствия тиосульфата Fe на поверхности зерен пирита. Как правило, на окисленной поверхности пиритов преобладают окси-сульфатные (E<sub>св</sub> S<sub>2p</sub> = 168-170 эВ) соединения железа, а количество сульфид-ионов (E<sub>св</sub> S<sub>2p</sub> = 160-162 эВ) является незначительным. Вероятно, тиосульфат-ион появляется в результате «мягкого» окисления пирита гидросульфит-ионом ( $\text{HSO}_3^-$ ), аналогично может окисляться пирротин ( $\text{FeS}$ ). В более жестких условиях (окисление растворенным в воде кислородом) окисление происходит до сульфатов [Бусев, Симонова, 1975]. Стабильность тиосульфат-ионов может быть обеспечена за счет восстановительного потенциала среды. О восстановительных свойствах флюидов Нижне-Кошелевской термоаномалии свидетельствует, как было показано выше,

неокисленная форма азота, зафиксированная на поверхности зерен пирита под титансодержащим оксидно-силикатным слоем. Для пирита, выделенного из гидротермальных глин Верхне-Кошелевской термоаномалии, отмечаются только следы титана на поверхности зерен. В целом, физико-химическая обстановка в зоне гипергенеза этой геологической структуры отличается

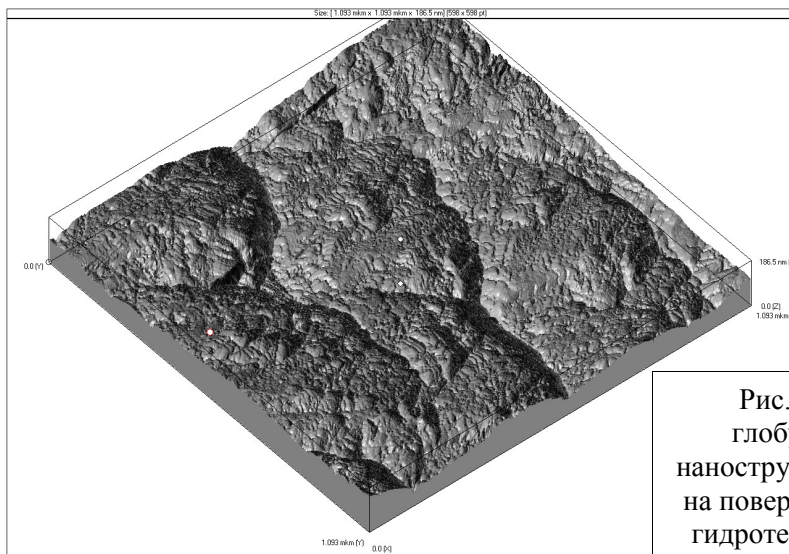


Рис. 2. Колломорфные почковидные, глобулярные, слоистые и др. микро- и наноструктуры минеральных новообразований на поверхности зерен пирита, выделенного из гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии (разрез НК-11/06ШХ, слой 2). Размеры сканированной поверхности по осям: X – 1.093 мкм, Y – 1.093 мкм, Z – 186.5 нм.

влиянием кислых магматических газов, что связано с расположением вблизи дневной поверхности и вокруг Верхне-Кошелевской термоаномалии диоритов и более кислых субвулканических тел, как источников тепла и насыщенных газом растворов.

Изучение пирита посредством сканирующего мультимикроскопа «СММ-2000-15» в туннельном режиме показало, что выделенные минеральные пленки имеют колломорфную почковидную, почковидную псевдоглобулярную и т.п. микро- и наноструктуры (рис. 2). При большем увеличении отчетливо виден колломорфный характер поверхности и высокая степень упорядоченности структуры (рис. 3). В геотермальных

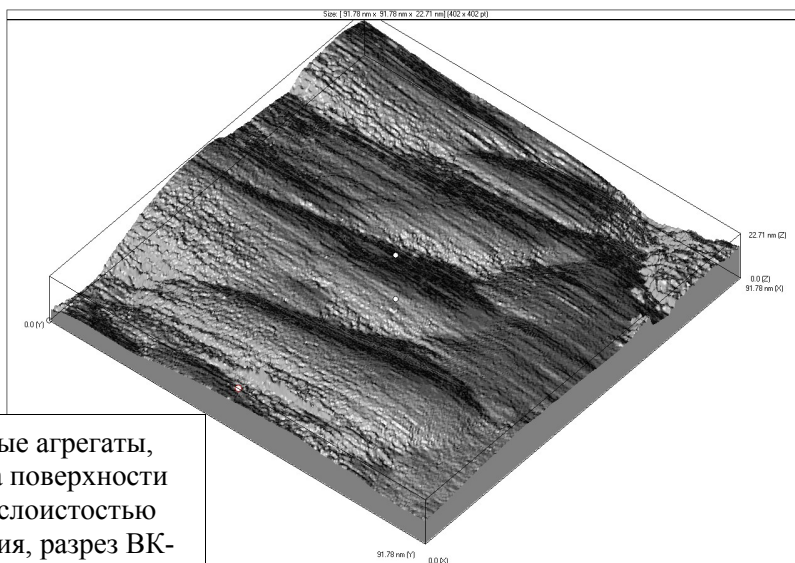


Рис. 3. Колломорфные почковидные агрегаты, слагающие минеральные пленки на поверхности зерен пирита, с внутренней микрослоистостью (Верхне-Кошелевская термоаномалия, разрез ВК-1/09, слой 1). Размеры сканированной поверхности по осям: X – 91.78 нм, Y – 91.78 нм, Z – 22.71 нм.

условиях такие структуры, по-видимому, формируются при образовании

современных минеральных осадков из гидротерм, в состав которых входят малорастворимые соединения ряда катионов в коллоидном состоянии [Лебедев, 1975]. Сканирование с максимально возможным разрешением выявляет, вероятно, молекулярную структуру поверхности кристаллов пирита или структуру поверхности минеральной пленки (рис. 4): размер минимальных фрагментов структуры не превышает 1.5 нм. Отдельные разрезы гидротермальных глин содержат скопления пиритовых (пирит-марказитовых) глобулей. В составе минеральных пленок на поверхности глобулей, помимо отмеченных выше химических элементов, установлены Cu, P, Mo, K. Глобули также характеризуются разнообразной структурой поверхности.

Таким образом, на поверхности зерен пирита, выделенного из гидротермальных глин геотермальных аномалий (полей), образуется минеральная пленка толщиной от нескольких

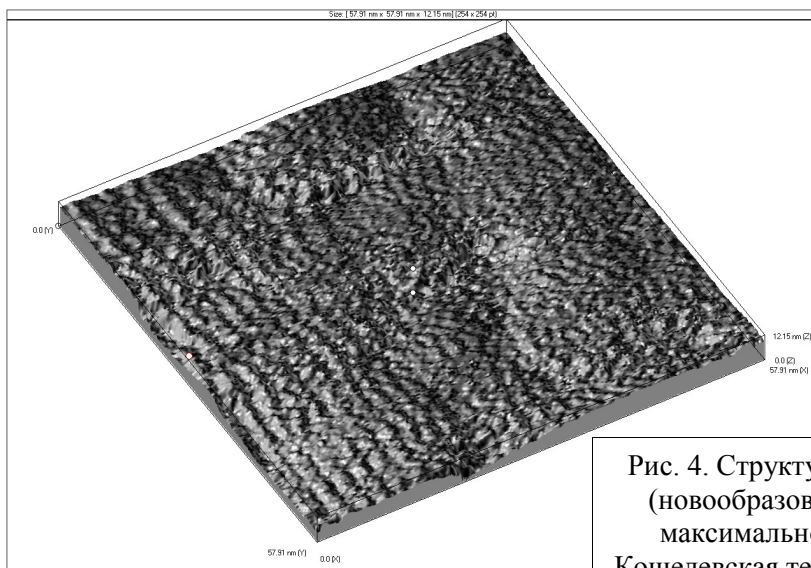


Рис. 4. Структура поверхности кристалла пирита (новообразованной минеральной пленки) при максимальном разрешении съемки (Нижне-Кошелевская термоаномалия, разрез НК-11/06ШХ, слой 6). Размеры сканированной поверхности по осям: X – 57.91 нм, Y – 57.91 нм, Z – 12.15 нм.

нм, или меньше, до сотен нм, имеющая слоистую структуру и разный химический состав слоев. Для геотермальных систем, характеризующихся влиянием восходящего глубинного восстановленного флюида (Нижне-Кошелевская), верхний слой минеральной пленки на кристаллах пирита представлен титансодержащей оксидно-силикатной фазой,

нижний – тиосульфатными комплексами железа с восстановленным азотом. Для термоаномалий, образующихся под влиянием кислых магматических газов (Верхне-Кошелевская), минеральные новообразования на пирите представлены, в основном, оксидно-силикатной и сульфатной фазами. По-видимому, эти тончайшие минеральные образования на поверхности зерен пирита служат своеобразным буфером в системе «минерал – раствор – газ» и отражают влияние в одних случаях – восстановленных, в других случаях – кислых флюидов на приповерхностные горизонты геотермальных месторождений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-05-00009а) и Президиума ДВО РАН (проект 12-III-B-08-170).*

### Литература

- Бусев А. И., Симонова Л. Н. Аналитическая химия серы. – М.: Наука, 1975. – 272 с.
- Зотов А.В., Лапутина И.П., Чичагова А.В. Мышьяковистый пирит из термальных источников о. Кунашир (Курильские острова) // Геология рудных месторождений. 1972. Т. 14. № 1. С. 125-131.
- Лебедев Л.М. Современные рудообразующие растворы. – М.: Недра, 1975. – 260 с.
- Пампура В.Д. Геохимия гидротермальных систем областей современного вулканизма. – Новосибирск: Наука, 1985. – 153 с.
- Рычагов С.Н., Давлетбаев Р.Г., Ковина О.В., Королева Г.П. Характеристика приповерхностного горизонта гидротермальных глин Нижне-Кошелевского и Паужетского геотермальных месторождений // Вестник КРАУНЦ. Наука о Земле. 2008. № 2. В. 12. С. 116-134.
- Рычагов С.Н., Сандиминова Е.И., Степанов И.И. Пирит как индикатор структуры современной высокотемпературной гидротермальной системы и проблема источника рудного вещества // Вулканология и сейсмология. 1998. № 4-5. С. 43-53.
- Рычагов С.Н., Соколов В.Н., Чернов М.С. Гидротермальные глины как высокодинамичная коллоидно-дисперсная минералого-геохимическая система // ДАН. 2010. Т. 435. С. 806-809.
- Рычагов С.Н., Щегольков Ю.В. Минеральные новообразования на поверхности зерен пирита Нижне-Кошелевской геотермальной аномалии (Южная Камчатка) // Руды и металлы. 2011. № 2. С. 52-57.
- Современное вулканогенно-гидротермальное минералорудообразование / Под ред. Карпова Г.А. Мат-лы 1-ой сессии Камчатского отделения ВМО. Ч. 2. Владивосток: ДВО РАН. 1992. 108 с.
- Структура гидротермальной системы. – М.: Наука, 1993. – 298 с.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Лустенберг С.В. и др. Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. I. Синтезированный пирит // Геохимия. 2008. № 6. С. 615-628.

Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И. и др. Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. II. Природный пирит // Геохимия. 2009. № 3. С. 245-258.

Таусон В.Л., Логинов Б.А., Акимов В.В., Липко С.В. Неавтономные фазы как потенциальные источники некогерентных элементов // ДАН. 2006. Т. 406. № 6. С. 1-4.