

ТИПОМОРФИЗМ ПИРИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ СУХОЙ ЛОГ (Восточная Сибирь)

**В.Л. Таусон, В.В. Акимов, С.В. Липко, А.М. Спиридонов, А.Е. Будяк,
О.Ю. Белозерова, Н.В. Смагунов**

Институт геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул.Фаворского, 1а, Россия

Типоморфные особенности пиритов месторождения Сухой Лог изучены с помощью комплекса объемных и поверхностных методов: рентгеноспектрального микроанализа с электронным зондом, сканирующей электронной и зондовой микроскопии, рентгенодифракционного анализа, рентгеновской фотоэлектронной и Оже-электронной спектроскопии, атомно-абсорбционной спектрометрии в версии СВАДМ, атомно-эмиссионной спектрометрии. Выявлены следующие отличительные особенности пиритов Сухого Лога: постоянное присутствие сульфит-иона, часто преобладающего над другими поверхностными анионами серы; слабодетерминированная размерная зависимость содержания равномерно распределенного Au вследствие присутствия в пиритах из рудных зон внутреннего концентратора золота — дисперсного углеродистого вещества; ячеистые скульптуры граней, появившиеся из-за нанофрагментации поверхности роста; микро- и наноразмерные включения углеродистых фаз внутри кристаллов, приуроченные к дефектам их структуры; тонкопленочные образования на поверхности и внутри кристаллов, обогащенные O и C. Показано, что золотосульфидная рудная минерализация на месторождении Сухой Лог образовалась в условиях единой рудообразующей гидротермальной системы, в которой золото, сера и углерод генетически связаны на уровне микропарагенезиса. Ряд признаков (состав поверхности, характеристики субмикроскопической структуры, элементный состав) указывает на то, что условия кристаллизации пирита в межрудном пространстве отличались от условий его образования в рудных зонах, что позволяет предполагать наличие минимум двух генетических типов пирита. Микро- и наноразмерные углеродистые частицы, O-, C-содержащие пленки могут способствовать увеличению адсорбции золота на пирите из цианидных растворов. Для уменьшения этого эффекта при извлечении золота понадобится разработка технологии модификации поверхности. Намечены пути решения наиболее сложных проблем источника благородных металлов (БМ) и рудной специализации месторождения. Для этого основные рудные минералы должны быть детально исследованы на предмет форм нахождения микроэлементов. В случае глубинного источника БМ должна наблюдаться корреляция в содержаниях структурных форм золота и платиноидов. С другой стороны, корреляция со структурными формами Au и Pt не будет иметь места для элементов, содержания которых во флюиде задаются вмещающей породой, а не глубинным источником.

Типоморфизм, пирит, золоторудные месторождения, черные сланцы, микроструктура, формы нахождения, золото, элементы-примеси, сканирующая электронная и зондовая микроскопия, электронная спектроскопия.

TYPMORPHISM OF PYRITE OF THE SUKHOI LOG DEPOSIT (*East Siberia*)

**V.L. Tauson, V.V. Akimov, S.V. Lipko, A.M. Spiridonov, A.E. Budyak,
O.Yu. Belozeroва, and N.V. Smagunov**

The typomorphic features of pyrite of the Sukhoi Log deposit were studied by a set of volumetric and surface methods: electron probe microanalysis, scanning electron and probe microscopy, powder X-ray diffraction, X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopy, atomic-absorption spectrometry in the SSADSC (method of statistical sample of analytical data for single crystals) version, and atomic-emission spectrometry. Pyrite from the Sukhoi Log deposit has the following distinctive features: permanent presence of sulfite ion, which often dominates over other surface sulfur anions; weakly determined size dependence of the content of uniformly distributed Au owing to the presence of an internal concentrator of gold — dispersed carbonaceous material — in pyrite from ore zones; cell sculptures of the crystal faces, which appeared owing to the nanofragmentation of the growth surface; micro- and nanoinclusions of carbonaceous phases within crystals, associated with defects in their structure; and thin films enriched in O and C on the surface of and within the crystals. It has been shown that gold—sulfide mineralization at the Sukhoi Log deposit formed in a single ore-generating hydrothermal system, in which gold, sulfur, and carbon belonged to a microparagenesis. Some features (composition of surface, characteristics of submicroscopic structure, and elemental composition) evidence that the conditions of crystallization of pyrite in inter-ore space were different from the conditions of its genesis in the ore zones, which suggests the presence of at least two genetic types of pyrite. Carbonaceous micro- and nanoparticles and O- and C-containing films can favor an increase in the adsorption of gold from cyanide solutions on pyrite. To

reduce this effect during gold recovery, a technique for surface modification should be elaborated. The ways for solving the most complicated problems dealt with the source of noble metals (NM) and the ore specialization of the deposit have been outlined. For this purpose, a detailed analysis of the main ore minerals for trace-element speciation is required. In the case of the magmatic source of NM, correlation between the contents of Au and PGE structural forms should exist. On the other hand, there is no correlation between the structural forms of Au or Pt and elements whose contents in fluid are determined by the host rock rather than the magmatic source.

Typomorphism, pyrite, gold deposits, black shales, microstructure, speciation, gold, trace elements, scanning electron and probe microscopy, electron spectroscopy

ВВЕДЕНИЕ

По мнению многих исследователей, генезис золоторудных месторождений черносланцевого типа является до сих пор нерешенной проблемой рудообразования [Кучеренко, 2005; Арсентьева, 2010]. Ключевые вопросы, по которым отсутствует консенсус, касаются источников золота, а также природы процессов, приводящих к рудообразованию (чисто физико-химическая, биологическая, тектонохимическая и др.). Характерным примером такой ситуации может служить месторождение Сухой Лог.

Золоторудное месторождение Сухой Лог, одно из крупнейших в мире, расположено в пределах Байкало-Патомского нагорья (Иркутская область, Бодайбинский район) и локализовано в богатых углеродом черных сланцах. Согласно данным изотопной геохронологии, месторождение образовалось в палеозое в два этапа, соответствующих возрастам 447 ± 6 и 321 ± 14 млн лет [Чернышев и др., 2009]. Анализ геодинамических условий формирования бодайбинской группы месторождений [Жмодик и др., 2006; Кузьмин и др., 2006] позволил выделить три автономных этапа их геологической истории: образование пассивной континентальной окраины с накоплением черносланцевых толщ, специализированных на Au и ЭПГ; перераспределение рудного вещества в черносланцевых толщах; образование собственно золоторудных месторождений вследствие воздействия магматических процессов. Данная схема, впрочем, не содержит определенных указаний на роль отдельных источников рудного вещества применительно к данному объекту, т. е. в какой мере золото и другие металлы были накоплены в первичных осадочных отложениях (возможно, при участии бактериальных сообществ [Немеров и др., 2010]), а в какой — они поступили из глубинного источника, отождествляемого с внедрившимся магматическим телом. Так, согласно работе [Лаверов и др., 2000, с. 90], «основная часть элементов руд (Au, Pt, W, Mo, REE, Ni, Co, Cr, Pb, Zn) привнесены в зону рудоотложения...». Однако отсутствие явных признаков подводящих каналов и обоснованных критериев участия магматических флюидов в рудообразовании заставляет рассматривать иные модели, например, возникновение оруденения в результате тектонометасоматической переработки первично-осадочных углеродистых терригенных пород [Синцов и др., 2003].

Данные изотопной геохимии ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$) добавляют мало определенности в решение проблемы. Так, на основании изотопного состава серы пирита Е.О. Дубинина с соавторами [2010] пришли к выводу о минимальной вероятности участия в процессах рудообразования постороннего источника серы (эндогенного флюида), тогда как В.В. Дистлер с коллегами [1996], напротив, допускали участие эндогенного источника с существенной долей мантийной серы. Причина таких разночтений, возможно, состоит в неоднородности изотопного состава элементов [Иконникова и др., 2009; Дубинина и др., 2010].

Таким образом, некоторые важные аспекты рудообразования остаются неясными и требуют дополнительного исследования. Основными золотосодержащими минералами на месторождении являются пирит и арсенопирит. Если обратиться к пириту, в котором сосредоточено практически все золото месторождения [Русинов и др., 2008], то следует, прежде всего, отметить неоднозначность представлений о его генерациях, их происхождении и взаимоотношениях. В работе [Дистлер и др., 1996] говорится лишь о структурно-морфологических разновидностях пирита, в статье [Русинов и др., 2008] — о принадлежности всего золотоносного пирита к одной генерации, в смысле единства источника вещества и одинаковых физико-химических условий минералообразования. С.М. Жмодиком с соавторами [1993] выделена последовательность перераспределения сульфидов железа в углеродистых сланцах Витимо-Патомского района (Сухоложское месторождение), как минимум, с шестью типами пиритовой минерализации. Е.О. Дубинина с коллегами [2010] полагают, что весь пирит на месторождении был подвергнут перекристаллизации в процессе регионального метаморфизма. В золотоносном пирите Сухого Лога отмечена высокая изотопная гомогенность серы; 90 % значений $\delta^{34}\text{S}$ находятся в диапазоне 7—9 ‰, причем в генетическом отношении бедные и богатые руды идентичны [Кряжев и др., 2009]. Эти авторы выделяют более раннюю генерацию слабозолотоносного пирита-1, образующего мелкую вкрапленность в породах, тонкие прожилки, реже линзы до 2-3 см, а также пиритизированные будины.

Более поздний пирит-2 содержит несколько больше тяжелой серы по сравнению с пиритом-1 ($\delta^{34}\text{S} = 8.5$ и 6.5 ± 0.5 ‰ соответственно). Тесная ассоциация двух генераций пирита, по мнению авторов [Кряжев и др., 2009], доказывает синхронность отложения основной массы золота и пирита-2. Кроме того, высокая изотопная гомогенность говорит об отсутствии серы биогенного происхождения [Русинов и др., 2008].

Вопреки сказанному выше, в зарубежной литературе для Сухого Лога определяют пять генераций пирита, отличающихся как морфологически, так и размером кристаллов и агрегатов, а также их химическим и изотопным составом [Large et al., 2007, 2009]. На этом основании делается важный в генетическом плане вывод о многократной генерации обогащенных Au кристаллов пирита [Meffre et al., 2008]. С помощью метода активационной автордиографии была представлена одна из возможных последовательностей концентрирования золота в пиритах с участием высококобальтовых идиоморфных микро- и нанокристаллов; грануломорфных образований сульфида железа (без кобальта), нарастающих на первые, и идиоморфных метакристаллов с ситовидной структурой, обусловленной включениями углеродистого вещества [Жмодик и др., 1993, 2008].

Таким образом, высказываемые мнения о природе золотоносного пирита Сухого Лога являются противоречивыми и нуждаются в тщательном анализе. Настоящая работа не претендует на окончательное решение данной проблемы; она посвящена одному из возможных путей выявления взаимоотношений пирита, углерода и золота, использующему типоморфные особенности кристаллов пирита [Таусон и др., 2009a]. Интерес к пириту как источнику информации об условиях рудообразования очевиден, поскольку это доминирующий рудный минерал на месторождении, а также основной носитель главного полезного компонента — золота [Гаврилов, Кряжев, 2008].

Взаимоотношения золота, пирита и углеродистого вещества крайне важны и для решения задач технологии переработки руд. Помимо того, что извлечение золота из углеродсодержащих концентратов представляет собой достаточно сложную технологическую задачу [Ханчук и др., 2008], существует так называемый эффект «preg-robbing» [Pyke et al., 1999; Tan et al., 2005; Ofori-Sarpong et al., 2013]. Суть его в том, что углеродистые покрытия на пирите вызывают увеличение адсорбции на нем золота из цианидных растворов. Поэтому часть Au испытывает сорбционный «возврат», что снижает эффективность цианирования руды. Природный углерод считается наиболее важной причиной данного эффекта [Pyke et al., 1999], причем пирит сам по себе мало подвержен сорбционному «возврату» Au; эффект действует только тогда, когда пирит содержит углеродистые компоненты. Это как раз случай рудного пирита Сухого Лога [Таусон и др., 2009a]. Углеродистое вещество (кероген, графит и др.) загрязняет минеральные поверхности наибольшим образом в процессе тонкого измельчения. При этом кварц, например, сам по себе не адсорбирует золото. Только углеродистые фазы адсорбируют заметные количества Au, когда они присутствуют в виде пленок или частиц на поверхности кварца. В отличие от кварца, пирит сорбирует золото, причем его сорбционная активность резко увеличивается в присутствии углеродного покрытия. Покрытие из графита в этом плане менее эффективно, чем из аморфного углерода. Причина эффекта заключается в том, что углеродистое или графитовое покрытие на пирите смещает дзета-потенциал при постоянном pH в положительную сторону, снижая отрицательный заряд поверхности пирита. Это приводит к увеличению физической адсорбции отрицательно заряженного цианидного комплекса $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. С другой стороны, более высокая проводимость углеродной или графитовой пленки на поверхности пирита способствует ускорению переноса электронов в электрохимических реакциях, вызывая химическую адсорбцию Au и его восстановление на пирите. Тонкое измельчение увеличивает загрязнение поверхности углеродистыми соединениями. В определенной мере это может влиять на извлечение Au из суходожских руд.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Месторождение Сухой Лог расположено в центральной части Байкало-Патомского нагорья и приурочено к периклинальной части субширотной Сухоложской антиклинали, одного из структурных элементов третьего порядка, осложняющих строение Бодайбинского синклинория [Буряк, Хмелевская, 1997]. В ядерной части Сухоложская антиклиналь сложена терригенно-углеродистыми отложениями хомолхинской свиты, на крыльях — терригенно-известковистыми породами имняхской свиты, метаморфические преобразования пород отвечают хлорит-серицитовую субфации зеленосланцевой фации. Рудовмещающей является зона рассланцевания и интенсивных пластических деформаций, развивающаяся по тонкозернистым породам хомолхинской свиты. В них локализовано основное промышленное прожилково-вкрапленное золотосульфидное оруденение. Руды месторождения представлены главным образом ассоциацией: пирит, кварц, железо-магнезиальные карбонаты.

Углеродистое вещество рассеяно во всей массе пород, а также концентрируется в промежутках между минералами либо по кливажным трещинам, а также образует микровкрапленность в пиритах, формируя их сотовую структуру [Жмодик и др., 1993; 2008]. Валовое содержание углерода во вмещающих сланцах колеблется в пределах 0.1 — 5 мас. % [Русинов и др., 2008]. Основную массу рассеянного

углеродистого вещества составляет нерастворимое углеродистое вещество (НУВ, кероген), присутствующее в породах в тонкорассеянной и высокодисперсной формах.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кристаллы пирита отобраны из штучных проб рудной зоны (пр. 42-54, 112р-135, 109р-153.8) и межрудной зоны (пр. 39р-6) (табл. 1). Исследовали идиоморфные кристаллы различных размерных фракций, обычно представленные формами куба или кубооктаэдра со слабо развитой гранью {111}. Их размеры составляли, как правило, от ~0.2 до ~2 мм. Кристаллы характеризовались довольно грубой и часто неравномерной «пиритовой» штриховкой граней, расстояния между штрихами варьировали от ~0.01 до 0.05 мм.

Представляемые ниже материалы основываются главным образом на двух комплексах методов — сканирующей электронной и зондовой микроскопии и электронной спектроскопии. Первая группа методов включает рентгеноспектральный микроанализ с электронным зондом (РСМА) и сканирующую зондовую микроскопию (СЗМ), в основном атомно-силовую микроскопию (АСМ) в контактной моде. Использовалась приборная база ИГХ СО РАН: рентгеноспектральный микроанализатор Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония) и сканирующий мультимикроскоп СММ-2000 (Россия). Методом РСМА в режиме растрового электронного микроскопа во вторичных и обратнорассеянных электронах изучены особенности поверхности кристаллов и сколов: наблюдаемые на них объекты, их размеры, формы, распределение материала по матрице образца. Химический состав наблюдаемых фаз и матрицы образцов определен с помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА, диаметре зонда 1 мкм, времени набора спектра 60 с. Спектры обработаны по программе полуколичественного анализа «Programme of Semiquantitative Analysis» программного обеспечения микроанализатора. Изучено распределение элементов по поверхности исследуемых образцов в рентгеновских характеристических лучах углерода, железа, серы и золота.

При АСМ-исследовании применялись кантилеверы из нитрида кремния фирмы Veeco (Park Scientific, US) с радиусом закругления зонда 30 и 10 нм. Максимальная контролируемая разрешающая способность в плоскости XY около 2.5 нм, по направлению Z — 1 нм.

Вторая группа методов включала рентгеновскую фотоэлектронную и Оже-электронную спектроскопию (РФЭС и ОЭС). Спектры получены в ЦНИГРИ на приборе LAS-3000 фирмы Riber (Франция), оснащенный полусферическим анализатором электронов OPX-150 с задерживающим потенциалом и Оже-электронным спектрометром с цилиндрическим зеркальным анализатором и энергетическим разрешением не хуже 0.3 %.

Для возбуждения рентгеновских фотоэлектронных спектров использовали немонахроматизированное рентгеновское излучение AlK_{α} (1486.6 эВ) при токе эмиссии 20 мА и напряжении на трубке 10 кВ. Вакуум в аналитической камере составил $5 \cdot 10^{-10}$ тор. В качестве внутреннего стандарта для учета электростатического заряжения использовали линию углерода C 1s с энергией связи для углеводородов (контраминантов) 285.0 эВ. Из-за зараженности кристаллов «собственным» углеродом, и соответствен-

Таблица 1. Валовые содержания углерода, золота и серы в исходных пробах и содержания золота в выделенном из них пирите

Номер образца	Зона отбора; характеристика кристаллов пирита*	В пробе			В пирите
		C _{орг} , мас. %	Au, г/т	S, мас. %	Au, г/т**
42-54	Рудная; 0.5—1.5 мм; {100}>{111}, вицинали	1.7	19.4	8.2	12.4
112р-135	Рудная; 0.5—2 мм, {100}>{111}, вицинали	1.7	4.9	2.4	2.8
109р-153.8	Рудная; 0.4—1.5 мм; {100}>{111}, {hkk}, вицинали	1.5	8.7	4.3	9.8
39р-6	Межрудная; 0.2—0.5 мм; {100}, редко {hkk}	1.2	1.5	1.2	17.0

* Размер кристалла по ребру, форма.

**Валовое содержание Au в кристаллах пирита сильно зависит от соотношения их размерных фракций в пробе [Таусон и др., 2009б, 2010].

но, усложнения формы пика С 1s, положение пиков контролировали по пику Fe 2p_{3/2} при 707.4 эВ протравленного образца пирита. Сканирование отдельных спектральных линий осуществляли с шагом 0.1 эВ. Были получены спектры как исходных кристаллов, так и после их ионного травления Ar⁺ в течение 1 ч со скоростью ~6 нм/мин. При изучении примеси углерода в пиритах по спектру С 1s кристаллы истирали непосредственно перед съемкой. Обработку пиков осуществляли с помощью программы CasaXPS.

Оже-спектры регистрировали в дифференциальной форме $dN(E)/dE$ при энергии первичного пучка 2.5 кэВ и напряжении модуляции на внешнем цилиндре анализатора 2.3 В. Применяли стандартные методы обработки спектров для получения качественной и количественной информации по составу поверхности [Анализ..., 1987]; атомные концентрации элементов (± 10 отн. %) рассчитывали по интенсивностям Оже-пиков с использованием коэффициентов элементной чувствительности.

Особенности микроструктуры кристаллов пирита изучали методом рентгенодифракционного анализа (РДА) на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER в ИГХ СО РАН. Определяли параметр элементарной ячейки и характеристики тонкой структуры — размер кристаллитов (блоков) и уровень микродеформаций решетки. Полученные данные сравнивали с аналогичными характеристиками кристаллов пирита различного генезиса.

Для определения содержаний и форм нахождения Au в кристаллах пирита использовали метод статистических выборок аналитических данных для монокристаллов (СВАДМ), детально описанный в предыдущих работах [Гаусон и др., 2010, 2011, 2014]. Суть метода заключается в том, что путем последовательного «просеивания» достаточно представительных выборок данных анализа единичных кристаллов (монокристаллов) выделяются составляющие полной концентрации элемента, отвечающие определенным формам его нахождения. При достаточном числе размерных выборок идиоморфных кристаллов хорошего качества возможно разделение структурной и поверхностно-связанной форм Au. С этой целью определяем зависимость среднего содержания равномерно распределенного Au от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке, которую экстраполируем к нулевой $S_{уд}$. Полученное таким способом содержание Au в условно бесконечном кристалле, отождествляется с содержанием структурной примеси элемента. Оно определяется тем точнее, чем больше размерных фракций и шире интервал $S_{уд}$. С учетом полученного значения находим среднее по всем фракциям содержание поверхностно-связанного золота.

Анализ отдельных кристаллов пирита на Au выполнен методом атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовым атомизатором после их растворения в HCl + KClO₃ при нагревании. Анализ проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Perkin-Elmer Model 503, оснащенный дейтериевым корректором фона и графитовой печью HGA-74, работающей в режиме потока аргона. Предел обнаружения Au составляет 0.3 мкг/л (0.3 мг/т), а точность определения ± 12 %.

Для определения элементного состава кристаллов пирита применяли атомно-эмиссионный анализ (АЭА) со спектрографом ДФС-458 с фотодиодными линейками МАЭС, генератор Везувий (ПО АТОМ). Используемые методики описаны в работах [Васильева, Шабанова, 2005; Shabanova, Vasilyeva, 2005]. Относительное стандартное отклонение (ОСКО) не превышало 25 %, а для большинства элементов было существенно ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Данные РСМА. Углерод присутствует на гранях кристаллов и поверхностях скола в трех формах (рис. 1—3).

Наиболее крупные частицы размером до первых десятков микрометров возвышаются над средним рельефом, т.е. лежат на поверхности, что хорошо видно на снимках во вторичных электронах (см. рис. 1). Частицы микронных размеров обнаруживаются и на сколах, причем они не всегда выделяются над поверхностью скола. Крупные частицы неправильной формы, скорее всего, попадают на поверхность из вмещающих сланцев и являются механической примесью. Мелкие же имеют различную природу. По химическому составу частицы различаются. Одни частицы являются существенно углеродистыми (О/С = 0.016 — 0.270), в других присутствуют примерно равные количества углерода и кислорода (О/С = 0.94—1.36), третьи содержат преимущественно кислород (О/С = 2.25—5.66) (табл. 2). В целом намечается тенденция к обратной корреляции О и С, хорошо проявленная для выделяющихся на поверхности частиц и шероховатых (окисленных?) участков матрицы (рис. 4). При этом отношения S/Fe, за редким исключением, близки к 2, т.е. фиксируют данное отношение в матрице, даже при низких суммарных содержаниях железа и серы (~ 10 ат. %). Отрицательная корреляция С и О, скорее всего, является следствием защитного действия углеродистых фаз при окислении поверхности пирита.

Вторая широко распространенная форма углерода — это так называемые пленки — невысокие (первые микроны и менее) островки и бугорки, часто сложной формы. Они встречаются как на гранях

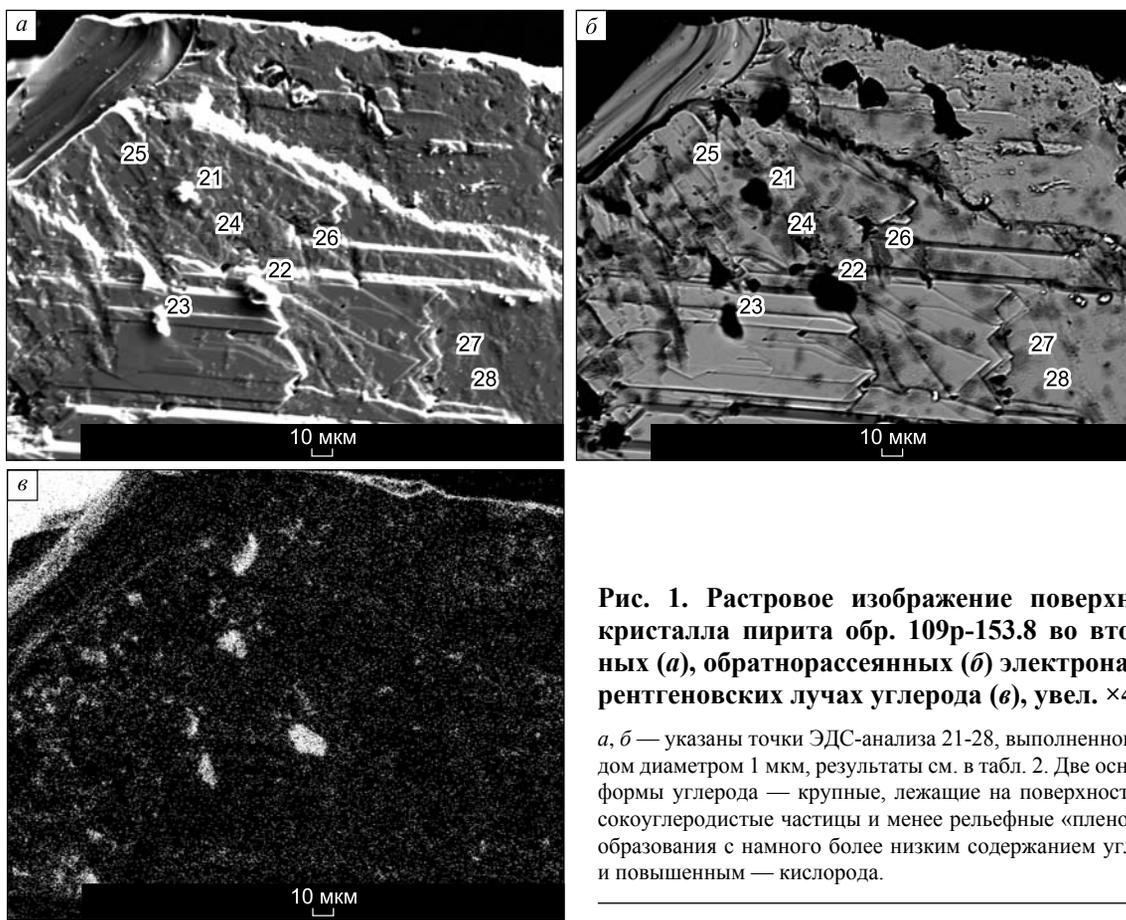


Рис. 1. Растровое изображение поверхности кристалла пирита обр. 109р-153.8 во вторичных (а), обратнорассеянных (б) электронах и в рентгеновских лучах углерода (в), увел. $\times 450$.

а, б — указаны точки ЭДС-анализа 21-28, выполненного зондом диаметром 1 мкм, результаты см. в табл. 2. Две основных формы углерода — крупные, лежащие на поверхности, высокоуглеродистые частицы и менее рельефные «пленочные» образования с намного более низким содержанием углерода и повышенным — кислорода.

(см. рис. 1), так и на «спайных» сколах (см. рис. 2). Спайность пирита несовершенна, поэтому скол обычно представляет собой раковистую поверхность, примерно параллельную грани куба. «Пленки» обогащены кислородом (см. табл. 2), и отношение О/С для них в подавляющем большинстве случаев составляет 2 и более. На снимках в обратнорассеянных электронах и рентгеновских лучах углерода они имеют слабую контрастность, поскольку сливаются с матрицей ($(\text{Fe}+\text{S}) \approx 50$ ат. %, см. табл. 2). Подобные пленки вполне могут быть следами окисления углеводородов. Они не подчиняются общей закономерности (см. рис. 4) и, очевидно, имеют другой механизм образования, нежели углеродистые частицы с более низкими отношениями О/С (см. табл. 2).

Третья форма углерода — это ультрадисперсный С, декорирующий дефекты кристаллов и их поверхностей. Он сосредотачивается на границах блоков, в трещинах, кавернах и т.д. (см. рис. 3) и представлен, по-видимому, наночастицами или молекулярными соединениями. По причине дисперсного характера этой формы ее изучение методом РСМА затруднительно. Это, скорее всего, та форма углерода, которая создает «ситовидную» структуру золотоносных метакристаллов пирита, описанную в работах С.М. Жмодика с соавторами [1993, 2008].

При ЭДС-анализе частиц и пленок методом РСМА обнаружены примеси Si, Al, Ca, Mg, Na, K и P, причем Ca не коррелирует с P, что говорит о его принадлежности к карбонатам, а фосфора — к углеродистым фазам, а не к апатиту. Фосфор обнаружен также в «пленках» на гранях (хотя и в меньших концентрациях, чем в частицах), но не на поверхности скола. В последнем случае зафиксирована микрочастица с высоким содержанием золота (см. рис. 2, в—е). Заметим, что участок, где она обнаружена, характеризуется значительным развитием бесформенных «пленочных» образований, обогащенных углеродом (см. рис. 2, а, б).

Данные АСМ. В табл. 3 представлены численные значения морфологических параметров поверхности кристаллов пирита из рудных зон. Для сравнения приведены данные по кристаллам, сформировавшимся в глинах Восточно-Паужетского термального поля на Южной Камчатке [Таусон и др., 2015]. Условия образования камчатского пирита отвечают низкотемпературной обстановке диагенеза осадков ($0 < T < 60\text{--}80$ °С [Machel et al., 1995]). На рис. 5 представлены некоторые из полученных АСМ-изображений. Рассматривая данные табл. 3 и рис. 5, можно сделать вывод, что пириты Сухого Лога имеют поверхностные структуры, в целом близкие к наблюдавшимся ранее в гидротермальных пиритах эндо-

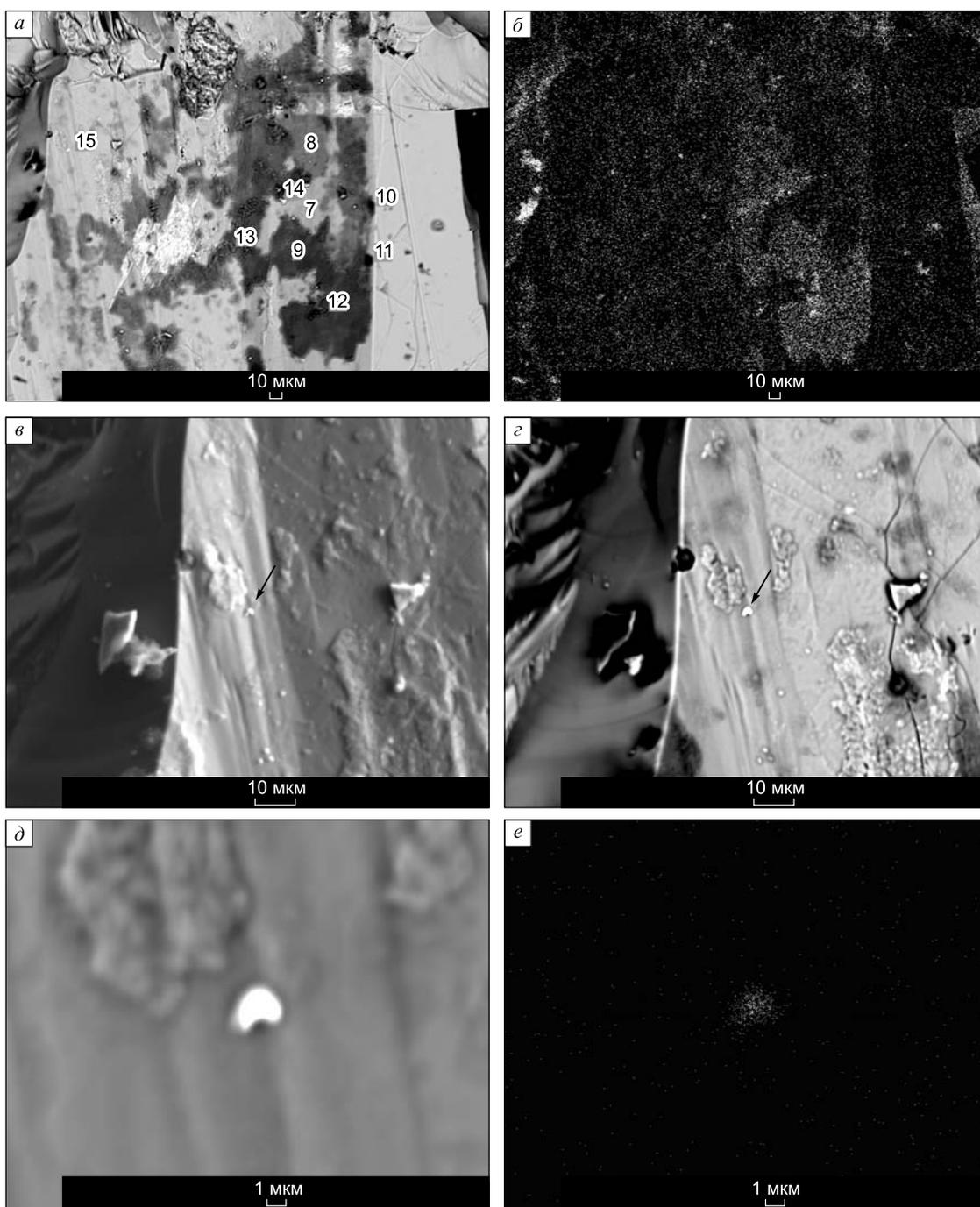


Рис. 2. Растровое изображение участка поверхности скола (приблизительно $\parallel \{100\}$) кристалла пирита 109р-153.8 в обратнорассеянных электронах (*a*) и характеристическом излучении углерода (*б*); детально область Au-содержащей частицы 15 во вторичных (*в*), обратнорассеянных электронах (*г*, *д*) и в рентгеновских лучах Au (*е*).

a, б — $\times 300$, *в, г* — $\times 1000$, *д, е* — $\times 5000$. Результаты ЭДС-анализа в точках 7—15 см. в табл. 2.

генных золоторудных месторождений [Таусон и др., 2009в]. От низкотемпературного, диагенетического пирита они отличаются, прежде всего, более высокой шероховатостью поверхности и более упорядоченным характером распределения нанообъектов на ней. Но в отличие от пиритов других эндогенных месторождений, кроме часто наблюдаемой для гидротермальных пиритов структуры типа «скалистых гор» (см. рис. 5, *a*), сухоложский пирит обнаруживает ячеистую скульптуру граней в форме стенок ко-

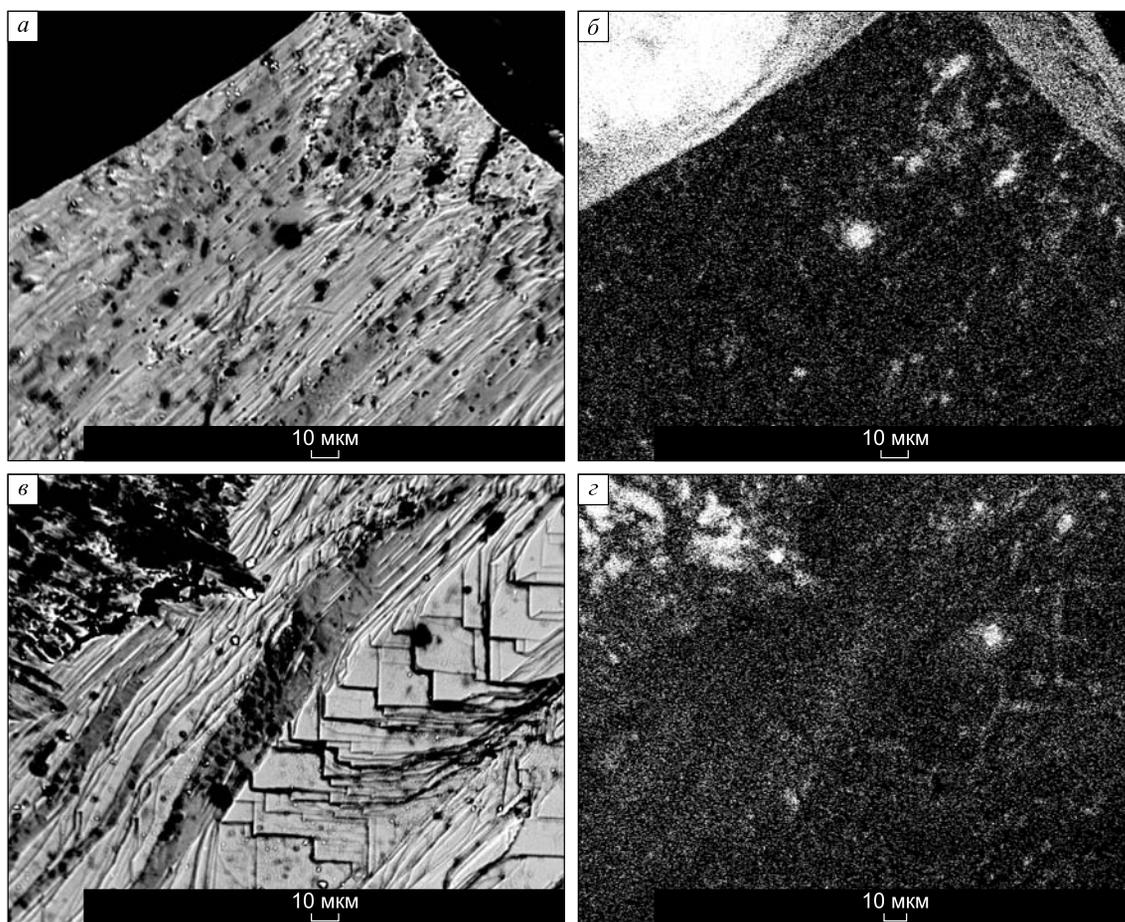


Рис. 3. Растровое изображения участков скола кристалла 42-54 в обратнорассеянных электронах (а, в) и в рентгеновских лучах углерода (б, з).

а, б — $\times 600$, в, з — $\times 500$. Видны включения углеродистых фаз разного размера. Микрочастицы располагаются в полости или каверне (центр снимка (в)), субмикроскопические частицы декорируют границы блоков (з).

лонн (см. рис. 5, б). Ее можно связать с нанофрагментацией поверхности роста, вызванной мешающим влиянием углеродистых соединений.

Изучение поверхности скола кристалла позволило обнаружить участки, насыщенные наночастицами (рис. 6). Скорее всего, и согласно данным РСМА-ЭДС, это включения углеродистых фаз. Они могут быть выстроены в ряды частиц разного размера (от ~ 10 до ~ 100 нм, см. рис. 6, б), имеющих уплотненную форму (высота не более 10 нм). На многих участках изображений видны характерные структуры типа «цветка», когда вокруг более крупной («поедающей») частицы группируются более мелкие («поедаемые») частицы (см. рис. 6, а). Подобное явление часто наблюдается на поверхности кристаллов и может говорить о действии Оствальдова механизма созревания системы, указывающего на совместную эволюцию сульфидного и углеродистого вещества в процессе роста кристалла пи-

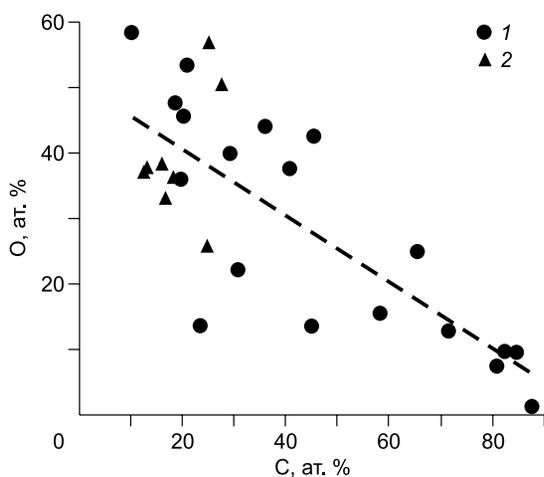


Рис. 4. Отрицательная корреляция между углеродом и кислородом по данным РСМА-ЭДС (см. табл. 2).

1 — частицы и участки шероховатой (окисленной?) поверхности кристалла; 2 — пленочные образования.

Таблица 2. Состав естественных и «спайных» (скол) поверхностей пирита по данным РСМА (ат. %)

Номер образца, поверхность	Положение точки анализа	№ точки	Основной компонент				Примесь	Атомное отношение	
			S	Fe	O	C		S/Fe	O/C
42-54, грань {100}	Чистая ровная поверхность кристалла	1	68.72	31.28	—	—	—	2.20	—
		8	67.70	32.30	—	—	—	2.10	—
		17	45.12	21.01	—	33.87	—	2.15	—
	Шероховатая поверхность кристалла	2	31.03	16.09	22.16	30.72	—	1.93	0.72
		3	29.09	15.09	36.08	19.74	—	1.93	1.83
		7	42.69	21.06	—	36.25	—	2.03	—
		10	27.36	14.05	13.54	45.05	—	1.95	0.30
	Частицы на поверхности, ~ 3—5 мкм	4	21.52	12.04	45.57	20.27	Na—0.6	1.79	2.25
		5	21.0	12.24	47.63	18.56	Na—0.57	1.72	2.57
		6	18.67	11.27	39.87	29.36	Na—0.83	1.66	1.36
		12	17.12	8.80	15.87	58.21	—	1.94	0.27
		15	10.56	4.81	37.53	40.67	Si—5.87, Ca—0.14, Mg—0.42	2.20	0.92
	Частицы на поверхности, ~ 8—10 мкм	9	8.52	4.32	43.87	35.78	Si—2.77, Ca—1.97, Mg—2.77	1.97	1.23
		13	7.88	3.88	7.44	80.64	P—0.16	2.03	0.09
		14	7.55	3.66	1.40	87.39	—	2.06	0.016
		16	3.05	1.35	42.67	45.26	Si—2.61, Ca—2.13, Mg—2.85, Al—0.08	2.26	0.94
109p-153,8, грань {100}	Частицы на поверхности*	21	4.74	2.18	9.61	82.42	Si—0.13, Ca—0.05, Mg—0.17, K—0.24, P—0.46	2.17	0.12
		22	3.13	1.02	9.56	84.14	Si—0.19, Ca—0.05, Mg—0.12, Na—0.12, K—0.66, P—1.01	3.07	0.11
		23	8.53	4.41	12.9	71.47	Si—0.91, Al—0.98, Mg—0.08, K—0.29, P—0.43	1.93	0.18
	Пленки*	24	29.7	15.85	36.34	18.11	—	1.87	2.0
		25	32.28	17.69	37.1	12.74	P—0.19	1.82	2.91
		26	31.41	16.94	37.8	13.36	Si—0.12, Na—0.26, P—0.11	1.85	2.83
		27	32.45	16.85	25.82	24.88	—	1.93	1.04
		28	32.96	17.35	33.08	16.61	—	1.90	1.99
109p-153,8, скол	Частицы на поверхности**	10	8.98	4.5	53.28	20.88	Si—12.17, Al—0.19	2.0	2.55
		11	11.25	5.6	58.35	10.3	Si—14.5,	2.0	5.66
		12	3.34	4.53	24.69	65.52	Si—0.32, Mg—0.93, K—0.23, Na—0.31, Al—0.13	0.74	0.38
		14	40.68	19.2	—	40.12	—	2.12	—
		15	31.19	17.86	13.64	23.58	Au—10.52, Ag—3.21	1.75	0.58
	«Пленки»**	8	26.62	14.46	38.49	16.24	Si—1.83, Al—2.36	1.84	2.37
		9	10.17	9.81	50.56	27.61	Mg—1.85	1.04	1.83
		13	4.98	10.24	56.6	24.92	Mg—3.06, Ca—0.2	0.49	2.27
	Матрица кристалла**	7	54.44	27.76	—	17.8	—	1.96	—

Примечание. Прочерк — не обнаружено.

*См. рис. 1.

**См. рис. 2.

рита, а не простой механический захват готовых наночастиц растущим кристаллом из окружающей среды.

На относительно ровных участках граней кристаллов иногда обнаруживаются своеобразные системы нанолунок (рис. 7), которые по своей форме очень похожи на продукты воздействия бактерий на поверхность пирита [Wasey et al., 2011]. Размеры нанолунок: ширина 100—150 нм, отношение большо-

Таблица 3. Характеристики поверхности кристаллов пирита по данным атомно-силовой микроскопии

Номер образца	Параметры поверхностных объектов, нм*		
	Среднеквадратичная шероховатость**	Размер по латерали (XY)	Высота (Z)
42-54	50–110 80	210–1020 410	40–340 110
112p-135	20–40 30	40–180 90	20–90 40
109p-153.8	40	50–220 120	20–120 50
ВПШ***	4–10 6	80–270 160	10–30 20

* От—до и среднее.

**По площади представительного участка скана.

***Низкотемпературный (~60–100 °С) пирит из близповерхностных глин Восточно-Паужетского термального поля (Камчатка) [Таусон и др., 2015].

го и малого диаметров ~2:1, глубина 20–30 нм. Данные величины отвечают масштабу действия микроорганизмов размером в несколько первых сот нанометров, т. е., по-видимому, нанобактерий [Sillitoe et al., 1996; Maniloff et al., 1997; Folk, Lynch, 1997]. Возможно, это особый вид сульфатредуцирующих (так называемых пиритовых) бактерий. Согласно существующим представлениям, нижний размерный предел метаболически активных жизнеспособных клеток определяется в 100–200 нм. К сожалению, нам ничего не известно о том, когда данные образования возникли на поверхности пирита и имеют ли они отношение к бактериальным сообществам, предположительно участвовавшим в накоплении золота и других металлов в гидротермальном поле задугового бассейна [Немеров и др., 2010]. Но сам факт обнаружения подобных объектов представляет большой интерес в связи с возможной рудообразующей ролью «карликовых» бактерий [Sillitoe et al., 1996; Gong et al., 2008].

Данные РФЭС и ОЭС. В табл. 4 представлены наиболее вероятные формы нахождения железа и серы на поверхности кристаллов пирита. Выборочные спектры РФЭС представлены на рис. 8, 9. При

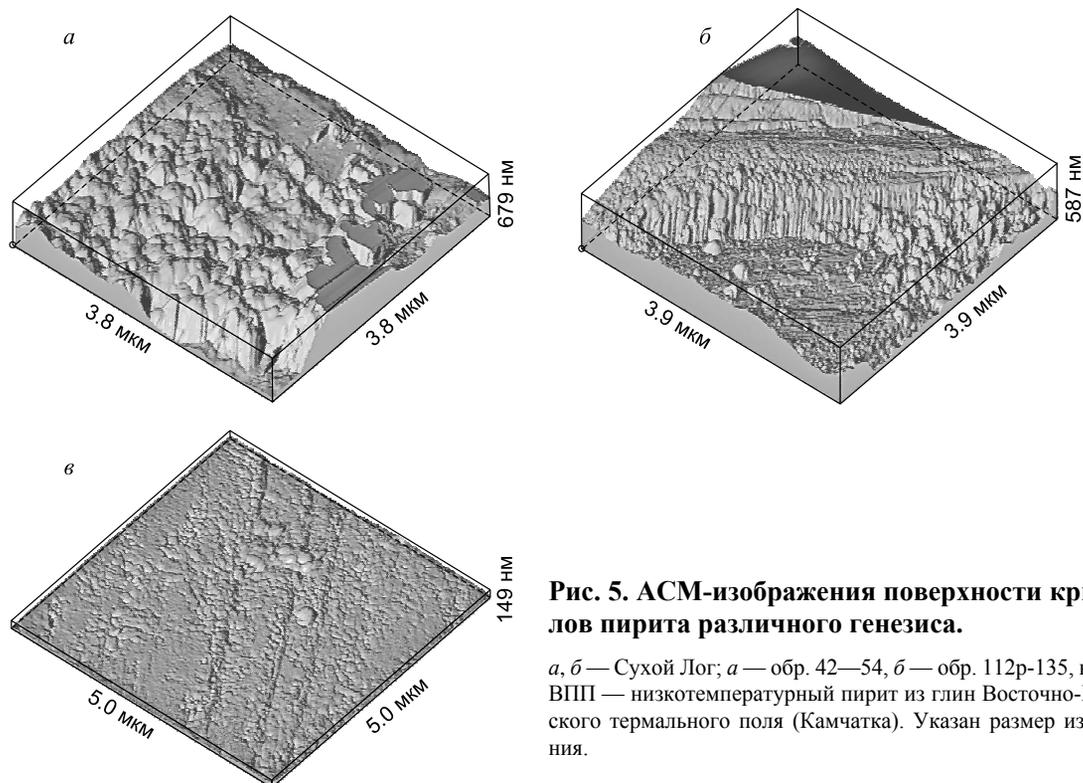


Рис. 5. АСМ-изображения поверхности кристаллов пирита различного генезиса.

а, б — Сухой Лог; *а* — обр. 42–54, *б* — обр. 112p-135, *в* — обр. ВПШ — низкотемпературный пирит из глин Восточно-Паужетского термального поля (Камчатка). Указан размер изображения.

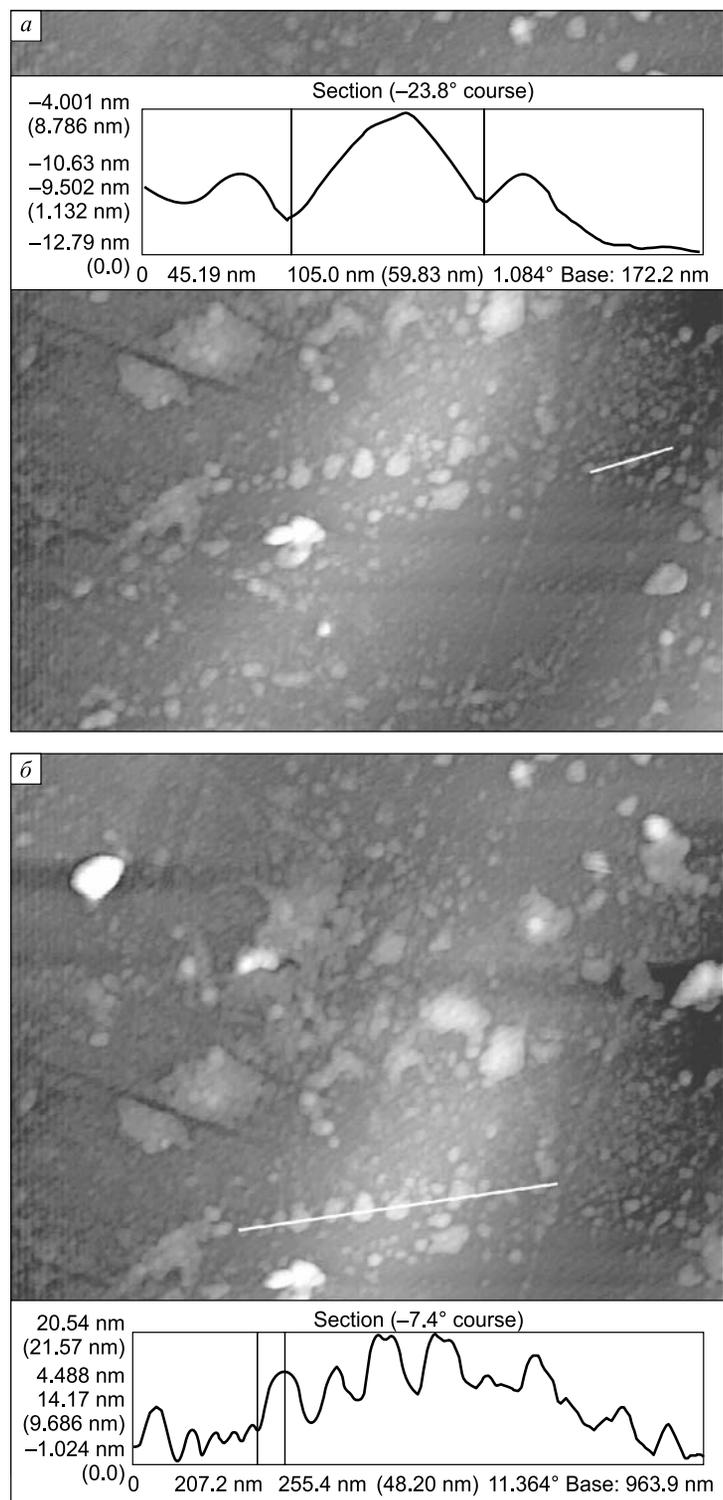


Рис. 6. АСМ-изображение поверхности свежего скола ($\sim \parallel\{100\}$) кристалла пирита (обр. 109р-153.8).

Размер изображения: $1.948 \times 1.948 \times 0.058$ мкм. *а*, *б* — профиль (белая линия) показывает: *а* — окружение крупной наночастицы (~ 100 нм) более мелкими, *б* — ряд наночастиц разного размера.

отнесении пиков были учтены ранее полученные данные исследования синтетических и природных гидротермальных пиритов [Таусон и др., 2008, 2009в].

Пик Fe $2p_{3/2}$ при ~ 709 — 710 эВ мы связываем с состоянием железа, находящегося в составе поверхностной пирротиноподобной фазы. Этот пик может осложняться присутствием связей Fe-O (что уста-

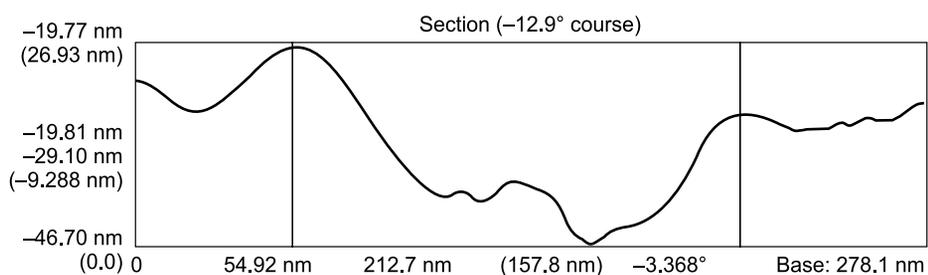
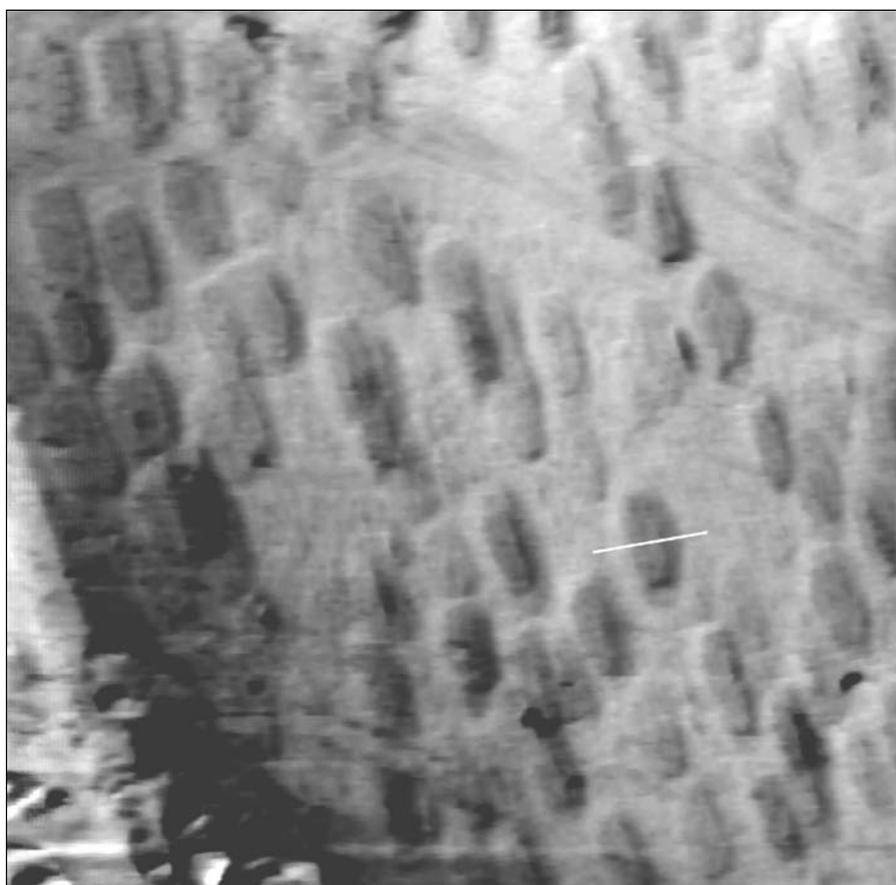


Рис. 7. АСМ-изображение «нанолунок» на поверхности кристалла пирита обр. 109р-153.8.

Размер изображения: $1.941 \times 1.941 \times 0.25$ мкм. Профиль (белая линия) показывает ширину лунки ~ 150 нм и небольшой выступ на ее дне.

навливаются по наличию сателлитов, свойственных оксидным соединениям с Fe в высокоспиновом состоянии) и наложением пиков сульфоксидов Fe(II). Поэтому далеко не всегда его интенсивность коррелирует с пиком S $2p_{3/2}$ моносльфид-иона. Последний постоянно присутствует в спектре как исходных образцов, так и протравленных Ag^+ в течение 1 ч. В идеале это соответствует глубине порядка 360 нм, однако такая оценка очень условна ввиду неровной поверхности поликристаллического образца. Тем не менее можно говорить о существенном развитии на поверхности моносльфидной и сульфитной серы, от которых далеко не всегда удается избавиться травлением. Так, в спектре обр. 112р-135 не зарегистрирован пик дианиона S_2^{2-} , хотя пик «пиритного» железа при ~ 707 эВ был идентифицирован. Поверхность данного образца сильно заражена углеродом, фрагментирована и неоднородна (см. рис. 5, б), что, безусловно, влияет на качество спектра. Кроме того, могла сказаться более высокая поверхностная чувствительность спектра Fe 2p относительно S 2p [Harmer, Nesbitt, 2004]. По сравнению с другими гидротермальными пиритами типохимической особенностью поверхности сухоложских образцов является постоянное присутствие сульфит-иона, часто преобладающего над другими поверхностными анионами серы. Очевидно, это связано с более восстановительной обстановкой, в которой нахо-

Таблица 4.

**Результаты изучения поверхности пиритов Сухого Лога
методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии**

Номер образца	Данные РФЭС								
	Fe 2p _{3/2}				S 2p _{3/2}				
	E, эВ	П, эВ	Отн. пика	ат. %	E, эВ	П, эВ	Отн. пика	ат. %	
109p-153.8	706.2	2.0	Fe(II)-S ₂	26	160.2	2.2	S	35	
	708.8	2.8	Fe(II)-S, -O(+)	26	162.3	2.7	S ₂	16	
	710.0	3.0	Fe(II)-SO ₃ , -SO ₄	48	166.4	3.0	SO ₃	39	
					168.4	2.0	SO ₄	10	
	Травление 1 ч								
	706.4	2.7	Fe(II)-S ₂	31	161.0	2.0	S	36	
	708.7	3.0	Fe(II)-S	43	162.7	2.7	S ₂	34	
	710.7	3.0	Fe(II)-SO ₃ , -S ₂ O ₃ , -SO ₄	26	166.8	2.9	SO ₃ , S ₂ O ₃	18	
					168.6	3.0	SO ₄	12	
	112p-135	707.6	2.2	Fe(II)-S ₂	15	160.5	2.6	S	17
709.5		3.0	Fe(II)-S, -SO ₃ , -O(+)	54	166.5	2.1	SO ₃ , S ₂ O ₃	41	
711.9		3.0	Fe(II)-S ₂ O ₃ , -SO ₄	31	168.4	2.0	SO ₄	42	
Травление 1 ч									
707.1		2.7	Fe(II)-S ₂	41	160.8	2.6	S	15	
709.3		2.6	Fe(II)-S, -SO ₃ , -O(+)	53	166.1	2.6	SO ₃	78	
712.0		2.0	Fe(II)-SO ₄	6	168.6	2.0	SO ₄	7	
39p-6		707.1	3.0	Fe(II)-S ₂	22	161.1	2.0	S	23
		710.1	2.9	Fe(II)-S, -SO ₃ , -O(+)	42	166.2	2.7	SO ₃	53
		712.2	3.0	Fe(II)-SO ₄	36	168.5	2.7	SO ₄	24
	Травление 1 ч								
	706.6	2.5	Fe(II)-S ₂	26	160.5	2.3	S	41	
	709.0	3.0	Fe(II)-S, -SO ₃ , -O(+)	56	162.4	2.4	S ₂	23	
	711.4	2.6	Fe(II)-SO ₄	18	166.7	2.9	SO ₃	26	
					168.3	2.7	SO ₄	10	
	42-54	707.0	3.0	Fe(II)-S ₂	43	160.6	2.0	S	34
		709.9	3.0	Fe(II)-S	34	162.0	2.2	S ₂	42
712.1		3.0	Fe(II)-S ₂ O ₃ , -SO ₄	23	167.3	2.3	S ₂ O ₃ , SO ₄	24	
Травление 1 ч									
706.4		3.0	Fe(II)-S ₂	44	161.1	2.6	S	64	
708.3		3.0	Fe(II)-S	40	163.5	2.9	S ₂	26	
710.5		2.6	Fe(II)-SO ₃ , -SO ₄	16	166.6	3.0	SO ₃	5	
					169.2	2.7	SO ₄	5	

Примечание. E — энергия связи, П — полная ширина пика на половине максимальной высоты; отнесение пиков см. в тексте; знаком (+) отмечено наличие спутников встряски, вызванных присутствием Fe в высокоспиновом состоянии (примесь магнетита или гематита); при расчете ат. % сумма всех форм элемента принята за 100 %.

дится поверхность, контактирующая с углеродистым веществом. Поэтому поверхностная неавтономная фаза обогащена преимущественно сульфит-, а не сульфат-ионами, как в других случаях. В остальном химия поверхности близка к высокотемпературным гидротермальным пиритам [Таусон и др., 2008; 2009в] и отличается от низкотемпературных диагенетических, прежде всего, присутствием на поверхности моносульфид-иона.

Свежеистертые кристаллы пирита 42-54 и 109p-153.8 были использованы для записи спектров C 1s (табл. 5, рис. 10). В обоих образцах идентифицировано три формы углерода. Наиболее интересным является присутствие в спектре пика ~286 эВ. За него может отвечать достаточно большое число органических соединений со связями C—NH₂, C—OH, C—O—C (см. табл. 5). Этот пик характерен для углеродистого вещества промежуточной зоны метасоматитов [Русинов и др., 2008]. Однако мы не наблюдали в пиритах пика при 282.5 эВ, который в указанной работе был установлен для внутренней зоны и отнесен к SiC, что выглядит маловероятным. С другой стороны, в этой области энергий связи отсутствуют линии каких-либо примесей, поэтому природа данного пика остается интересной проблемой.

Данные ОЭС (рис. 11) подтверждают результаты РСМА в отношении присутствия на гранях кристаллов ряда литофильных элементов (K, Na, Ca, Si), не зарегистрированных на свежем сколе кристалла. В последнем случае обнаруживается азот (см. рис. 11, а), который, напротив, не встречается на гранях

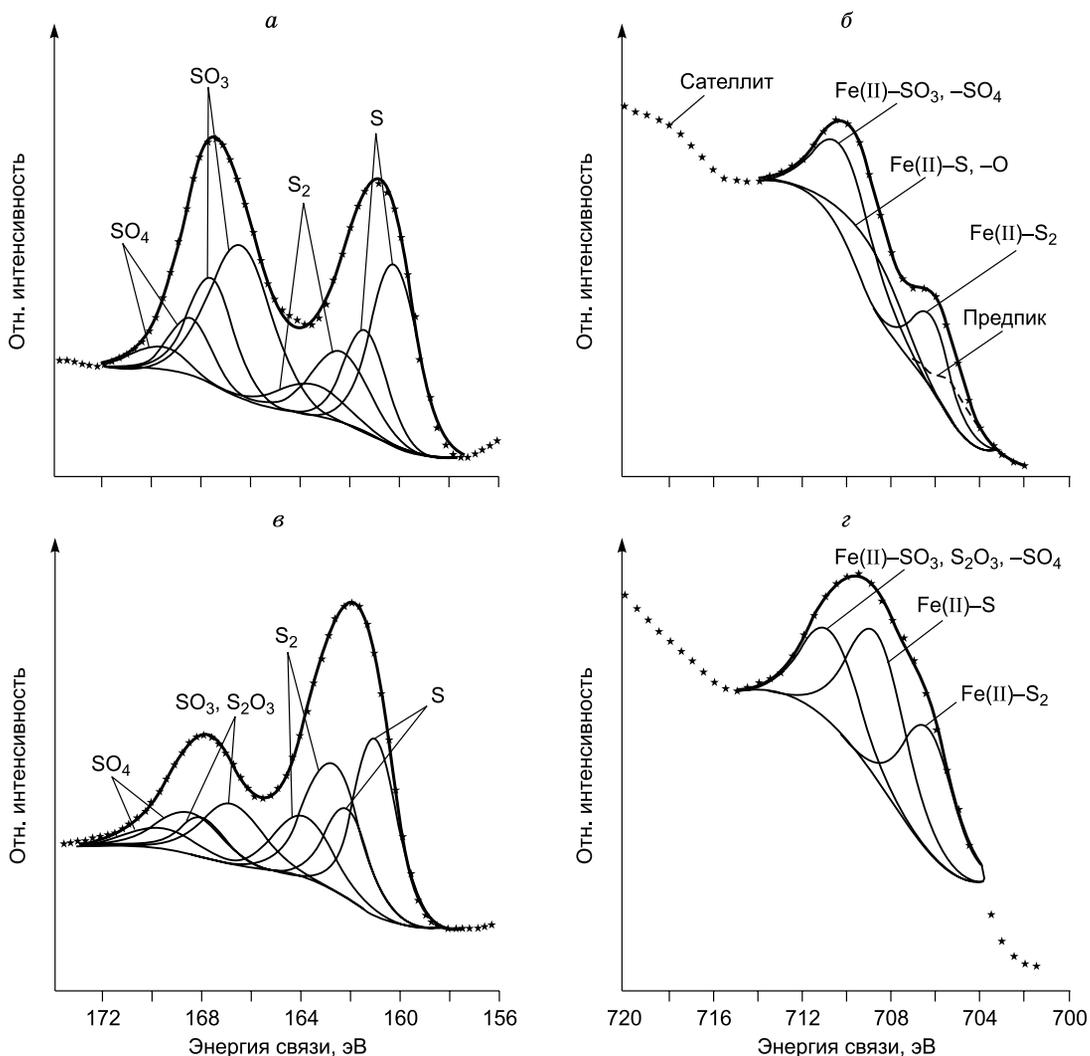


Рис. 8. РФЭС-спектры S 2p (*а, в*) и Fe 2p_{3/2} (*б, г*) кристаллов пирита обр. 109р—153.8 из рудной зоны (см. табл. 4).

а, б — исходный образец, *в, г* — травление Ag⁺, 1 ч. Точки и описывающие их кривые — эксперимент и огибающие. Нижние пики — результаты разложения спектра. Моносulfидная сера преобладает над дисulfидной. Дополнительный анион в поверхности (сульфит) заметно снижает концентрацию после травления.

и, по-видимому, имеет невоздушное происхождение. Из рис. 11 также видно, что содержания углерода на отдельных гранях могут быть очень высокими. Достаточно велики они и на сколе. Ранее было показано, что в отличие от «обычных» пиритов, травление сухоложских образцов лишь незначительно снижает содержание углерода [Таусон и др., 2009а].

Данные РДА. В табл. 6 приведены параметры элементарной ячейки и субмикроскопической структуры пиритов Сухого Лога в сопоставлении с аналогичными характеристиками пиритов различного происхождения. Представленные данные не выявляют существенных отличий сухоложских пиритов от других кристаллов гидротермального генезиса, включая синтетический образец, полученный при 450 °С и давлении 1 кбар методом температурного перепада [Таусон и др., 2011]. Единственное отличие обнаружено для обр. 39р-6 из межрудной зоны, имеющего несколько повышенный параметр a_0 и пониженный размер блоков D по сравнению со средними значениями для рудных пиритов (на 0.00014 и 100 нм соответственно). Подобная ситуация отмечается для обр. НТ-16/51 (см. табл. 6) мезотермального месторождения Зун-Холба (Восточный Саян). Видимо, условия кристаллизации пирита в межрудном пространстве отличались от условий его образования в гидротермальных жилах. Увеличение a_0 можно связать с повышенными содержаниями некоторых примесей, влияющих на этот параметр.

Данные метода СВАДМ по распределению Au. В табл. 7 представлены оценки содержаний структурной и поверхностно-связанной форм золота. Кривые размерной зависимости концентрации

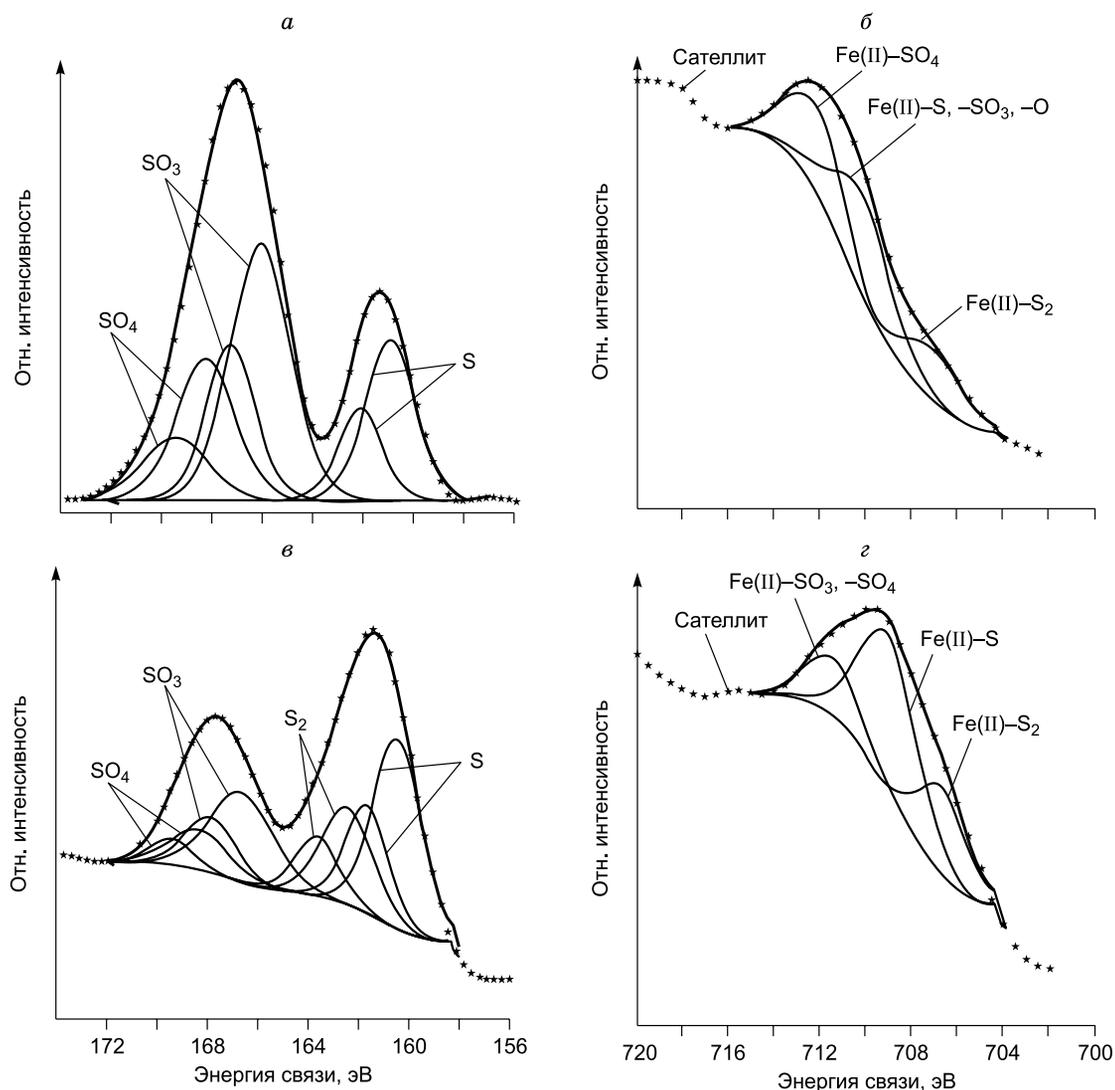


Рис. 9. РФЭС-спектры S 2p (а, в) и Fe 2p_{3/2} (б, г) кристаллов пирита обр. 39р-б из межрудной зоны (см. табл. 4).

а, б — исходный образец; в, г — травление Ag⁺, 1 ч. Поверхность окислена до сульфита и сульфата, дисульфид-ион проявляется в спектре только после травления.

равномерно распределенного Au приведены на рис. 12. Как показано нами ранее для большого числа золоторудных объектов [Таусон и др., 2014], подобные зависимости выражаются экспонентами с высокими коэффициентами детерминации (>0.8—0.9). Сухоложские пириты, в целом проявляя ту же тенденцию (см. рис. 12), характеризуются значительным разбросом точек на этих кривых и, как следствие, низкими значениями R^2 . Лишь образец из межрудной зоны обнаруживает четкую зависимость с $R^2 = 0.97$. Большой разброс значений в остальных случаях может быть связан с присутствием в кристаллах внутреннего концентратора золота — дисперсного углеродистого вещества, которое осаждалось совместно с Au, Fe и S при образовании пирита [Таусон и др., 2009а]. Исходно это могли быть относительно однородно распределенные в кристалле кластерные соединения золота с углеродом и другими органическими элементами. Дальнейшая их эволюция могла привести к наночастицам Au, также распределенным между кристаллами одной генерации достаточно однородно. Если исключить наименее достоверные данные по обр. 109р-153.8, то три остальных образца показывают близкие значения содержаний структурного золота — 0.14—0.39 г/т. Отличие пирита из межрудной зоны проявляется только в повышенном содержании поверхностно-связанной формы Au, что объясняется преобладанием в нем мелких кристаллических фракций. Необходимо заметить, что качество кристаллов и представительность раз-

Таблица 5. Данные РФЭС углерода в образцах кристаллов пирита, истертых непосредственно перед съемкой

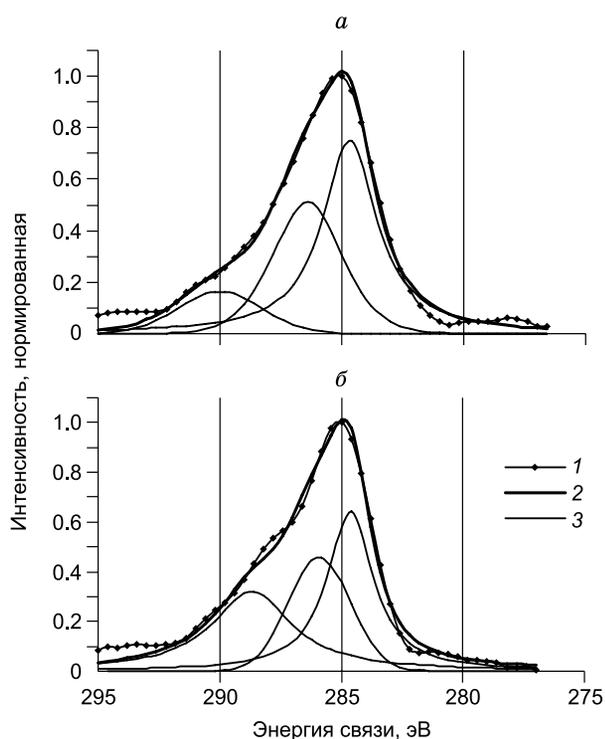
Номер образца	Фотоэл. пик	Э		П	ат. %	Отнесение пика*
		эВ				
109p-153.8	C 1s	284.7	2.7	53	Элементарный С (графит и др.), углеводороды (С–Н, С–С) Соединения со связями С–NH ₂ , С–ОН, С–О–С Карбонат	
		286.4	3.5	34		
		290.0	4.0	13		
42-54	C 1s	284.6	2.2	40	Элементарный С (графит и др.), углеводороды (С–Н, С–С) Соединения со связями С–NH ₂ , С–ОН, С–О–С Карбонат	
		285.9	3.0	27		
		288.7	4.0	33		

* Использовались данные [Moulder et al., 1992; Oliveira et al., 2012].

Таблица 6. Рентгенометрические характеристики кристаллов пирита

Номер образца	Происхождение, зона	a_0 , нм	D , нм	$\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle} \cdot 10^3$
42-54	Сухой Лог, рудн.	0.54166	260	0.17
109p-153.8	»	0.54167	230	0.19
112p-135	»	0.54174	280	0.19
39p-6	Сухой Лог, межрудн.	0.54183	150	0.18
79/00	Покровское, рудн.	0.54162	240	0.19
510/1	То же, околорудн.	0.54160	250	0.18
К-24	Ороч, рудн.	0.54164	230	0.17
НТ-7/4	Зун-Холба, рудн.	0.54164	260	0.18
НТ-16/51	»	0.54181	170	0.11
НТР-12/18.5	То же, околорудн.	0.54163	230	0.19
D4-1	Синтетич.	0.54161	210	0.19

Примечание. Пириты из рудных зон и околорудных метасоматитов золоторудных месторождений: эпitherмальных — Покровское (Приамурье), Ороч (Северо-Восток РФ), мезотермального — Зун-Холба (Восточный Саян) [Таусон и др., 2014]. Синтетический пирит получен в гидротермальных термоградиентных условиях при 450°C и давлении 1 кбар [Таусон и др., 2011]. a_0 — параметр элементарной ячейки при нормальных условиях $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ нм, D — размер блоков (областей когерентного рассеяния), $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle} \cdot 10^3$ — относительная среднеквадратичная величина микроискажений структуры.



личных размерных фракций суходожских пиритов недостаточны для надежного применения метода СВАДМ. Тем не менее полученные данные указывают на обычный для гидротермально растущего пирита характер распределения золота [Таусон и др., 2011] (хотя и подверженный влиянию углеродистого компонента) и не дают никаких оснований относить мелкие и крупные фракции к разным генерациям.

Данные АЭА. В табл. 8, 9 приведены содержания в кристаллах пирита элементов-примесей в сопоставлении с данными работ [Русинов и др., 2008; Large et al., 2009], в которых использовались методы ИСП-МС и ИСП-МС-ЛА соответственно. Согласно

Рис. 10. РФЭС-пики углерода C 1s в свежерастертых образцах 109p-153.8 (а) и 42-54 (б) (см. табл. 5).

Пики в области 286 эВ могут указывать на присутствие органического углерода, образующего химические связи с кислородом (органические кислоты и др.), азотом или серой. 1 — эксперимент, 2 — сумма компонент, 3 — разложения.

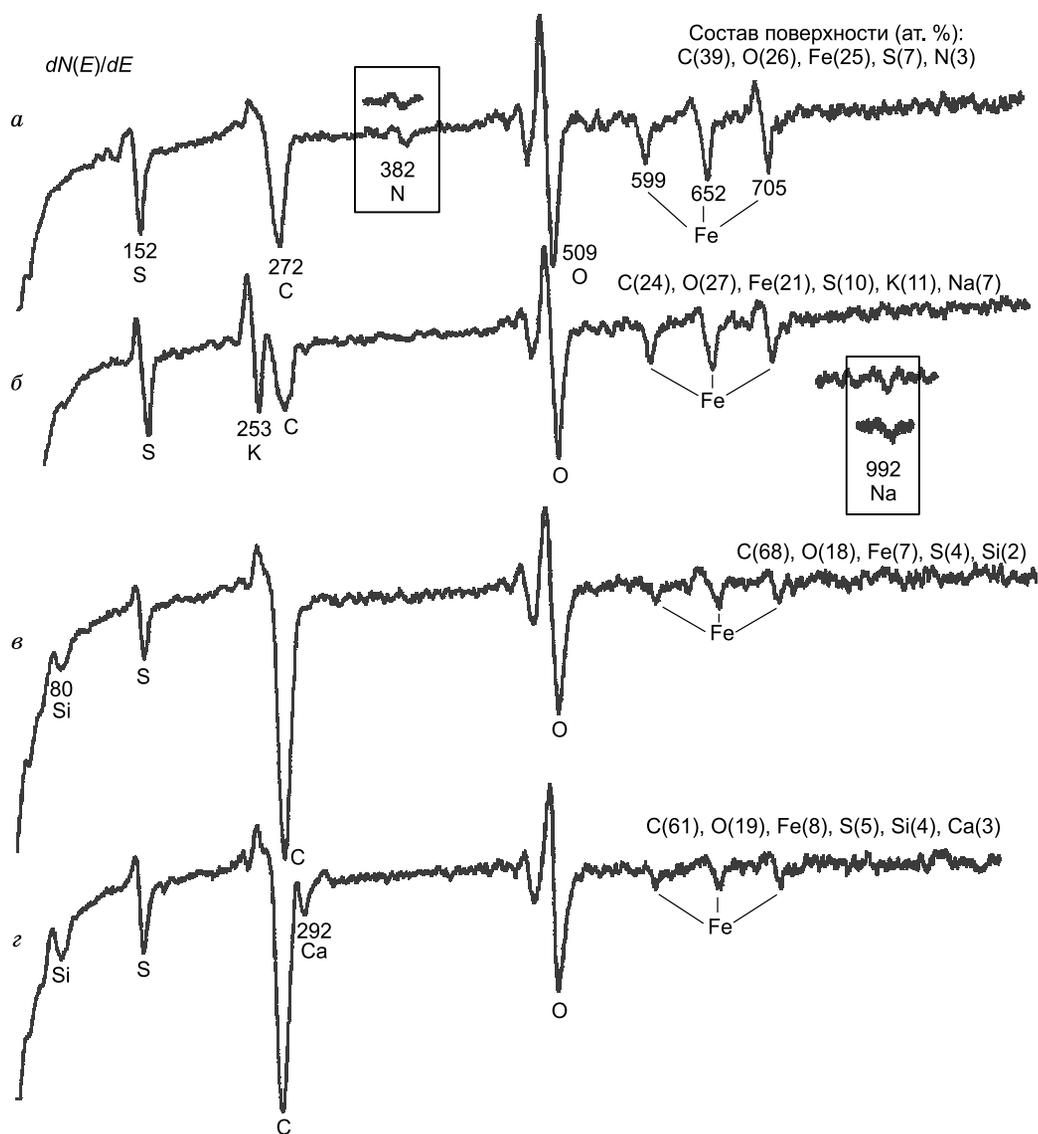


Рис. 11. Оже-электронные спектры, полученные с поверхности скола (*а*) и различных граней (*б—г*) кристалла образца 109р-153.8.

На сколе обнаруживается азот и отсутствуют примесные элементы, наблюдаемые на гранях. Цифры у пиков — значения кинетической энергии (эВ).

[Large et al., 2009], ранние диагенетические пириты (py1, py2 в оригинале) обогащены Zn, Pb, Ag, Ba, Mn, Ni, Cu, Bi, Mo и V по сравнению с пиритами собственно метаморфической и гидротермальной стадий (py4, py5). Это как будто подтверждается данными табл. 8. Однако поведение большинства из названных элементов может контролироваться концентрационным размерным эффектом [Таусон и др., 2010, 2014]. Действительно, py1 и py2 представлены кластерами очень мелких кристаллов (<3 мкм) или прорастающими в них немного более крупными идиоморфными кристаллами (20—50 мкм). Учитывая, что размер области абляции составлял от 25 до 40 мкм, вклад поверхностных образований в суммарную концентрацию элементов мог быть значительным. Несомненно, что поверхностные неавтономные фазы присутствуют на кристаллах пирита (см. табл. 4, рис. 8, 9). Они способны поглощать не только Au (см. рис. 12), но и многие другие элементы в концентрациях, на порядки превосходящих «объемные» [Таусон и др., 2014]. Поэтому представленные в работе [Large et al., 2009] данные могут быть неоднозначными. Кроме того, их разброс по отдельным пробам настолько велик, что, по нашему мнению, использовать и сравнивать средние значения содержаний некорректно [Таусон и др., 2009б]. Например, содержания бария, входящего в названную выше десятку диагностических элементов раннего диагенетического пирита, варьируют от 22.15 до 668.63 г/т, а в гидротермально-метаморфогенном пирите — от 0.02 до 96.64 г/т. При

Таблица 7.

Содержания различных форм золота в кристаллах пирита

Номер образца	Число кристаллов*	Содержание Au, г/т			
		$C_{\text{вал}}$	$C_{\text{равн}}$	$C_{\text{стр}}$	$C_{\text{пов}}$
42-54	44	12.4	2.5	0.39	2.24
109p-153.8	43	9.8	3.9	(1.5)	(2.5)
112p-135	45	6.1	1.0	0.14	0.91
39p-6	59	17.0	5.6	0.31	5.37

Примечание. $C_{\text{вал}}$ — среднее валовое содержание, $C_{\text{равн}}$ — среднее содержание равномерно распределенного Au, $C_{\text{стр}}$ — структурная, $C_{\text{пов}}$ — поверхностно-связанная составляющая равномерно распределенного Au. В скобках — значение с низкой надежностью (коэффициент детерминации <0.5).

* В исходной выборке.

Таблица 8. Содержания элементов-примесей (г/т) в пиритах Сухого Лога в сравнении с усредненными данными

Источник, номер пирита, зона, тип пирита	Zn	Pb	Ag	Ba	Mn	Ni	Cu	Bi	V	Mo	As	Sb	Se	Tl	Au	Pt	Cr	Co
[Наст. работа], 42-54, рудн.	120	170	18*	<100	21	730	140	14	6.1	<1	1300	1.1	—	<0.5	>30*	—	15	140
109p-153.8, рудн.	200	130	25*	<100	<20	1260	510	11	3.1	<1	2000	<1	—	<0.5	>30*	—	12	260
112p-135, рудн.	130	21	0.4	<100	<20	140	7.2	7.3	3.0	<1	2300	<1	—	<0.5	8.4	—	14	250
Среднее по рудным пиритам	150	107	14	<100	<20	710	219	12	4	<1	1870	<1	—	<0.5	>23	—	14	220
[Наст. раб.], 39p-6, междрудн.	139	240	4.3	<100	100	220	80	21	9.9	<1	1650	1.6	—	<0.5	10.4	—	13	1000
[Русинов и др., 2008], рудн., пирит-1	697	44	3.1	—	—	774	1730	2	—	—	1300	7	32	—	1.9	—	—	345
рудн., пирит-3	399	190	11.6	—	—	621	433	4	—	—	1498	45	26	—	44.0	—	—	327
надрудн., пирит-2	131	167	2.1	—	—	404	41	14	—	—	2294	18	49	—	0.4	—	—	302
[Large et al., 2009], D	69	450	12.3	208	552	812	266	8.2	26.9	12.4	2276	63	16	0.4	4.5	0.01	26	411
D-M	21	66	4.3	11.4	37	1054	82	2.9	3.8	5.4	2595	8.8	18	0.03	0.2	0.01	6.5	81
MH	1.7	38	0.6	21.2	6.3	268	79	0.9	3.0	1.2	2147	7.5	23	0.03	0.3	0.01	5.6	54

Примечание. Прочерк — нет данных. Пирит-1 — тонкозернистая вкрапленность, пирит-2 — вкрапленность разоб-щенных кубических метакристаллов, пирит-3 — прожилковые, гнездово-линзовидные обособления. Здесь и в табл. 9: D — первичный диагенетический; D-M — диагенетический-ранний метаморфогенный; MH — метаморфогенно-гидро-термальный пирит.

*Сильная неоднородность.

таких вариациях в отдельных пробах полагаться на средние значения и делать на их основе генетические выводы едва ли допустимо.

По данным табл. 8, 9, отмечаются некоторые отличия в химических составах рудных пиритов и пиритов нерудных зон. Если ориентироваться на элементы, распределенные относительно однородно между пробами, то можно говорить о повышенных содержаниях в пиритах из междрудного и надрудного интервалов Bi, V, Ti, Ca, Mg, B, Nb, возможно Co и Se. Понижены по сравнению с рудными пиритами содержания Ni, Ag, Au, Zn, Cu. Некоторые элементы демонстрируют относительное постоянство содержания: As, Cr, Sr, Be, Sc, Ga, Y.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные и рассмотренные выше данные свидетельствуют о наличии у пирита Сухого Лога ряда отличительных особенностей, в определенной степени противоречивых. Так, имеются признаки, типичные для диа-, катагенетически преобразованных золотоносных сульфидных осадков: при относительно хорошем идиоморфизме кристаллов пирита, их внутреннее строение оказывается сильнонеоднородным [Арсентьева, 2010]. Ряд микроструктурных характеристик свидетельствует о том, что в процессе роста кристаллов рудного пирита происходил не просто захват микро- и наночастиц углеродистых фаз из окружающей среды, а сложный процесс совместной эволюции сульфидного и углеродистого вещества, влияющий на распределение рудных элементов. При соблюдении общей для пиритов гидро-термальных золоторудных месторождений тенденции распределения Au и образования поверхностных

Рис. 12. Зависимость среднего содержания равномерно распределенного Au от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке.

Номера образцов: 1 — 109р-153.8, 2 — 42-54, 3 — 112р-135, 4 — 39р-6.

Предэкспоненциальные множители в выражениях слева отвечают объемному содержанию равномерно распределенного Au, т. е. в первом приближении его структурной составляющей.

неавтономных фаз имеются и некоторые отличия. Типохимической особенностью поверхности сухоложских образцов является постоянное присутствие сульфит-иона, часто преобладающего над другими поверхностными анионами серы. Вследствие более восстановительной обстановки, в которой находится поверхность, контактирующая с углеродистым веществом, неавтономная фаза обогащена преимущественно сульфит-, а не сульфат-ионом.

В остальном химия поверхности близка к высокотемпературным гидротермальным пиритам. Отличие от низкотемпературных диагенетических пиритов состоит, прежде всего, в присутствии на поверхности моносουλфид-иона, т.е. пирротиноподобной неавтономной фазы [Таусон и др., 2008, 2009в]. Размерная зависимость содержания равномерно распределенного Au в сухоложских пиритах из рудных зон не имеет той высокой детерминированности, которая характерна для большинства пиритов эндогенных месторождений [Таусон и др., 2014]. Это, скорее всего, связано с присутствием в кристаллах внутреннего концентратора золота — дисперсного углеродистого вещества, которое осаждалось совместно с Au, Fe и S при образовании пирита из C-O-H-N-S-содержащего флюида. Влиянием несовместимых со структурой пирита соединений углерода можно объяснить наблюдаемые ячеистые скульптуры граней, появившиеся вследствие нанофрагментации поверхности роста, а также микро- и наноразмерные включения углеродистых фаз внутри кристаллов, приуроченные к дефектам их структуры. Обнаруженные на поверхности и внутри кристаллов тонкопленочные образования, обогащенные O и C, также типоморфны для пиритов Сухого Лога и отражают, по-видимому, реакции окисления флюида, содержащего органические соединения. Об этом свидетельствуют постоянное присутствие пика ~286 эВ в спектре РФЭС C 1s (см. табл. 5) и наличие линии азота в Оже-спектре, полученном от скола кристалла (см. рис. 11). В этой связи следует упомянуть аналогию с необычным длиннопризматическим пиритом из золотоносных черносланцевых отложений Кировско-Кваркенского рудного района (Восточное Оренбуржье), в Оже-спектрах которого также постоянно присутствуют характеристические линии азота и углерода [Арифуров и др., 2011]. Таким образом, золото-сульфидная рудная минерализация на месторождении Сухой Лог образовалась в условиях единой рудо-

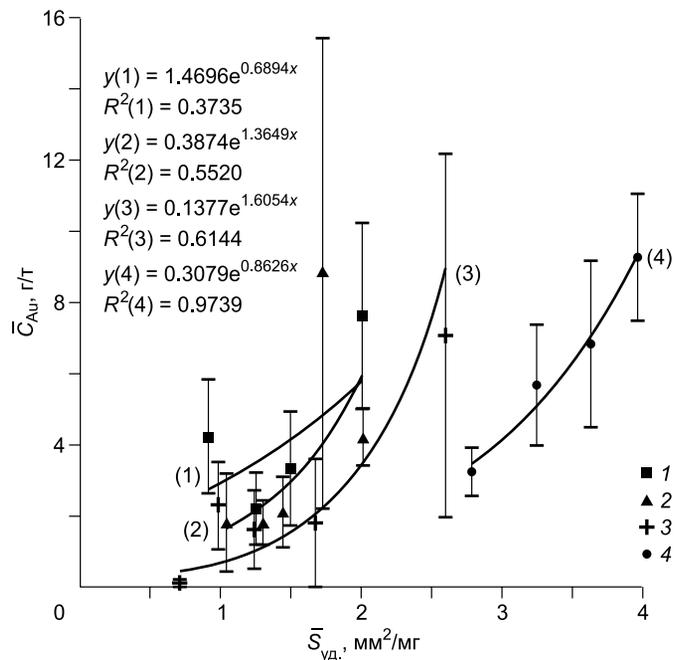


Таблица 9. Содержания элементов-примесей в пиритах Сухого Лога в сравнении с усредненными данными

Источник, номер образца, зона, тип пирита	Al	Si	Mg	Ca	Sr	Ti	Zr	Be	B	Sc	Ga	Y	La	Nb	Sn	W	Te
	мас. %				г/т												
[Наст. раб.], 42-54, рудн.	0.12	0.6	0.046	0.025	130	1000	30	1.1	37	19	10	9	<2	12	—	—	20
[Наст. раб.], 109р-153.8, рудн.	0.04	0.24	0.043	0.023	140	660	7	1.1	27	18	9.8	8	<2	13	—	—	<20
[Наст. раб.], 112р-135 рудн.	0.03	0.24	0.027	0.005	140	670	40	1.1	38	19	12	18	14	14	—	—	<20
Среднее по рудным пиритам	0.06	0.36	0.039	0.018	137	780	26	1.1	34	19	11	12	<6	13	—	—	<20
[Наст. раб.], 39р-6, междрудн.	0.08	0.4	0.17	0.52	150	2500	120	1.0	80	20	11	15	16	20	—	—	20
[Large et al., 2009], D	1.26	—	—	—	—	133	7.6	—	—	—	—	—	0.9	—	1.4	0.5	1.5
[Large et al., 2009], D-M	0.17	—	—	—	—	410	18	—	—	—	—	—	0.6	—	1.1	1.3	1.0
[Large et al., 2009], MH	0.14	—	—	—	—	851	95	—	—	—	—	—	0.06	—	0.8	3.8	0.9

образующей гидротермальной системы, в которой золото, сера и углерод генетически связаны на уровне микропарагенезиса. Это согласуется с мнением В. Л. Русинова и соавторов [2008, с. 40] о существовании «генетически единой рудообразующей системы, развивающейся на фоне складчато-сдвиговых деформаций». Вместе с тем по ряду признаков (состав поверхности, характеристики субмикроскопической структуры, элементный состав) можно сделать вывод, что условия кристаллизации пирита в межрудном пространстве отличались от условий его образования в рудных зонах. В чем состояли эти отличия, пока сказать трудно. Однако, по-видимому, имеются основания для выделения минимум двух генетических типов пирита, а именно — диагенетически-метаморфогенного и метаморфогенно-гидротермального [Large et al., 2009] (см. табл. 8, 9), которые локализируются соответственно в межрудном пространстве и рудных телах.

При рассмотрении вопроса о том, какие элементы присутствовали в повышенных концентрациях изначально на ранних стадиях диагенеза осадков и лишь перераспределились в условиях катагенеза, метаморфизма и метасоматоза, а какие были привнесены глубинными флюидами, мы рискуем вступить в область слабоаргументированных гипотез. Ранее уже рассматривались данные [Large et al., 2009], показывающие, что даже использование самых современных аналитических методов не дает гарантии получения однозначного результата вследствие существования концентрационного размерного эффекта и сильной неоднородности распределения элементов в рудных пиритах. Тем не менее, ввиду практической важности проблемы, выскажем некоторые соображения о возможных подходах к ее решению.

В последнее время все больше данных приводится в пользу того, что золото на многих месторождениях (в частности, типа карлин) имеет магматическое происхождение [Muntean et al., 2011]. Вместе с тем комплексы органическими лигандами признается важным фактором увеличения транспорта металлов в гидротермальных системах [Sanger, Koschinsky, 2011]. Из этих общих соображений заманчиво было бы допустить глубинный, магматический источник золота и углеводородного флюида, осуществляющего его транспорт. Однако, как уже говорилось во «Введении», нет убедительных свидетельств участия глубинного, в том числе мантийного, вещества в формировании месторождения [Чугаев и др., 2010]. В качестве типоморфных признаков, особый интерес представляют микровключения в минералах, которые часто используются в генетических целях, например, для доказательства участия мантийного вещества в процессах рудообразования. Такой вывод делают, исходя из наличия микровключений минералов «мантийных» элементов, таких как платиноиды. Однако они могут иметь и аутигенное происхождение, например, золото и платиноиды в бурых углях [Рождествина, Сорокин, 2010]. Разобраться в этом вопросе принципиально важно для правильной оценки потенциальной платиноносности [Дистлер и др., 1996]. Для определения объекта как платинорудного необходимо иметь доказательства непосредственного участия Pt в рудном процессе. Наличие единичных включений минералов Pt при таком мощном восстановительном барьере, как углеродистый сланец, не может считаться достаточным доказательством. Таковым может быть процесс диспропорционирования Pt(II), присутствующей в гидротермальном растворе на стадии рудообразования, что могло приводить к иным формам нахождения Pt, отличным от Pt(0), в частности, купериту [Лаверов и др., 2000]. По нашему убеждению, таким доказательством могли бы служить повышенные содержания Pt в поверхностных неавтономных фазах рудных минералов, особенно пирита и арсенопирита. Платина может, по-видимому, как и золото, входить в структуру мышьяковистого пирита, поскольку платарсит Pt(As,S)₂ имеет структуру пирита [Szymański, 1979], а разница длин связей катион–анион и анион–анион в дианионах составляет только 7 и 10 % соответственно. На месторождении Наталкинское (Северо-Восток РФ), также локализованном в черносланцевых толщах, методом ИСП-МС-ЛА фиксируются повышенные содержания платиноидов в арсенопиритах, особенно в поверхностном слое кристаллов толщиной ~100 нм [Кравцова и др., 2015]. С этой точки зрения рудные минералы Сухого Лога, прежде всего, пирит и арсенопирит, требуют более пристального изучения современными аналитическими методами. Такое исследование должно предусматривать разделение форм нахождения элемента, поскольку, строго говоря, только структурная форма правильно отражает содержание элемента в среде роста. В случае глубинного источника Au и Pt должна наблюдаться корреляция в содержаниях структурных форм золота и платиноидов. Но такого рода корреляция с Au и Pt не будет иметь места для элементов, содержания которых во флюиде задаются вмещающей породой, а не глубинным источником.

Рассмотренные подходы, разумеется, не исключают других эффективных методов диагностики источников вещества, среди которых перспективными представляются поиск и анализ содержащих жидкие углеводороды включений [Peter et al., 1990] и сравнительное изучение в пиритах и вмещающих сланцах молекулярно-массового распределения алканов и других органических соединений [Нивин, 2009].

В заключение вернемся к рассмотренному в начале статьи эффекту «preg-robbing». Как упоминалось выше, в пиритах Сухого Лога установлено, по крайней мере, три формы нахождения углеродистого вещества, из которых две являются высоко дисперсными. Они присутствуют как на поверхности, так и

внутри кристаллов пирита. В такой ситуации устранить указанный эффект представляется крайне сложным. Высокая степень измельчения включает в процесс микро- и наноразмерные углеродистые частицы, а также О-, С-содержащие пленки. Для уменьшения эффекта, по-видимому, понадобится специальная химическая обработка поверхности с целью повысить ее отрицательный заряд и снизить проводимость.

ВЫВОДЫ

1. На основании изучения микроскопической и субмикроскопической структуры, особенностей химического состава пирита месторождения Сухой Лог в объеме, а также на поверхности кристаллов выявлены типоморфные особенности суходожских пиритов, отличающие их как от относительно высокотемпературных гидротермальных пиритов эндогенных золоторудных месторождений, так и от низкотемпературных диагенетических пиритов близповерхностных обстановок. От первых их отличают постоянное присутствие на поверхности сульфит-иона, часто преобладающего над другими поверхностными анионами серы, менее детерминированная размерная зависимость содержания равномерно распределенного Au, ячеистые скульптуры граней, появившиеся вследствие нанофрагментации поверхности роста, а также микро- и наноразмерные включения углеродистых фаз внутри кристаллов, приуроченные к дефектам их структуры, и тонкопленочные образования на поверхности и внутри кристаллов, обогащенные О и С. От вторых — более высокие шероховатости поверхности, отсутствие наноглобулярных структур — признаков коллоидно-дисперсной кристаллизации, наличие пирротиноподобной неавтономной фазы на поверхности кристаллов. Наблюдаются специфические образования — нанолунки, возможно, следы воздействия нанобактерий.

2. Золотосульфидная рудная минерализация на месторождении Сухой Лог образовалась в условиях единой рудообразующей гидротермальной системы, в которой золото, сера и углерод генетически связаны на уровне микропарагенезиса. Вместе с тем ряд признаков (состав поверхности, характеристики субмикроскопической структуры, элементный состав) указывает на то, что условия кристаллизации пирита в межрудном пространстве отличались от условий его образования в рудных зонах. Это позволяет предположить наличие минимум двух генетических типов пирита, а именно диагенетически-метаморфогенного и метаморфогенно-гидротермального, которые локализуются соответственно в межрудном пространстве и рудных телах.

3. Микро- и наноразмерные углеродистые частицы, О,С-содержащие пленки могут вызвать увеличение адсорбции золота на пирите из цианидных растворов. Для уменьшения эффекта «preg-robbing» при извлечении золота понадобится разработка технологии модификации поверхности с целью повысить ее отрицательный заряд и снизить проводимость.

4. Для решения проблемы источника благородных металлов рудные минералы Сухого Лога, прежде всего пирит и арсенипирит, требуют более пристального изучения современными аналитическими методами. Такое исследование должно предусматривать разделение форм нахождения элемента, поскольку только структурная форма правильно отражает содержание элемента в среде роста. В случае глубинного источника БМ должна наблюдаться корреляция в содержаниях структурных форм золота и платиноидов. Корреляция со структурными формами Au и Pt не будет иметь места для элементов, содержания которых во флюиде задаются вмещающей породой, а не глубинным источником.

Авторы благодарны за помощь в аналитической части работы И.Е. Васильевой, Т.М. Пастушковой и Т.С. Краснощекковой, в рентгеновской — Л.П. Феоктистовой, в спектроскопической — Ю.В. Щеголькову. Благодарим С.М. Жмодика за ценные замечания по рукописи статьи.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 11-05-00084, 12-05-00144, 12-05-98957-р_Сибирь, 13-05-00262) и СО РАН (интеграционные проекты ОНЗ-5.1, 89, 27.2).

ЛИТЕРАТУРА

Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М., Мир, 1987, 600 с.

Арифулов Ч.Х., Арсентьева И.В., Щегольков Ю.В. О длиннопризматическом пирите в золотоносных черносланцевых отложениях Кировско-Кваркенского рудного района, Восточное Оренбуржье // Руды и металлы, 2011, № 5, с. 78—84.

Арсентьева И.В. Месторождения гидротермально-осадочных золото-сульфидных руд в нижнекаменноугольных черносланцевых отложениях Восточного Оренбуржья // Руды и металлы, 2010, № 5, с. 40—53.

Буряк В.А., Хмелевская Н.М. Сухой Лог — одно из крупнейших золоторудных месторождений мира (генезис, закономерности размещения оруденения, критерии прогнозирования). Владивосток, Дальнаука, 1997, 156 с.

- Васильева И.Е., Шабанова Е.В.** Прямое атомно-эмиссионное определение серебра и золота в геологических пробах // Заводская лаборатория, 2005, т. 71, № 10, с. 10—16.
- Гаврилов А.М., Кряжев С.Г.** Минералого-геохимические особенности руд месторождения Сухой Лог // Разведка и охрана недр, 2008, № 8, с. 3—16.
- Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л., Немеров В.К., Коваленкер В.А., Мохов А.В., Семейкина Л.К., Юдовская М.А.** Формы нахождения металлов платиновой группы и их генезис в золоторудном месторождении Сухой Лог (Россия) // Геология рудных месторождений, 1996, т. 38, № 6, с. 467—484.
- Дубинина Е.О., Иконникова Т.А., Чугаев А.В.** Неоднородность изотопного состава серы пирита на месторождении Сухой Лог и определяющие ее факторы // Докл. АН, 2010, т. 435, № 6, с. 786—790.
- Жмодик С.М., Куликов А.А., Шестель С.Т.** Распределение золота в черных сланцах Витимо-Патомского района (по данным радиографии) // Геология и геофизика, 1993, т. 34 (2), с. 67—76.
- Жмодик С.М., Постников А.А., Буслов М.М., Миронов А.Г.** Геодинамика Саяно-Байкало-Муйского аккреционно-коллизийного пояса в неопротерозое—раннем палеозое, закономерности формирования и локализации благороднометалльного оруденения // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (1), с. 183—197.
- Жмодик С.М., Миронов А.Г., Жмодик А.С.** Золотоцентрирующие системы офиолитовых поясов (на примере Саяно-Байкало-Муйского пояса) // Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2008, 304 с.
- Иконникова Т.А., Дубинина Е.О., Сароян М.Р., Чугаев А.В.** Изотопный состав кислорода жильного кварца и вмещающих пород на месторождении Сухой Лог (Россия) // Геология рудных месторождений, 2009, т. 51, № 6, с. 560—567.
- Кравцова Р.Г., Таусон В.Л., Никитенко Е.М.** Формы нахождения золота, платины и палладия в арсенипиритах золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-Восток России) // Геохимия, 2015, № 8, № 11, с. 991—999.
- Кряжев С.Г., Устинов В.И., Гриненко В.А.** Особенности флюидного режима формирования золоторудного месторождения Сухой Лог по изотопно-геохимическим данным // Геохимия, 2009, № 10, с. 1108—1117.
- Кузьмин М.И., Ярмолук В.В., Спиридонов А.М., Немеров В.К., Иванов А.И., Митрофанов Г.Л.** Геодинамические условия формирования золоторудных месторождений Бодайбинского неопротерозойского прогиба // ДАН, 2006, т. 407, № 6, с. 793—797.
- Кучеренко И.В.** Околорудный метасоматизм как критерий генетической однородности мезотермальных золотых месторождений, образованных в черносланцевом и несланцевом субстрате // Изв. Том. политех. ин-та, 2005, т. 308, № 1, с. 9—15.
- Лавров Н.П., Прокофьев В.Ю., Дистлер В.В., Юдовская М.А., Спиридонов А.М., Гребенщикова В.И., Матель Н.Л.** Новые данные об условиях рудоотложения и составе рудообразующих флюидов золото-платинового месторождения Сухой Лог // ДАН, 2000, т. 371, № 1, с. 88—92.
- Немеров В.К., Станевич А.М., Развозжаева Э.А., Будяк А.Е., Корнилова Т.А.** Биогенно-седиментационные факторы рудообразования в неопротерозойских толщах Байкало-Патомского региона // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (5), с. 729—747.
- Нивин В.А.** Молекулярно-массовое распределение насыщенных углеводородов в газах Ловозерского нефелин-сиенитового массива // ДАН, 2009, т. 429, № 6, с. 799—801.
- Рождествина В.И., Сорокин А.П.** Первые находки самородных палладия, платины, золота и серебра в бурых углях Еркевецкого месторождения (Верхнее Приамурье) // Тихоокеанская геология, 2010, т. 29, № 6, с. 26—38.
- Русинов В.Л., Русинова О.В., Кряжев С.Г., Щегольков Ю.В., Алышева Э.И., Борисовский С.Е.** Околорудный метасоматизм терригенных углеродистых пород в Ленском золоторудном районе // Геология рудных месторождений, 2008, т. 50, № 1, с. 3—46.
- Синцов А.В., Лобанов М.П., Сизых В.И.** Рудоносные углистые сланцы Ленского золотоносного района // Литология и полезные ископаемые, 2003, № 1, с. 27—37.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Лустенберг Э.Е., Липко С.В., Пархоменко И.Ю.** Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. I. Синтетический пирит // Геохимия, 2008, № 6, с. 615—628.
- Таусон В.Л., Немеров В.К., Развозжаева Э.А., Спиридонов А.М., Липко С.В., Будяк А.Е.** Парагенетические отношения пирита, углерода и золота на месторождении Сухой Лог и типоморфизм поверхности пирита // ДАН, 2009а, т. 426, № 4, с. 528—532.
- Таусон В.Л., Пастушкова Т.М., Бабкин Д.Н., Краснощекова Т.С., Лустенберг Э.Е.** Влияние размерной неоднородности компонентов пробы на концентрацию микроэлемента // ДАН, 2009б, т. 429, № 6, с. 809—815.

Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е., Липко С.В. Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. II. Природный пирит // *Геохимия*, 2009в, № 3, с. 245—258.

Таусон В.Л., Пастушкова Т.М., Бабкин Д.Н., Краснощекова Т.С., Лустенберг Э.Е. Зависимость концентрации микроэлемента от размера кристалла в пробе // *Геология и геофизика*, 2010, т. 51 (7), с. 981—992.

Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Краснощекова Т.С., Лустенберг Э.Е., Белозерова О.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал—гидротермальный раствор». I. Аккумуляция золота пиритом // *Геохимия*, 2011, № 6, с. 595—604.

Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Смагунов Н.В., Спиридонов А.М., Гребенщикова В.А., Будяк А.Е. Структурное и поверхностно-связанное золото в пиритах месторождений разных генетических типов // *Геология и геофизика*, 2014, т. 55 (2), с. 350—369.

Таусон В.Л., Рычагов С.Н., Акимов В.В., Липко С.В., Смагунов Н.В., Герасимов И.Н., Давлетбаев Р.Г., Логинов Б.А. Роль поверхностных явлений в концентрировании некогерентных элементов: золото в пиритах гидротермальных глин термальных полей Южной Камчатки // *Геохимия*, 2015, № 6, № 11, с. 1000—1014.

Ханчук А.И., Медков М.А., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. Новый способ концентрирования и извлечения золота из графитовых руд Тургеневского месторождения, Приморье // *ДАН*, 2008, т. 423, № 1, с. 110—113.

Чернышев И.В., Чугаев А.В., Сафонов Ю.Г., Сароян М.Р., Юдовская М.А., Еремина А.В. Изотопный состав свинца по данным высокоточного MC-ICP-MS-метода и источники вещества крупномасштабного благороднометалльного месторождения Сухой Лог (Россия) // *Геология рудных месторождений*, 2009, т. 51, № 6, с. 550—559.

Чугаев А.В., Чернышев И.В., Сафонов Ю.Г., Сароян М.Р. Свинцово-изотопные характеристики сульфидов крупных месторождений золота Байкало-Патомского нагорья (Россия) по данным высокоточного изотопного MC-ICP-MS-анализа свинца // *ДАН*, 2010, т. 434, № 5, с. 677—680.

Folk R.L., Lynch F.L. The possible role of nannobacteria (Dwarf bacteria) in clay-mineral diagenesis and the importance of careful sample preparation in high-magnification SEM study // *J. Sediment. Res.*, 1997, v. 67, № 3, p. 583—589.

Gong Y.-M., Shi G.R., Weldon E.A., Du Y.-S., Xu R. Pyrite framboids interpreted as colonies within the Permian *Zoophycos* spreiten from southeastern Australia // *Geol. Mag.*, 2008, v. 145, № 1, p. 95—103.

Harmer S.L., Nesbitt H.W. Stabilization of pyrite (FeS₂), marcasite (FeS₂), arsenopyrite (FeAsS) and loellingite (FeAs₂) surfaces by polymerization and auto-redox reactions // *Surf. Sci.*, 2004, v. 564, p. 38—52.

Large R.R., Maslennikov V., Robert F., Danyushevsky L.V., Chang Z. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena gold province, Russia // *Econ. Geol.*, 2007, v. 102, p. 1232—1267.

Large R.R., Danyushevsky L., Hollit C., Maslennikov V., Meffre S., Gilbert S., Bull S., Scott R., Emsbo P., Thomas H., Singh B., Foster J. Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits // *Econ. Geol.*, 2009, v. 104, p. 635—668.

Machel H.G., Krouse H.R., Sassen R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction // *Appl. Geochem.*, 1995, v. 10, p. 373—389.

Maniloff J., Neelson K.H., Psenner R., Loferer M., Folk R.L. Nannobacteria: Size limits and evidence // *Science*, 1997, v. 276, № 5320, p. 1773—1776.

Meffre S., Large R.R., Scott R., Woodhead J., Chang Z., Gilbert S.E., Danyushevsky L.V., Maslennikov V., Hergt J.M. Age and pyrite Pb-isotopic composition of the giant Sukhoi Log sediment-hosted gold deposit, Russia // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, v. 72, p. 2377-2391.

Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Minnesota, Perkin-Elmer Corp., 1992, 132 p.

Muntean J.L., Cline J.S., Simon A.C., Longo A.A. Magmatic-hydrothermal origin of Nevada's Carlin-type deposits // *Nature Geosci.*, 2011, v. 4, p. 122—127.

Ofori-Sarpong G., Amankwan R.K., Osseo-Asare K. Reduction of preg-robbing by biomodified carbonaceous matter — A proposed mechanism // *Miner. Eng.*, 2013, v. 42, p. 29—35.

Oliveira J.R., Martins M.C.L., Mafra L., Gomes P. Synthesis of an *O*-alkynyl-chitosan and its chemoselective conjugation with a PEG-like amino-azide through click chemistry // *Carbohydrate Polymers*, 2012, v. 87, p. 240—249.

Peter J.M., Simoneit B.R.T., Kawka O.E., Scott S.D. Liquid hydrocarbon-bearing inclusions in modern hydrothermal chimneys and mounds from the southern trough of Guaymas Basin, Gulf of California // *Appl. Geochem.*, 1990, v. 5, p. 51—63.

Pyke B.L., Johnston R.F., Brooks P. The characterization and behaviour of carbonaceous material in a refractory gold bearing ore // *Miner. Eng.*, 1999, v. 12, p. 851—862.

Sander S.G., Koschinsky A. Metal flux from hydrothermal vents increased by organic complexation // *Nature Geosci.*, 2011, v. 4, p. 145—150.

Shabanova E.V., Vasilyeva I.E. Modeling of data structure for multivariate calibration in atomic emission spectrometry // *Progress in chemometric research* / Ed. A. Pomerantsev. NY, NOVA Sci. Pub., 2005, Ch. 11, p. 137—149.

Sillitoe R.H., Folk R.L., Nicolas S. Bacteria as mediators of copper sulfide enrichment during weathering // *Science*, 1996, v. 272, № 5265, p. 1153—1155.

Szymański J.T. The crystal structure of platarsite, $Pt(As,S)_2$, and a comparison with sperrylite, $PtAs_2$ // *Can. Miner.*, 1979, v. 17, p. 117—123.

Tan H., Feng D., van Deventer J.S.J., Lukey G.C. Effect of carbonaceous matter on the sorption of gold by pyrite // *Int. J. Miner. Process.*, 2005, v. 77, N 3, p. 123—138.

Wacey D., Kilburn M.R., Saunders M., Cliff J., Brasier M.D. Microfossils of sulphur-metabolizing cells in 3.4-billion-year-old rocks of Western Australia // *Nature Geosci.*, 2011, v. 4, № 10, p. 698—702.

*Рекомендована к печати 8 декабря 2014 г.
А.С. Борисенко*

*Поступила в редакцию
3 сентября 2013 г.*