

ДВОЙСТВЕННЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ “МИНЕРАЛ–ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ РАСТВОР”. IV. ПЛАТИНА И СЕРЕБРО В ПИРИТЕ

© 2017 г. В. Л. Таусон^{a, *}, С. В. Липко^a, К. Ю. Арсентьев^{a, b, **}, Ю. Л. Михлин^{c, ***},
Д. Н. Бабкин^a, Н. В. Смагунов^a, Т. М. Пастушкова^a, И. Ю. Воронова^a, О. Ю. Белозерова^a

^aИнститут геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1а

^bЛимнологический институт СО РАН
664033 Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

^cИнститут химии и химической технологии СО РАН
660036 Красноярск, Академгородок 50, стр. 24

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

**e-mail: arskir@gmail.com

***e-mail: yumikh@icct.ru

Поступила в редакцию после доработки 09.03.2017 г.

Принята к печати 14.03.2017 г.

Система “FeS₂–Ag–Pt–As” изучена методом гидротермального термоградиентного синтеза кристаллов пирита при температуре 500°C и давлении 1 кбар в растворах на основе хлорида аммония с использованием внутреннего пробоотбора. Данные по формам нахождения благородных металлов (БМ) получены методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) в версии СВАДМ (статистических выборок аналитических данных для монокристаллов), рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА), сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией (СЭМ-ЭДС), атомно-силовой микроскопии (АСМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Содержание структурной формы Pt в пирите достигает 10–11 ppm и практически не зависит от присутствия As. Двойственный коэффициент распределения Pt между пиритом и гидротермальным раствором характеризуется величинами 21 ± 7 для структурной и 210 ± 80 для поверхностно-связанной форм элемента. Каких-либо фаз или включений Pt и ее минералов не обнаружено. Платина является высоко когерентным элементом в гидротермальном пирите, чем отличается от золота, а пирит недооценивается как потенциальный носитель элементов платиновой группы (ЭПГ). Распределение Ag крайне неоднородно. Предполагаемая причина этого в некалываемости твердого раствора серебра в пирите, что объясняет широкие вариации содержания серебра и неоднородность его распределения в природных пиритах. Если принять эту гипотезу, то предел вхождения Ag в FeS₂ можно оценить по СВАДМ как 0.09 ± 0.06 мас. % при параметрах эксперимента, а коэффициент распределения структурной формы Ag – как 1400 ± 700 . При сокристаллизации с FeS₂, прустит (Ag₃AsS₃), вблизи его точки плавления, образует смеси с дервиллитом (Ag₂AsS₂), в которых дефицит Ag компенсируется избытком As в двухвалентной форме. Предел вхождения As в пирит при указанных условиях ≤ 0.1 мас. %. Методами СЭМ-ЭДС и РФЭС установлено три типа поверхностных фаз. Практически двумерные неавтономные фазы (НФ) в процессе роста кристалла агрегируются в субмикроскопические и микронного размера кристаллические образования (мезо-кристаллы), которые в значительной мере наследуют необычный примесный состав НФ и характеризуются повышенными содержаниями Ag, Pt, As и других примесей. Установлено локальное обогащение НФ и мезо-кристаллических фаз алюминием, входящим в состав титанового сплава реакционных контейнеров. Серебро, как в поверхности, так и в объеме, присутствует в сульфидной форме Ag(I). Мышьяк находится, в основном, в двух сульфидных формах – As(III) и As(II). Пятивалентный мышьяк в оксидной форме присутствует только на поверхности и легко удаляется ионным травлением.

Ключевые слова: коэффициент распределения, гидротермальное решение, пирит, платина, серебро, мышьяк, формы нахождения, поверхностные фазы, неавтономная фаза

DOI: 10.7868/S0016752517090102

ВВЕДЕНИЕ

Роль минеральных поверхностей в распределении и разделении химических элементов в гео-

химических процессах в настоящее время изучена недостаточно. В частности, по этой причине мы до сих пор не можем объяснить элементар-

ные, на первый взгляд, явления, например, те соотношения элементов, которые наблюдаются в рудных минералах. В предыдущих работах данного цикла проблема рассмотрена применительно к распределению благородных металлов (Au, Pd) в системах типа минерал (пирит, магнетит) – гидротермальный раствор (Таусон и др., 2011, 1012, 2016). Полученные результаты выявили двойственную природу коэффициента распределения и показали вариабельность этой “константы” – центрального параметра геохимических построений, определяющего совместимость или несовместимость элемента в том или ином минерале.

В последнее время отмечается возрождение интереса к пириту как минералу, отражающему химический состав воды Мирового океана в различные геологические эпохи (Large et al., 2014), а также эволюцию гидротермального флюида в процессах рудообразования (Reich et al., 2013). Однако большинство элементов-примесей пирита до сих пор в геохимическом плане изучены крайне слабо (Deditius and Reich, 2016). К ним относятся, в частности, серебро и платина.

В работах М. Маковицкого и соавторов не было аналитически установлено вхождение платины в пирит. В системе Pt–Fe–As–S при 470°C растворимость Pt в пирите, ассоциирующем с пирротинном ($Fe_{1-x}S$) и сперрилитом ($PtAs_2$), составила 0 – 0.03 ат. % (<0.15 мас. %) (Makovicky et al., 1992). В системе Pt–Fe–S при 500°C платина не была обнаружена в пирите (Makovicky et al., 1988). Авторы отмечали трудность достижения полного равновесия в безводных условиях. Интересно отметить, что в марказите, ассоциирующем с пиритом, PtS_2 и PtS , при этой температуре растворялось более 0.5 мас. % Pt, хотя высказывалось сомнение, не связано ли это с загрязнением платиной марказитовых корок на пирите, имеющих более пористое строение по сравнению с пиритовой сердцевинкой. Впрочем, присутствие марказита подтверждает, что равновесие в этих опытах не было достигнуто.

В отношении форм нахождения и распределения платины в природных пиритах ситуация также не отличается определенностью. Пирит из интеркумулусных сульфидных фаз Главной сульфидной зоны Грейт Дайк (Зимбабве) содержал максимально 233 ppm Pt, причем методом ионно-микронзондового анализа (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) показано сильно неоднородное распределение элемента, от 0.4 до 244 ppm в разных зернах одного и того же образца (Oberthür et al., 1997). Со- и Ni-содержащий пирит на этом месторождении является главным носителем платины. Более того, только сульфиды содержащих пирит образцов отличаются значимыми концентрациями металлов платиновой группы, несмотря на то, что в ассоциации с пиритом нахо-

дятся такие признанные носители платиноидов, как пирротин и пентландит. ЭПГ бимодально распределены в рудах, что трактуется авторами как присутствие двух форм их нахождения – в виде собственных минеральных включений и твердого раствора. Это не согласуется с мнением о несовместимости Pt, в отношении которой пирит обычно не рассматривается как минерал-носитель (Cabri, 1994). Существует, впрочем, и другое мнение, согласно которому пирит может содержать значительные количества Rh и Pt, и его не следует недооценивать в качестве потенциального носителя ЭПГ в медно-никелевых рудных месторождениях (Piña et al., 2010; 2013). В вопросе о том, какие именно это количества, ясности пока нет. В упоминаемых работах идиоморфный пирит гидротермального генезиса содержал, по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП МС), до 9–15 ppm Pt. В этой связи заметим, что существуют дисульфиды ЭПГ эрлихманит (OsS_2) и лаурит (RuS_2), имеющие ту же кубическую ячею и пространственную группу симметрии $Pa\bar{3}$, что и пирит, но Pt в их составе не фигурирует (Cabri, 1976). В структурном отношении к пириту близки сперрилит ($PtAs_2$) и платарсит ($PtAsS$), поэтому можно ожидать влияния As на вхождение Pt в пирит (Кравцова и др., 2015).

Известно, что в осадках Pt концентрируется адсорбционным путем, причем в этом случае она является высоко когерентным элементом. В железомарганцевых корках ее содержания в среднем в 2 миллиона раз превышают концентрацию Pt в океанской воде (Maeno et al., 2016). Pt(II) сорбируется на δ - MnO_2 по окислительному механизму, переходя в форму Pt(IV). В гидротермальных условиях на минеральной поверхности (магнетита) фиксируется две формы платины – Pt(0) и Pt(II) (Арсентьев и др., 2015). Все это говорит о важности поверхностно-связанных форм Pt, которые могут существенно влиять на характер ее распределения в системе минерал – раствор (флюид).

Взаимоотношения пирита и серебра не менее проблематичны. Как и в случае Pt, эксперимент не дает ответа на вопрос о растворимости серебра в пирите и форме его нахождения в нем. Согласно работе (Taylor, 1970), растворимость Ag в FeS_2 при 600 и 500°C составляет менее 0.05 ат. % (<0.13 мас. %), что автор объясняет большой разницей в размерах ионов Ag^+ и Fe^{2+} . Вхождение Fe в Ag_2S также сильно ограничено (менее 0.8 ат. % при 500°C), причем твердый раствор не может быть закален. На основании полученных данных автор дискредитировал термин “сереброжелезистый пирит” (“argentiferous pyrite”), показав, что такой пирит обычно обнаруживает присутствие примесных серебросодержащих фаз. В недавней публикации (Pal'yanova et al., 2015) указывается еще более низ-

Таблица 1. Условия и результаты анализа флюида в опытах по синтезу кристаллов Ag, Pt-содержащего пирита при температуре в зоне роста 500°C и давлении 1 кбар

Номер опыта	Состав шихты, мас. %*					Состав исходного раствора (мас. %)	В ловушке после опыта				
	Fe	S	As	Ag	Pt		Fe, мас. %	As, мас. %	Ag, г/г	Pt, г/г	pH
D22-3	45.82	53.41	—	—	0.77	NH ₄ Cl(10)	2.46	—	—	0.36	8.1
D23-1	44.45	51.81	—	3.22	0.52	То же	1.54	—	0.93	0.10	8.4
D23-3	44.48	51.85	—	3.16	0.51	NH ₄ Cl(9) + NaOH(1)	0.90	—	0.55	0.19	8.5
D23-4	42.77	49.83	4.63	1.90	0.87	То же	2.0	6.21	1.05	0.42	8.8
D23-5	44.58	51.96	—	2.92	0.54	NH ₄ Cl(9.5) + HCl(0.5)	0.69	—	0.61	0.21	7.7
D25-1	42.07	49.03	4.9	3.54	0.46	NH ₄ Cl(10)	1.17	0.74	0.53	0.10	6.0
D25-3	42.60	49.64	4.96	2.23	0.57	NH ₄ Cl(9) + HCl(1)	1.38	0.95	0.82	0.17	3.1

* Атомное отношение S/Fe = 2.03.

кая растворимость Ag в пирите, ассоциирующем с сульфидами и сплавами Ag,Au – менее 0.03 мас. %. Эта величина, по мнению авторов упомянутой работы, отвечает пределу обнаружения элемента методом РСМА.

Данные о содержаниях серебра в природных пиритах обнаруживают значительный разброс. В определенной мере он связан с обилием форм нахождения серебра, причем не только собственных (Ag⁰, Ag₂S, Ag, Au), но и в виде включений других минералов-носителей этого элемента (галенита, халькопирита, сульфосолей). Согласно обзору (Abraitis et al., 2004), размах максимальных содержаний Ag в пирите по данным различных авторов достигает двух порядков величины (примерно от 10 до 1000 ppm). Методом РСМА в одной из разновидностей пирита на эпitherмальном Au–Cu–месторождении Палай-Ислица (Юго-Восточная Испания) установлено до 1.47 мас. % Ag (Carrillo-Rosúa et al., 2003). Корреляция Ag и Cu при повышенных содержаниях последней (>0.1 ат. %) говорит о том, что столь высокие содержания Ag вызваны обильными субмикроскопическими включениями халькопирита или срastaющимися с ним Cu–Ag фазами. Однако авторы не исключают и образование истинного твердого раствора. Пириты вулканогенных месторождений массивных сульфидов в Восточной Австралии содержат, по данным протонного микрозондового анализа, от <5 до 460 ppm Ag (Huston et al., 1995), причем авторы заключают, что “максимальный уровень Ag, находящегося в решетке пирита, составляет 5 ppm” (p.1182). Предпосылки для такого вывода неясны. В отличие от этого, в работе (Cabri et al., 1985), на основе того же метода, высказывается предположение о том, что Ag при содержаниях 0.04–0.12 мас. % присутствует в пирите в форме твердого раствора, а не субмикроскопических включений Ag-содержащих минералов.

Таким образом, можно заключить, что ни экспериментальные, ни природные данные не дают надежной и согласованной информации о пределах и химических формах вхождения Pt и Ag в пирит. Что касается коэффициентов распределения этих элементов между пиритом и гидротермальным раствором, то такой информации в литературных источниках обнаружить не удалось. Поэтому вопрос об их совместимости в пирите остается открытым. Предлагаемая статья продолжает упомянутый выше цикл работ по изучению распределения благородных металлов на примере пирита в системе Fe–S–Ag–Pt–As – гидротермальный раствор.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗА

Синтез кристаллов пирита в присутствии Ag и Pt проводили традиционным термоградиентным гидротермальным методом при 500–515°C и давлении 1 кбар (100 МПа). Эксперимент выполнен по методике, детально изложенной в предыдущих статьях данной серии (Таусон и др., 2011; 2012; 2016). Продолжительность изотермической выдержки составляла 3 сут., градиентной стадии – 15 сут. Шихта состояла из элементных веществ – Fe, S, Ag, Pt (±As). Растворы готовили на основе NH₄Cl “ос. ч.”, добавляя в ряде случаев 0.5–1% HCl либо NaOH (табл. 1). Синтез совмещали с внутренним пробоотбором. Захваченную пробу флюида анализировали после полного извлечения из ловушки методом ААС (для Pt – после предварительного экстракционного концентрирования). Опыты выполнены во вкладышах из титанового сплава ВТ-8, пассивированных в кипящей азотной кислоте. Охлаждение автоклавов осуществляли в холодной проточной воде со скоростью ~5 К/с.

Анализ полученных кристаллов производили методами ААС в версии СВАДМ, РСМА, СЭМ-ЭДС, АСМ, РФЭС.

Процедура СВАДМ детально описана в цитированных выше работах авторов. Методика позволяет определить содержание структурной примеси элемента с погрешностью на уровне ± 30 отн. %. Это было показано на примере золота в сопоставлении с прямым методом РФЭС (Таусон и Лустенберг, 2008), а также золота, ртути и кадмия в сопоставлении с методом атомно-абсорбционной спектроскопии термовыхода элемента (Таусон и др., 2001; 2013), откалиброванным с учетом форм нахождения элементов. Используемая в настоящей работе версия методики позволяет также определять содержание поверхностно-связанной формы элемента. Количество вещества элемента относится при этом ко всему кристаллу, что позволяет сравнивать вклады каждой из форм в валовое содержание элемента. Пересчет на содержание элемента в концентрирующей его поверхностной неавтономной фазе (НФ) несложен, но результат в этом случае зависит от модели и требует ряда допущений относительно строения и распределения НФ по кристаллам (Таусон и др., 2011). Необходимо также заметить, что если уровень содержаний и характер распределения Pt не противоречит основам данного метода (Таусон и Лустенберг, 2008), то для Ag ситуация иная: оно уже не может рассматриваться как микроэлемент и к тому же распределено крайне неоднородно. Как будет показано в дальнейшем, такая неоднородность внутри кристаллов может быть связана с незакаливаемостью твердого раствора Ag в FeS₂. Если это так, то технология СВАДМ даст возможность определить содержание Ag в таком “бывшем” растворе, поскольку позволяет отделить объемную составляющую его содержания от поверхностной. При этом следует учитывать, что размерные зависимости содержания элемента могут быть хуже детерминированы или вообще отсутствовать. Локальные методы в такой ситуации малопригодны. Содержание элемента в матрице будет практически нулевым, он весь сосредоточен в микро- и нано-размерных фазах, корректно учесть вклад которых не удастся, как показывает наш опыт, при анализе как узким, так и широким зондом.

Концентрации серебра и платины определяли методом ААС с электротермической атомизацией на приборе М503 с графитовым атомизатором HGA-74 фирмы Perkin-Elmer (США) в ИГХ СО РАН. Серебро определяли напрямую из аликвотной части растворов, полученных после кислотной разложения кристалла пирита. Предел обнаружения (ПО) составляет 0.0005 мкг/мл, точность определения ± 12 отн. %. Определение платины проводили из тех же растворов, но после предварительного экстракционного концентрирования

металла и отделения от элементов матрицы. Время контакта фаз составляет 30 минут, при соотношении водной и органической фаз 2 : 1. Для экстракции используется раствор тристирилфосфина в толуоле с концентрацией реагента 0.05 М. Процесс экстракции проходит в статическом режиме, при комнатной температуре и без лабирующих добавок. При определении концентраций платины используется органическая фаза. ПО составляет 0.05 мкг/мл, точность определения ± 10 отн. %. Для твердой фазы (пирита), поскольку разведение делается на постоянный минимальный объем (1 мл), ПО зависит от массы кристалла и оценивается (в среднем, для наиболее крупных кристаллов) как 5 и 0.05 мкг/г для Pt и Ag соответственно.

Методом РСМА на микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония) в Центре коллективного пользования “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН проведено исследование образцов кристаллов пирита, приготовленных в виде запрессовок в эпоксидной смоле и хорошо отполированных. В режиме растрового электронного микроскопа во вторичных и в обратно рассеянных электронах изучено распределение материала по матрице образцов. Химический состав включений фаз и матрицы предварительно был изучен с помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) EX-84055 MU при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА, диаметре зонда 1 мкм, времени набора спектров от 30 до 60 с. Спектры обработаны по программе полуколичественного анализа Programme of Semiquantitative Analysis программного обеспечения ЭДС микроанализатора. Количественный анализ осуществлен с помощью волновых дисперсионных спектрометров (ВДС) при указанных выше условиях при времени экспозиции для основных элементов 10 с, для элементов-примесей Ag и Pt – 30 с. Расчет содержаний элементов и поправочных факторов на матричные эффекты выполнен методом ZAF-коррекции. Предел обнаружения Ag и Pt составил 0.15 мас. %, As – 0.1 мас. %. Необходимо отметить, что количественный анализ в основном проводили в точках, в которых был выполнен ЭДС-анализ. Дополнительно выполняли измерения в “ярких” фазах (с повышенным средним Z), а также участках матрицы вблизи таких фаз. Кроме того, участки матрицы и относительно крупные фазы-включения в кристаллах и на их границах анализировали широким зондом (50 мкм) при экспозиции съемки 10 с для основных элементов и 180 с для элементов-примесей. Для оценки распределения элементов-примесей по матрице кристаллов и в выделяющихся фазах было выполнено картирование в рентгеновских характеристических лучах определяемых элементов.

Исследование методом СЭМ-ЭДС выполнено на растровом электронном микроскопе FEI Company Quanta 200 с энергодисперсионной (ЭДС) приставкой EDAX (США) с безазотным охлаждением для проведения рентгеноспектрального микроанализа. Исследования на данном приборе осуществляли в приборном центре “Электронная микроскопия” Объединенного центра ультрамикрoанализа ЛИН СО РАН. Микрофотосъемка проводилась в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 30 кВ. Максимальное разрешение прибора с вольфрамовым катодом и стандартным детектором вторичных и обратнорассеянных электронов составляет 3.5 нм. ЭДС-приставка позволяет проводить микроанализ элементов в широком диапазоне (от Be до U) с разрешением 127 эВ и пределом обнаружения 0.5 мас. %. Приставка EDAX с программным обеспечением EdaxGenesis позволяет производить не только качественный, но и количественный анализ по методу трех поправок ZAF (на атомный номер, поглощение и флуоресценцию). При работе с локальными включениями, для адекватной оценки элементного состава исследуемой области, надо учитывать размеры включения, неоднородность его поверхности и атомные веса материала. Замеры, которые выполнялись на гладких участках кристалла с низкой шероховатостью поверхности и на поверхности крупных включений (толщина ~3 мкм), отличаются достаточно высокой надежностью и воспроизводимостью на уровне 1 ат. % (по основным компонентам). В случае более мелких объектов трудно освободиться от влияния подложки. В обоих случаях необходимо также учитывать состояние окисления поверхности. Для решения этих задач был применен особый метод расчета данных элементного анализа, рассмотренный ниже. При элементном анализе выбранной зоны также учитывалось возможное “затенение” детектора элементами рельефа образца; во избежание подобной ситуации применяли поворот образца и его наклон к детектору.

Исследования методом АСМ проведены в ИГХ СО РАН. Изображения получены в контактной моде на сканирующем мультимикроскопе СММ-2000 отечественного производства. Применялись кантилеверы из нитрида кремния фирмы Veeco (США) с радиусом закругления зонда 10 нм. Максимальная контролируемая разрешающая способность в плоскости XY около 2.5 нм, по направлению Z – 1 нм.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов получали на фотоэлектронном спектрометре SPECS (Германия) с энергоанализатором PNOIBOS 150 MCD 9 (Красноярский региональный центр коллективного пользования СО РАН). Спектры записывали при возбуждении излучением магниевого анода рентгеновской трубки (MgK α 1253.6 эВ), мощность составляла 180 Вт,

напряжение на трубке 12.5 кВ. Обзорный спектр записывали с шагом 0.5 эВ при энергии пропускания энергоанализатора 20 эВ. Спектры высокого разрешения отдельных элементов (узкие сканы) снимали, как правило, с шагом 0.05 эВ при энергии пропускания 8 эВ. В качестве внутреннего стандарта для учета электростатической подзарядки использовалась линия C 1s (285.0 эВ) углеводородных контаминантов. Ионное травление проводили с использованием растровой ионной пушки PU-IQE112/38, работавшей с ускоряющим напряжением 2.5 кВ и ионным током 30 мкА. Разложение спектров выполняли с помощью программы CasaXPS после вычитания нелинейного фона по Ширли, форму пиков описывали симметричной гаусс-лоренцевской функцией. При разложении спектров As 3d принимали спин-орбитальное расщепление равным 0.7 эВ, одинаковую ширину обеих компонент и отношение интенсивностей равное 2 : 3. При интерпретации спектров использовали базу данных РФЭС NIST, справочник (Moulder et al., 1992) и работу (Qian et al., 2013).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтезированные фазы. Полученные в опытах кристаллы пирита достигали 3–4 мм по ребру. Чисто кубические формы относительно редки; обычно усложнение морфологии происходит за счет развития граней {111}, {110}, {hk0}. Для анализа методом СВАДМ по возможности отбирали кубические формы, минимально усложненные гранями октаэдра. Это важно при вычислении точного размера кристалла и удельной поверхности. Однако в опытах с добавлением As кристаллы были в основном представлены более сложными многогранниками, и их форма, характеризующая обилием вихналей с малой площадью, точнее аппроксимировалась полусферой (Таусон и др., 2011). Добавленные в систему пластинки Pt сохранялись в шихте во всех опытах, тогда как Ag-пластинки не были обнаружены ни в одном из них, т.е. серебро полностью реагировало с компонентами шихты и раствором за время опыта.

Результаты метода СВАДМ и интерпретация “объемных” данных. Из проведенных 12 опытов 7 признаны удачными, поскольку в них удалось получить представительные наборы размерных фракций, в основном 5–6 (табл. 2, 3). Однако в двух из них данные по серебру были неоднозначными, а в опыте D22-3 серебро в систему не вводили, поэтому в табл. 3 представлены данные только для 4 опытов. Характерные зависимости среднего содержания равномерно распределенных Pt и Ag от удельной поверхности среднего кристалла в размерной фракции приведены на рис. 1. Полученные кривые характеризуются высокими коэффициентами детерминации (0.84–0.99), особенно в случае Pt. Напомним, что предэкспо-

Таблица 2. Содержания платины в кристаллах пирита разного размера

Номер опыта	Интервал масс, мг	n^*	\bar{m} , мг	\bar{r} , мм	$\bar{S}_{уд}$, мм ² /мг	\bar{C}_{Pt} , г/т
D22-3	0.26–0.59	6	0.42	0.438	2.741	260 ± 70
	0.72–0.92	9	0.84	0.552	2.176	180 ± 20
	0.98–1.71	11	1.44	0.660	1.815	120 ± 20
	2.05–2.82	12	2.40	0.783	1.533	90 ± 20
	2.96–3.80	8	3.31	0.872	1.378	45 ± 9
	4.15–8.47	9	5.85	1.054	1.139	36 ± 8
D23-1	0.51–0.98	9	0.83	0.550	2.187	190 ± 40
	1.02–1.34	10	1.22	0.625	1.921	110 ± 20
	1.42–2.14	10	1.79	0.710	1.690	70 ± 10
	2.33–4.08	10	3.53	0.890	1.346	25 ± 5
	4.54–24.68	8	9.63	1.244	0.964	10 ± 4
D23-3	0.69–1.97	8	1.64	0.690	1.742	90 ± 30
	2.01–2.52	9	2.23	0.764	1.570	40 ± 5
	2.71–3.32	10	3.10	0.853	1.408	50 ± 10
	3.40–4.11	8	3.79	0.912	1.317	33 ± 9
	4.20–10.77	10	7.05	1.121	1.069	30 ± 5
D23-4	0.18–0.33	9	0.28	0.383	3.143	520 ± 140
	0.37–0.64	9	0.53	0.473	2.533	290 ± 50
	0.70–1.05	9	0.86	0.556	2.157	170 ± 20
	1.12–1.49	12	1.24	0.628	1.908	140 ± 30
	1.51–2.46	9	2.00	0.737	1.630	90 ± 20
	2.56–7.92	7	5.14	1.009	1.188	44 ± 8
D23-5	0.41–1.13	5	0.78	0.538	2.227	210 ± 90
	1.20–1.75	9	1.52	0.672	1.783	120 ± 20
	2.09–3.38	7	2.93	0.837	1.435	60 ± 20
	3.83–5.41	8	4.49	0.965	1.244	40 ± 7
	6.16–22.16	8	11.32	1.313	0.914	30 ± 5
D25-1**	0.37–1.74	7	1.26	0.494	1.825	40 ± 10
	2.06–4.25	6	3.26	0.678	1.329	22 ± 9
	4.98–7.37	9	6.07	0.834	1.080	12 ± 2
	7.70–17.37	8	11.67	1.037	0.868	6 ± 1
D25-3**	0.36–0.89	7	0.80	0.424	2.118	90 ± 20
	0.91–1.26	7	1.13	0.476	1.890	60 ± 10
	1.37–1.87	7	1.67	0.542	1.658	44 ± 8
	1.90–2.42	7	2.12	0.587	1.532	33 ± 4
	2.49–3.73	8	2.87	0.650	1.387	30 ± 4

* Число кристаллов в конечной выборке.

** Форму кристалла аппроксимировали полусферой, в остальных случаях выборки формировали преимущественно из кубических индивидов.

Примечание. \bar{m} , \bar{r} , $\bar{S}_{уд}$ – средние масса, размер и удельная поверхность кристалла в размерной фракции; \bar{C}_{Pt} – усредненное содержание равномерно распределенной платины в данной выборке.

Таблица 3. Содержания серебра в кристаллах пирита разного размера

Номер опыта	Интервал масс, мг	n^*	\bar{m} , мг	\bar{r} , мм	$\bar{S}_{уд}$, мм ² /мг	$\bar{C}_{Ag} \pm \Delta$, г/т ($\times 10^{-2}$)
D23-3	0.69–1.97	9	1.52	0.672	1.783	110 ± 40
	2.01–2.36	11	2.19	0.759	1.578	100 ± 20
	2.40–3.18	10	2.85	0.829	1.447	67 ± 9
	3.23–3.90	10	3.52	0.890	1.350	80 ± 20
	4.00–5.51	6	4.64	0.975	1.229	30 ± 10
	6.32–18.43	8	9.22	1.226	0.978	50 ± 30
D23-5	0.41–1.13	6	0.81	0.545	2.200	180 ± 110
	1.20–1.75	8	1.38	0.651	1.843	220 ± 50
	2.09–3.38	7	3.07	0.850	1.412	90 ± 40
	3.83–5.41	5	4.65	0.976	1.229	50 ± 30
	6.16–22.16	6	12.47	1.356	0.885	19 ± 7
D25-1**	0.37–1.74	8	1.20	0.486	1.855	270 ± 70
	2.06–3.76	13	2.69	0.636	1.417	160 ± 30
	3.98–5.24	8	4.75	0.768	1.170	60 ± 30
	5.57–7.97	11	6.93	0.871	1.032	50 ± 10
	8.12–10.80	10	9.26	0.960	0.938	42 ± 6
	10.91–30.06	12	16.76	1.170	0.770	28 ± 4
D25-3**	0.36–0.89	9	0.75	0.415	2.164	160 ± 70
	0.91–1.16	8	1.09	0.470	1.910	120 ± 60
	1.21–1.79	7	1.33	0.503	1.793	120 ± 60
	1.80–2.08	8	1.91	0.567	1.586	70 ± 30
	2.12–2.89	12	2.52	0.622	1.447	100 ± 20
	3.07–13.54	12	5.02	0.783	1.151	50 ± 10

** См. табл. 2.

ненциальные множители в формулах на рис. 1 идентифицируются с концентрациями структурной (объемной) составляющей примеси благородного металла (БМ). Вклад поверхностно-связанной формы определяет крутизну экспоненты. Соответствующее этому вкладу содержание БМ вычислено по формуле из работы (Таусон и др., 2016) и представлено в табл. 4. В ней же даются валовые содержания БМ, содержания структурной формы и соответствующие коэффициенты распределения, найденные с использованием данных табл. 1. Доверительные интервалы для значений коэффициентов в экспоненциальных уравнениях рассчитывали по известным формулам (Смагунова и Карпукова, 2012). Оценки делали при наличии 5 и более точек на графике. Погрешность определения параметра предэкспоненты для Pt достигает 53 отн. %, что больше упомянутой выше погрешности определения содержания структурной формы. Поэтому следует говорить о полуколичественном определении этой величины. Анализ причин ухудшения точности показывает, что главная из них – разброс по размеру кристаллов в размерных фракциях, что приводит

к увеличению интервалов содержания элемента. В идеале кристаллы в каждой фракции должны быть одинакового размера, но это нереалистичное условие.

Из рассмотрения табл. 4 можно заключить, что Pt является микроэлементом в пирите, а Ag таким считаться не может, поскольку его валовое содержание находится на уровне 0.5–0.8 мас. % и превосходит принятую для микроэлементов величину (0.1 мас. %). Вместе с тем, РСМА, СЭМ-ЭДС и АСМ указывают на значительные микронеоднородности по серебру в кристаллах и экссолюцию серебряносодержащих фаз, возможно, постростовую. Интервал размеров этих включений очень широкий – от сотен и десятков микрон до сотен и десятков нанометров (наночастицы) (рис. 2–4). Нано- и микрочастицы фиксируются на специально сделанных сколах кристаллов методами СЭМ и АСМ (рис. 2, 3). С помощью СЭМ и приводимого ниже способа пересчета данных анализа ЭДС можно показать, что они представляют собой фазу на основе Ag₂S (рис. 2). Более крупные включения и поверхностные нарастания Ag- и As-фаз изучены количественным РСМА (табл. 5).

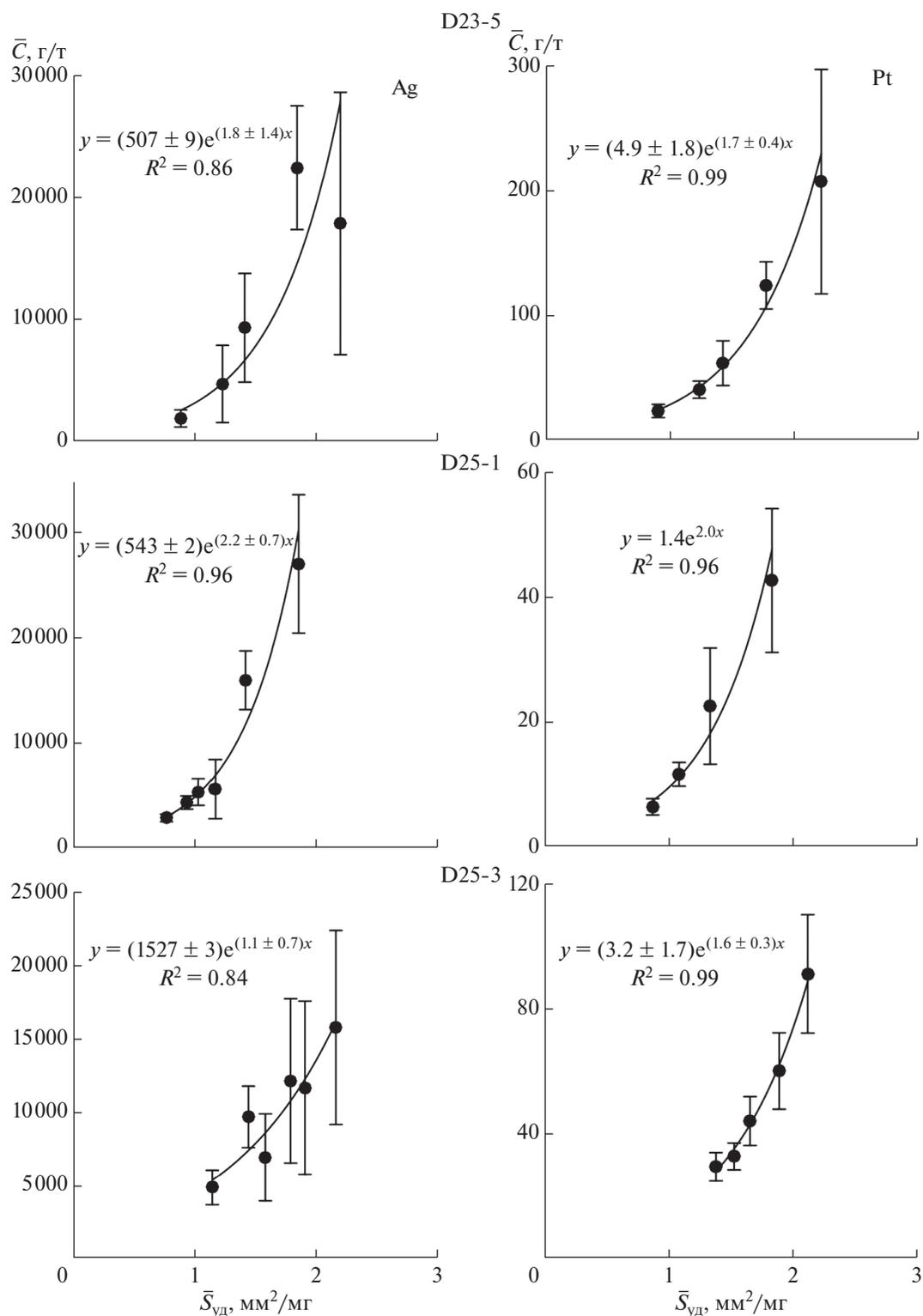


Рис. 1. Зависимости среднего содержания равномерно распределенных Ag и Pt от удельной поверхности среднего кристалла в размерной фракции.

Рассчитанные по этим данным формулы указывают на переменный состав фаз. В отсутствии добавки As он изменяется в интервале $Me_{1.63}S - Me_{1.82}S$ и

представляет собой металлодефицитный Ag_2S с примесями Fe, Al и Si (табл. 5). Два последних элемента входят в состав титанового сплава, из

Таблица 4. Концентрации (г/т) и коэффициенты распределения для структурной и поверхностной форм Pt и Ag в пирите при 500°C, 1 кбар в растворах на основе хлорида аммония

Номер опыта	$C_{\text{вал}}$	$C^{\text{стр}}$	$\bar{C}^{\text{пов}}$	$D^{\text{вал}}$	$\bar{D}^{\text{вал}} \pm \Delta$	$D^{\text{стр}}$	$\bar{D}^{\text{стр}} \pm \Delta$	$D^{\text{пов}}$	$\bar{D}^{\text{пов}} \pm \Delta$
Платина									
D22-3	70.0	9.9	60.9	194	230 ± 70	27.5	21 ± 7	169	210 ± 80
D23-1	35.6	1.0	37.0	356		10.0		370	
D23-3	40.8	5.3	34.9	215		27.9		184	
D23-4	102.9	11.4	100.4	245		27.1		239	
D23-5	46.1	4.9	39.3	220		23.3		187	
D25-1	12.2	1.4	10.2	122		14.0		102	
D25-3	43.0	3.2	42.4	253		18.8		249	
Серебро									
D23-3	6142	1060	5460	11167	10000 ± 1200	1927	1400 ± 700	9927	8500 ± 1600
D23-5	5324	507	5277	8728		831		8651	
D25-1	5391	543	4723	10172		1025		8911	
D25-3	8132	1527	5467	9917		1862		6667	

Примечания. $C_{\text{вал}}$ – валовое содержание равномерно распределенного элемента в пробе с учетом средней массы кристалла и представительности фракций; $C^{\text{стр}}$ – содержание элемента в объеме (в структуре) кристалла по данным экстраполяции зависимости содержания его равномерно распределенной составляющей от удельной поверхности среднего кристалла в размерной фракции; $\bar{C}^{\text{пов}}$ – среднее содержание поверхностно-связанной формы элемента (Таусон и др., 2016). Δ отвечает одному стандартному отклонению; для Pt определено при 95%, для Ag при 90% доверительной вероятности.

которого изготовлены реакционные контейнеры, но в пирите присутствуют на уровне предела обнаружения, а в фазах включений – незначительно превышают этот предел. Серебряные фазы с мышьяком построены на основе либо прустита, Ag_3AsS_3 , с трехвалентным мышьяком, либо дервиллита, Ag_2AsS_2 (Bari et al., 1983), в котором As двухвалентен (табл. 5). Приводимые ниже данные РФЭС подтверждают присутствие мышьяка в этих двух валентных формах. Таким образом, при сокристаллизации с FeS_2 , прустит, вблизи его точки плавления, образует твердые растворы с дервиллитом, в которых дефицит Ag компенсируется присутствием избытка As в двухвалентной форме. В опытах с As, наличие в одном кристалле ограненных и каплевидных включений As-фазы, выявленных РСМА, является, по-видимому, следствием близости температуры роста ($500 \pm 5^\circ C$) к точке плавления прустита ($495^\circ C$, Ronald, 1970). Присутствие As(II) и дервиллитовой составляющей свидетельствует о том, что разрез $Ag_2S-As_2S_3$ в действительности не является строго бинарным, как его обычно представляют (Bryndzia and Kleppa, 1989). Этот вопрос представляет интерес, но он выходит за рамки настоящей статьи.

Анализ матрицы пирита методом РСМА как вблизи, так и вдали от включений, как узким, так и широким зондом, показывает содержания As, Ag и Pt ниже предела обнаружения этого метода, т.е. $\leq 0.1-0.15$ мас. %. Платина не обнаруживает

фракционирования в связи с появлением Ag- и Ag, As-фаз, т.е. ее поведение на данном уровне содержания в пирите не зависит от превращений в системе FeS_2-Ag . Это подтверждает и сопоставление с результатами опыта D22-3 (табл. 2), в котором добавка Ag отсутствовала.

Нестабильность твердых растворов в системе Fe–Ag–S известна (Taylor, 1970), и если в ней действительно имеет место незакаливаемость высокотемпературной фазы, то метод СВАДМ, строго говоря, применять нельзя, т.к. нарушается один из его основных постулатов – наличие в большой выборке хотя бы нескольких кристаллов без включений собственных фаз примесного элемента. Но в таком случае неприменимы и все другие методы, в том числе локальные. Если гипотеза о распаде верна, то данные по объемной концентрации следует относить к равномерно распределенной “объемной” форме, то есть существовавшему при параметрах опыта твердому раствору. В таком случае применение СВАДМ корректно, поскольку отделяются поверхностные собственные формы элемента, которые могли образоваться другим путем.

Имея в виду сказанное, можно следующим образом интерпретировать данные табл. 4. Содержание структурной формы Pt в пирите при $500^\circ C$ и 1 кбар достигает 10–11 ppm и практически не зависит от присутствия As. Характеризует ли оно предел вхождения Pt неизвестно, поскольку не

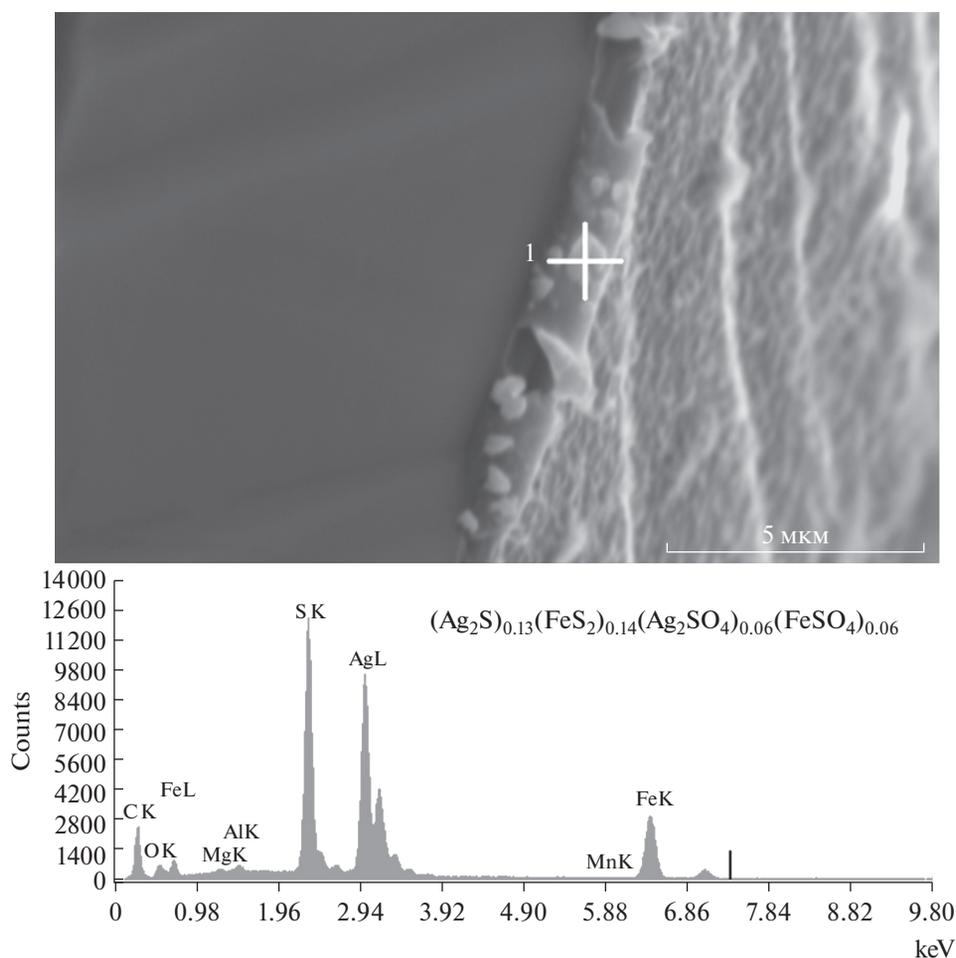


Рис. 2. Граница скола и поверхности грани кристалла пирита (оп. D23-1). Темное – поверхность скола, светло-серое – грань кристалла. Видны субмикронные частицы вблизи границы. Состав частицы 1 (крест в верхней части рисунка) определен СЭМ-ЭДС и пересчитан на компоненты этой системы. Исходный состав (мас. %): С (34.8), О (6.6), Mg (0.4), Al (0.6), S (14.2), Ag (33.7), Fe (9.7). Видно, что частицы близки к сульфиду серебра (I).

получена ни одна “краевая” сульфидная или сульфоарсенидная фаза Pt в равновесии с пиритом. Двойственный коэффициент распределения Pt между пиритом и гидротермальным раствором на основе хлорида аммония характеризуется величинами 21 ± 7 для структурной и 210 ± 80 для поверхностно-связанной форм элемента. В отношении Ag следует заметить, что имеются все признаки нестабильности (незакаливается) его твердого раствора в пирите. Если принять эту гипотезу, то предел вхождения Ag в FeS_2 при 500°C и 1 кбар можно оценить как 0.09 ± 0.06 мас. %, а двойственный коэффициент распределения – 1400 ± 700 для структурной формы Ag и $8500 \pm \pm 1600$ для поверхностной (табл. 4).

Данные исследования поверхности кристаллов. В качестве базового метода изучения объектов на поверхности кристаллов выступала сканирующая электронная микроскопия с ЭДС. Ее дополняла РФЭС, характеризуемая высокой поверхностной

чувствительностью (информация поступает от нескольких первых атомных слоев), но низкой локальностью (по XY). При расчете химических формул фаз по данным ЭДС принимали в расчет лишь надежно определяемые элементы (>1 мас. %), содержания углерода, как постоянно присутствующего загрязнителя, распределяли по другим надежно определенным элементам, пропорционально их концентрации. Кислород связывали исключительно с серой, согласно данным РФЭС, в формах SO_4^{2-} или $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (Таусон и др., 2008). Далее решали систему из двух уравнений – массового баланса форм серы (с учетом присутствия двух форм сульфидной серы – S_2^{2-} и S^{2-}) и баланса зарядов частиц серы и суммы катионов. Применение такой схемы расчета позволило выявить три типа поверхностных фаз. Фазы I типа имеют стехиометрию пирротина ($\text{Me}_{0.76}\text{S} - \text{MeS}$) и нередко четко различимые гексагональные или моноклинные кристаллические формы (рис. 5, 6). В их

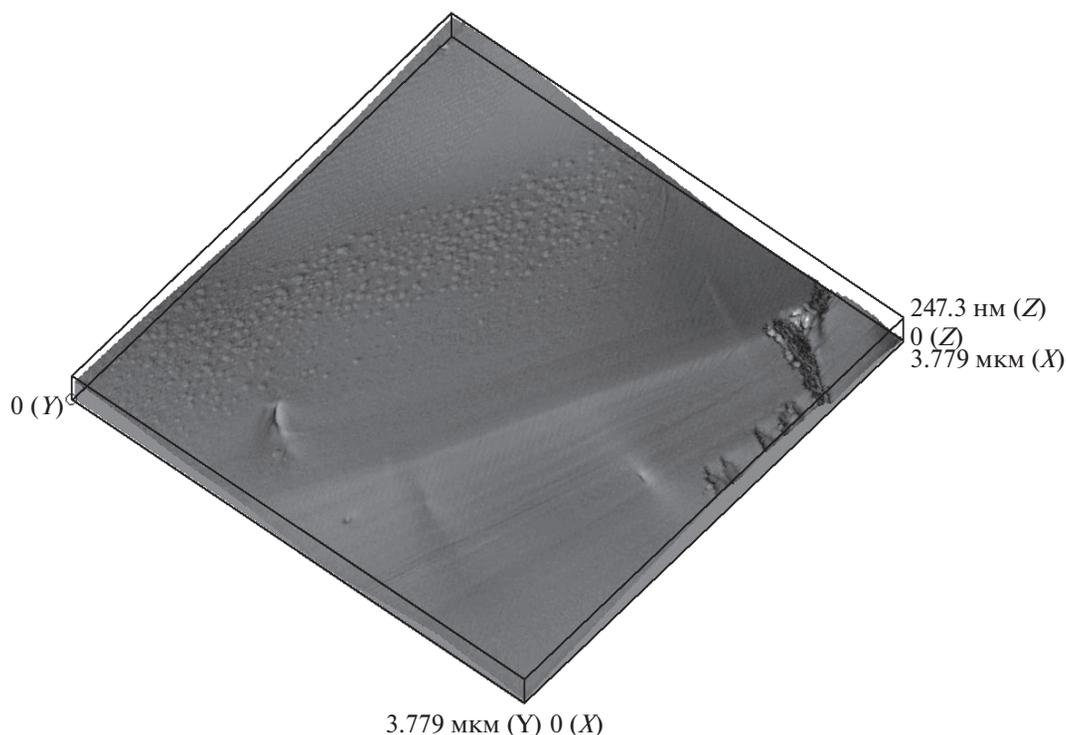


Рис. 3. 3D-изображение в атомно-силовом микроскопе участка скола кристалла пирита из оп. D23-1. Присутствует скопление наночастиц размером от 40 до 110 нм в виде полосы. Размер изображения $\sim 3.8 \times 3.8 \times 0.25$ мкм.

состав, кроме Fe и S, входят Al, As, Pt, редко Ag. Фазы типа II являются практически двумерными, фиксируются на гладких (в рамках разрешающей способности СЭМ) кристаллических поверхностях и отличаются от пирита наличием в составе моносulfидной серы и повышенными содержаниями примесных элементов (рис. 6). Фазы типа III имеют в своей основе сульфид серебра (рис. 7, 8), состав этих промежуточных фаз значительно варьирует – от $Me_{1.7}S$ до $Me_{2.76}S$. Будем называть их в дальнейшем мезо-кристаллами, имея в виду, что речь идет о промежуточных объектах, больших, чем наноразмерные НФ, но меньших, чем автономные фазовые включения. Они постоянно содержат Fe и указанные выше примеси, иногда также Mg (рис. 7), источник которого неясен. В поверхностных фазах образца D23-3 в повышенных содержаниях установлен La, который, впрочем, не принимали в расчет в связи с близостью к 1%-ной границе содержания. В металлоизбыточных мезо-кристаллических фазах формальная электронейтральность не выполняется, например, на рис. 8, 1.4 отрицательного заряда должно приходиться на вакансии. По-видимому, в своем большинстве эти фазы метастабильны и должны трансформироваться в более устойчивые образования, избавляясь при этом от примесей, унаследованных ими от неавтономных фаз.

Данные РФЭС свидетельствуют о том, что Ag на поверхности находится в состоянии $Ag(I)$ в

сульфидной форме. Это подтверждают положения линий Ag 3d и оже-линий MNN (рис. 9, 10). Положения максимумов пиков не меняются после ионного травления, что говорит о неизменности валентного состояния и химического окружения Ag, по крайней мере, на глубину ~ 30 нм от поверхности. Спектры Ag удовлетворительного качества получены только для пирита из опытов с As. Данные для опытов без As, несмотря на худшее качество спектров Ag (рис. 9), не противоречат сделанному выше выводу о химическом состоянии Ag.

Основные формы As на поверхности пирита в опытах, где присутствовал этот элемент, представлены на рис. 11 и в табл. 6. Полученные спектры As 3d лучше всего аппроксимируются четырьмя пиками. Хотя пики, отвечающие связям $As(III)-S$ и $As(III)-O$, очень близки по положению в спектре и не разрешаются, можно заключить, что полученные данные полностью подтверждают принятое в расчетах как объемных, так и поверхностных фаз присутствие As в сульфидной форме в двух основных валентных состояниях – II и III. Поскольку ионное травление (рис. 11, спектры справа) мало влияет на положение пика $As(III)-S/O$, мы предпочитаем относить его к связи $As(III)-S$. Это подтверждается поведением пика 5-валентного окисленного мышьяка, интенсивность которого, в отличие от обсуждаемого пика, резко снижается после травления.

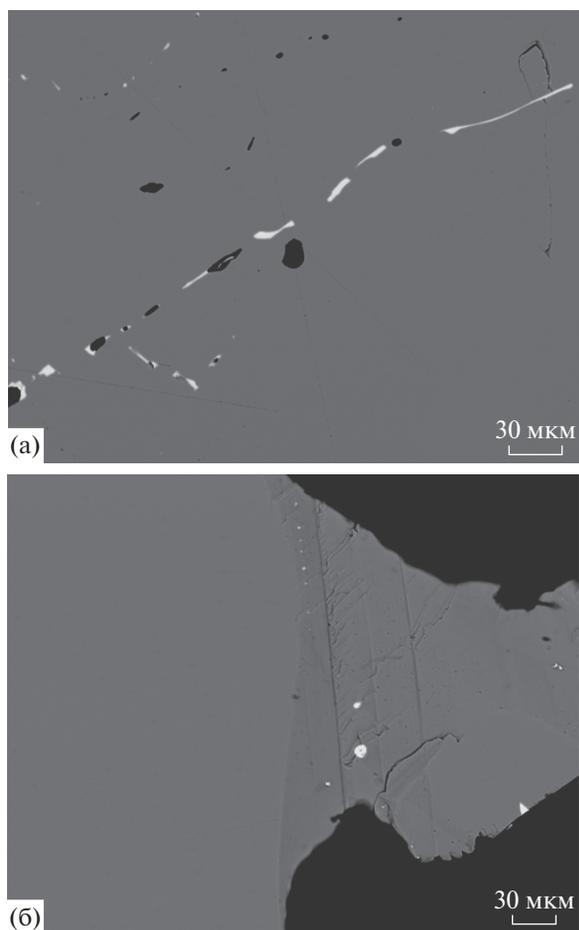


Рис. 4. Растровые изображения в обратно рассеянных электронах, полученные на микроанализаторе Superprobe JXA-8200. Выделения Ag-фаз (яркие полосы и точки), приуроченные к порам (а) и дефектным областям кристалла (б).

Появление слабого пика в области 41 эВ, возможно, связано с присутствием небольшого количества полиарсенидов или связей As–As в остатках не раскристаллизованного стекла Ag–As–S.

В целях понять природу и роль Al в поверхностных фазах, был предпринят анализ спектра в области линии РФЭС Al 2р, слабой (рис. 12а) и несколько возрастающей после травления образцов (рис. 12б). Спектры удовлетворительно аппроксимируются двумя максимумами в области 75 и 78 эВ. Возможное наложение на спектр Al 2р линии Pt 4f_{7/2} маловероятно из-за низкого содержания Pt, в отличие от Al, который, по данным СЭМ-ЭДС, присутствует в поверхности в концентрациях, локально достигающих нескольких ат. %. К тому же такое наложение не решает проблему пика ~78 эВ. Мы интерпретируем эту ситуацию как присутствие в поверхности двух форм алюминия – оксидной, в виде механической примеси поверхностной оксидной пленки на титано-

вом сплаве (наблюдаемый сдвиг к высоким энергиям связи возможно объясняется ее значительной электростатической подзарядкой), и химически связанной в поверхностной неавтономной фазе (НФ) и производных от нее пирротино- и Ag₂S-подобных мезо-кристаллических фазах микронных и субмикронных размеров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проявление двойственности D при кристаллизации вещества объясняется довольно просто (Таусон и др., 2014). В условиях роста кристалла из пересыщенного раствора в равновесии с последним находится не объем кристалла, а его поверхностный слой. Равновесие понимается здесь в смысле равенства химических потенциалов с учетом Δμ, необходимого для роста, т.е. как вынужденное равновесие под действием внешнего вынуждающего фактора (Таусон and Akimov, 1997). Этот слой структурно реконструирован и химически модифицирован в неавтономную фазу, неотделимую от матричного кристалла. С увеличением его толщины наступает момент, когда теряется диффузионная связь прилегающих к матричной поверхности участков слоев с пересыщенным раствором, и тогда часть слоя трансформируется по типу когерентного или полукогерентного твердофазного превращения в структуру матричного кристалла. При этом примеси, с ним структурно несовместимые, обособливаются в форме нано- и микровключений на дефектах, порах и др. несовершенствах переходной зоны. Возможно, в отдельных случаях превращение идет по гетерогенному механизму, с образованием нано-блочной переходной зоны. НФ имеет дополнительные возможности по аккомодации несовместимых элементов, поэтому примесь частично остается в ее составе, но “избыточная” ее часть выводится из граничного слоя на поверхность, образуя собственные фазы. Это демонстрирует рис. 7 для случая Ag-сульфидной фазы, образующейся за счет диффузии вещества из переходной зоны к поверхности по облегченным путям – дислокационным скоплениям, выходящим на поверхность и проявляющимся в виде ограненных ямок травления. Кристаллографические ямки травления представляют собой микроскопические углубления в местах выхода дислокаций на поверхность кристалла, форма которых зависит от ориентации кристаллографических плоскостей, т.е. индексов грани, а также температуры, времени травления и состава раствора-травителя (Сангвал, 1990). В наших экспериментах они наблюдаются редко и вызваны действием локально недосыщенного раствора, возникающего за счет флуктуаций его состава при росте кристалла, либо при охлаждении системы (закалка). В большинстве случаев они полностью или ча-

Таблица 5. Данные количественного РСМА фаз-включений в пирите

№ пробы	№ зерна	~Размер включений (нарастания), мкм	Число измерений	Состав фаз, мас. %*							Формула**	
				Ag	Fe	S	As	Al	Si	Сумма		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
D23-1	1	30 × 10	1	78.0	1.2	14.7	—	0.3	—	—	94.2	(Ag _{1.58} Fe _{0.05}) _{1.63} S
	2	350 × 50	3	83.1 81.9(1.5) 85.5	1.3 0.4(0.4) 0.4	15.6 13.5(0.6) 14.1	—	—	0.2(0.1)	—	100 96.4 100	(Ag _{1.80} Fe _{0.02}) _{1.82} S
D23-3	4	25 × 12	1	82.7	1.4	14.6	—	0.3	—	—	99.0	(Ag _{1.68} Fe _{0.05}) _{1.73} S
	5	1100 × 300	2	83.8 84.2 86.5	1.4 — —	14.8 13.1 13.5	—	—	0.3	—	100 97.6 100	Ag _{1.91} S
D23-5	1	400 × 60	4	79.1(0.7)	0.3(0.1)	13.9(0.5)	—	0.4(0.1)	0.4(0.1)	—	94.1	(Ag _{1.69} Fe _{0.01}) _{1.70} S
	3	400 × 200	4	84.8 80.5(0.4) 85.3	0.3 — —	14.9 13.9(0.2) 14.7	—	—	0.7(0.1)	0.4(0.2)	100 95.5 100	Ag _{1.72} S
D23-4	5	40 × 65	4	79.3(0.5)	0.5(0.2)	13.9(0.2)	—	0.3(0.1)	—	—	94.0	(Ag _{1.68} Fe _{0.02}) _{1.70} S
	2	320 × 250	4	84.6	0.5	14.9	—	—	—	—	100	(Ag _{1.68} Fe _{0.02}) _{1.70} S
D25-1	1	250 × 25	3	66.2(0.8)	0.4(0.03)	16.9(0.2)	17.3(0.3)	—	—	—	100.8	(Ag _{2.32} As _{0.88} Fe _{0.02})S ₂
	3	65 × 100	3	65.7 60.7(0.7)	0.4 0.3(0.2)	16.8 20.4(0.1)	17.1 17.7(0.5)	—	—	—	100 99.1	(Ag _{2.67} As _{1.02} As _{0.09} Fe _{0.03})S ₃
D25-3	4	40 × 50	3	61.2 60.0(1.1)	0.3 0.7(0.04)	20.6 21.0(0.3)	17.9 19.9(0.3)	—	—	—	100 101.6	(Ag _{2.55} As _{0.81} As _{0.42} Fe _{0.06})S ₃
	5	100 × 220	4	59.0 63.2(0.4)	0.7 0.3(0.1)	20.7 17.9(0.1)	19.6 15.2(0.2)	—	—	—	100 98.4	(Ag _{2.85} As _{0.99} Fe _{0.02})S ₃
D25-1	1	250 × 25	3	64.2	0.3	20.0	15.5	—	—	—	100	(Ag _{2.43} As _{1.08} As _{0.12} Fe _{0.03})S ₃
	3	380 × 80	4	58.1(0.5) 58.0	0.5(0.05) 0.5	21.4(0.4) 21.3	20.2(0.2) 20.2	—	—	—	100.2 100	(Ag _{2.02} As _{0.06} As _{0.18} Te _{0.04})S ₂
D25-3	3	380 × 80	4	62.2(0.6)	0.6(0.06)	18.3(0.3)	17.7(0.6)	—	—	—	98.8	(Ag _{2.34} As _{0.88} Fe _{0.04})S ₂
	5	850 × 200	5	63.0 65.8(0.5) 65.7	0.6 0.6(0.04) 0.6	18.5 16.7(0.5) 16.7	17.9 17.1(0.5) 17.0	—	—	—	100 100.2 100	(Ag _{2.34} As _{0.88} Fe _{0.04})S ₂

* Для каждого зерна первая строка — измеренное содержание элемента, вторая — приведенное к 100 мас. % без учета Al и Si. В скобках — СКО в тех случаях, когда имеется более 2 измерений в одном зерне. Al и Si входят в состав титанового сплава ВТ-8 (6.0–7.3 и 0.2–0.4 мас. % соответственно) (Фоксин и др., 1978). В пирите эти элементы присутствуют на пределе обнаружения; учтено наложение аналитических линий AgL_{α1}, AgL_{α2} — второго порядка на аналитическую линию AlK_{α1}.

** Формулы мышьковистых фаз рассчитаны на S3 (прустит) либо S2 (дёрвиллит), учитывая данные РФЭС по степени окисления серебра (Ag⁺) и мышьяка (As³⁺ и As²⁺).

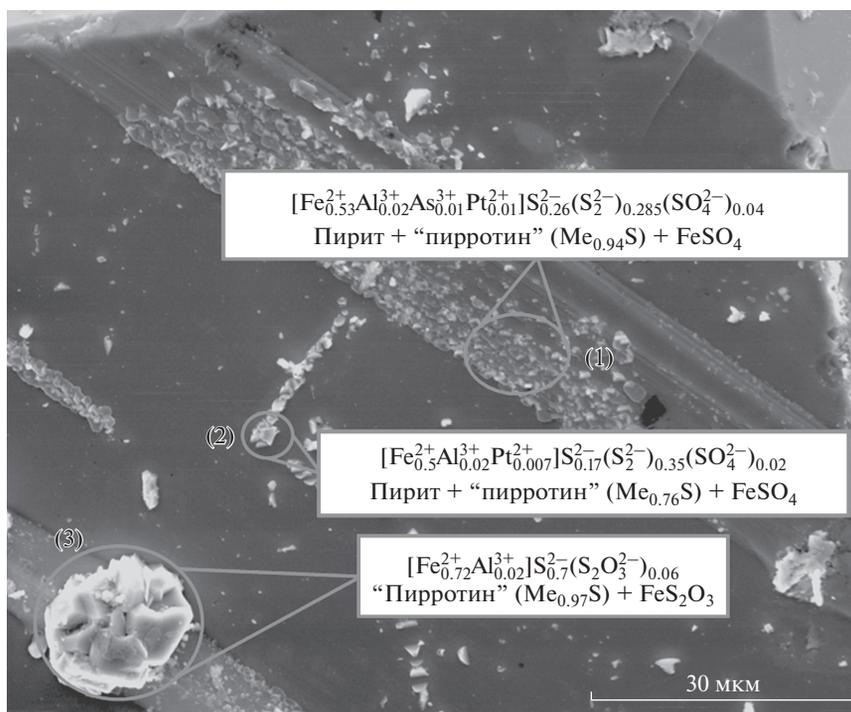


Рис. 5. Мезо-кристаллы пирротиновой стехиометрии (фаза I типа) на поверхности пирита (оп. D23-3). СЭМ-ЭДС. Первичные данные ЭДС по составам фаз, мас. %: (1) – С (1.8), О (3.1), Al (0.8), S (43.2), Ti (0.2), La (0.9), Si (0.1), Mn (0.1), Fe (45.6), Cu (0.5), Pt (2.4), As (1.2); (2) – С (1.3), О (2.3), Al (0.8), Si (0.2), S (46.1), Ag (0.1), Ti (0.2), La (1.2), Mn (0.3), Fe (43.7), Cu (0.5), Pt (2.2), As (1.1); (3) – С (4.5), О (3.7), Mg (0.1), Al (0.9), Si (0.1), S (34.5), Ag (0.6), Ti (0.2), La (0.6), Mn (0.2), Fe (52.6), Cu (0.3), Pt (1.0), As (0.7).

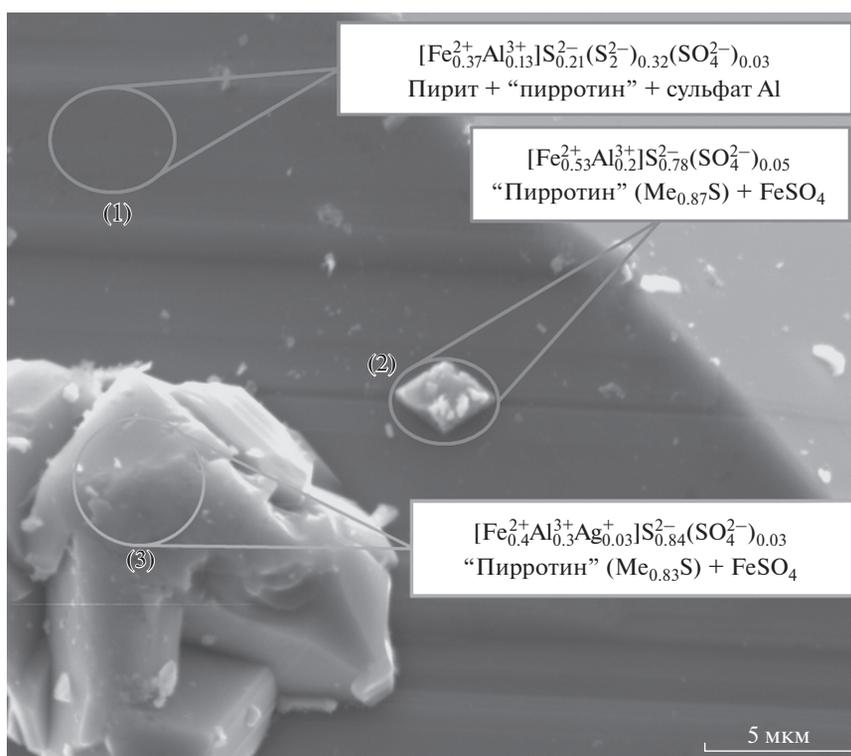


Рис. 6. Тип II поверхностных фаз (условно “чистая” поверхность) и “пирротиновые” мезо-кристаллические фазы разного размера (оп. D23-3). Al в повышенных содержаниях присутствует во всех фазах. Первичные данные ЭДС по составам фаз, мас. %: (1) – С (1.2), О (3.3), Mg (0.1), Al (6.4), Si (0.2), S (49.8), Ti (0.2), La (0.6), Mn (0.2), Fe (36.2), Cu (0.4), Pt (0.9), As (0.5); (2) – С (5.0), О (4.2), Al (7.6), S (37.4), Ti (0.1), La (0.6), Mn (0.2), Fe (42.1), Cu (0.5), Pt (1.4), As (0.8); (3) – С (2.4), О (3.2), Mg (0.1), Al (12.2), Si (0.2), S (41.6), Ag (4.9), Ti (0.2), La (0.3), Mn (0.1), Fe (33.2), Cu (0.3), Pt (0.8), As (0.4).

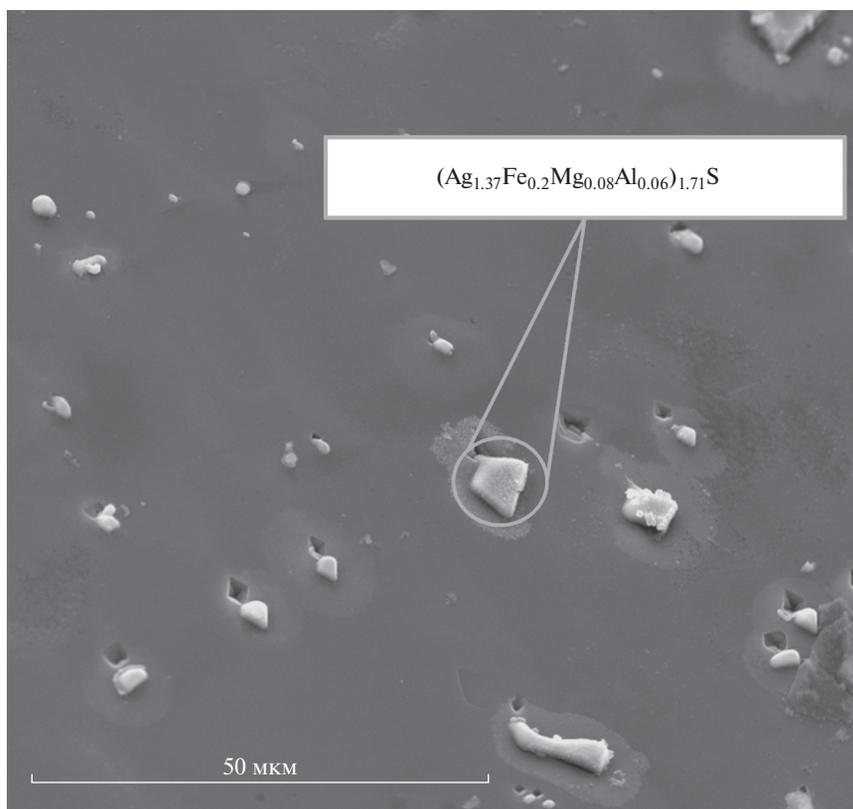


Рис. 7. Тип III поверхностных фаз (мезо-кристаллические фазы на основе сульфида серебра (оп. D23-1). Кристаллы располагаются возле ямок травления и отражают их симметрию. Элементный состав кристалла по данным ЭДС (мас. %): С (6.5), О (3.7), Mg (0.8), Al (0.7), S (18.3), Ag (60.4), Fe (9.6).

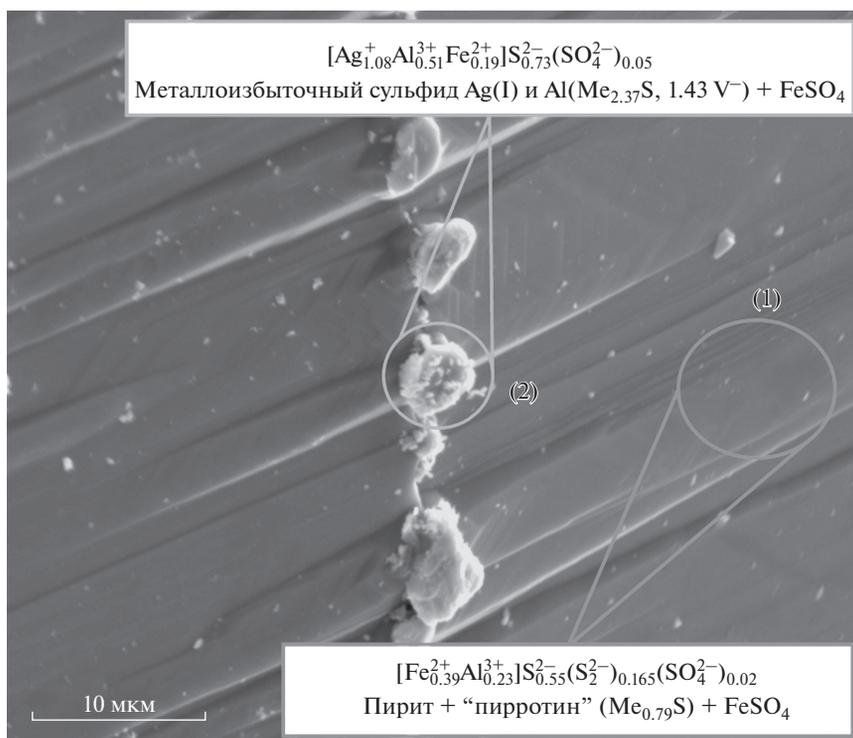


Рис. 8. Металлоизбыточная мезо-кристаллическая фаза типа III на участке, сильно обогащенном Al. Кристаллы приурочены к трещине. Первичные данные ЭДС, мас. %: (1) – С (1.2), О (2.7), Mg (0.1), Al (10.4), Si (0.1), S (47.5), Ti (0.1), La (0.5), Mn (0.1), Fe (36.0), Cu (0.2), Pt (0.7), As (0.4); (2) – С (4.5), О (2.0), Mg (0.4), Al (7.6), Si (0.1), S (13.7), Cl (0.1), Ag (64.5), Ti (0.1), La (0.2), Fe (5.8), Cu (0.1), Pt (0.4), As (0.4).

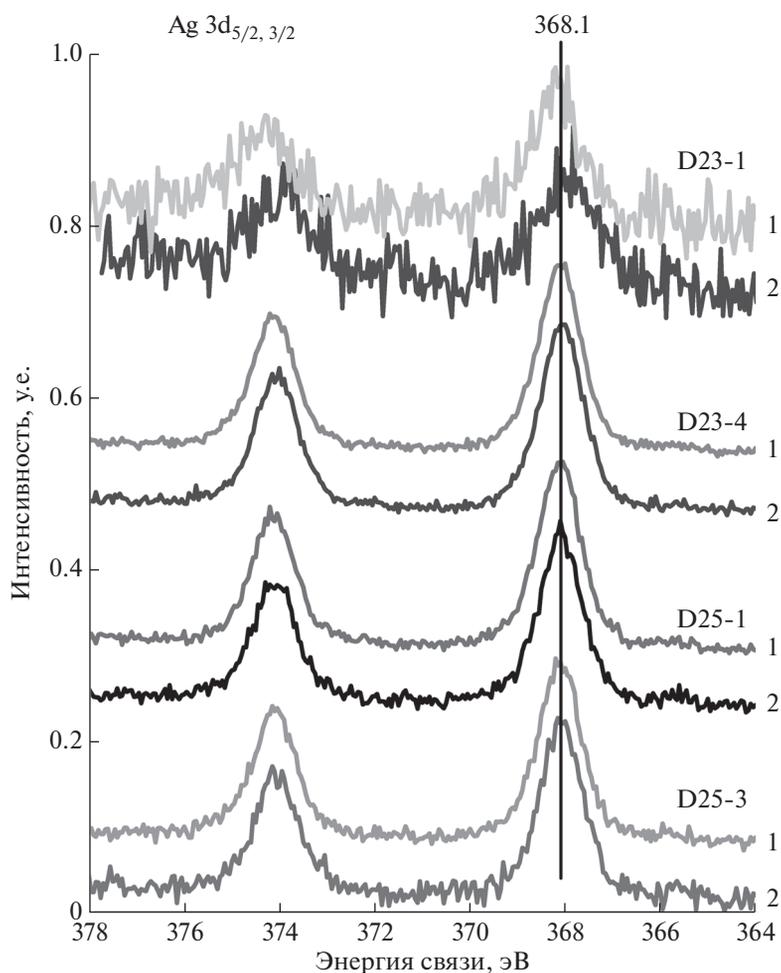


Рис. 9. РФЭ спектры Ag 3d образцов с As, где они проявляются наиболее четко, в сравнении с образцом без добавки As 1 – с ионным травлением, 2 – без травления.

стично закрыты образующейся подобным образом фазой. Такую же роль проводников играют приповерхностные трещины (рис. 8) и поры. Но не всегда примесь достигает поверхности, и тогда на границе образуются субмикронные и наноразмерные частицы примесной фазы (рис. 2, 3). В каждом из этих случаев D будет завышен как для переходного слоя, так и для НФ в целом, по сравнению с объемом кристалла. Важно подчеркнуть, что данное явление имеет термодинамическую, а не кинетическую природу, и поверхностное обогащение нельзя трактовать как зону диффузии, даже если примесный элемент образует широкую изоморфную смесь с матричным кристаллом (Таусон и др., 2010). Подобный эффект имеет место при разделении изотопов для простых ионов хорошо растворимых солей, когда, казалось бы, нет никаких препятствий для диффузионных процессов выравнивания состава (Бочкарев и др., 2003). Но наиболее драматичным образом его действие сказывается на малорастворимых веществах и несовместимых примесях.

В этом случае, как мы видели на примере платины, $D^{\text{пов}}$ значительно (на порядок) превышает $D^{\text{об}}$ (210 ± 80 и 21 ± 7 соответственно, табл. 4). Для пирита, с его высокой энергией нуклеации, термодинамически более предпочтительным является рост посредством образования на поверхности НФ, представленной, в зависимости от условий (T , $\Delta\mu$, f_{S_2} , f_{O_2}), фазой, близкой к марказиту, пирротину или окисульфиду, содержащему трехвалентное железо и сульфокси-анионы (Graham and Ohmoto, 1994; Таусон и др., 2008).

При скорости роста кристалла пирита в наших экспериментах около 5×10^{-10} м/с, время наращивания слоя НФ толщиной ~ 500 нм составляет порядка 10^3 с. За это время в слое может установиться равновесие с пересыщенным раствором, поскольку диффузионная подвижность в приповерхностных участках кристалла выше, чем в объеме. Так для пирита при 500°C «объемный» коэффициент диффузии Fe, S и вакансий серы V_S составляет 3.7×10^{-19} (Chen and Harvey, 1975), 2.1×10^{-23}

(Watson et al., 2009) и 1.8×10^{-19} м²/с (Zhang et al., 2015), что отвечает максимальным диффузионным длинам $l \cong 27, 0.2$ и 19 нм соответственно. Расчеты в теории функционала плотности (Zhang et al., 2015) дают для приповерхностных вакансий серы величину 1.5×10^{-16} м²/с, что соответствует $l \sim 550$ нм, т.е. соизмеримо с толщиной слоя НФ. Можно предполагать, что коэффициенты диффузии в поверхностном слое будут выше и для Fe и S, что обеспечит состояние химического равновесия нарастающего элементарного слоя НФ с пересыщенным раствором. Вместе с тем, гораздо более низкий коэффициент диффузии серы, возможно, является причиной ее дефицита в слое и, следовательно, “пирротиновой” стехиометрии НФ при не слишком высокой fS_2 (Таусон и др., 2008).

Как показывают данные СЭМ-ЭДС, выполненные условия массового баланса серы и одновременно – баланса зарядов частиц серы и катионов, во многих случаях требует присутствия двух форм серы – S_2^{2-} и S^{2-} . Это говорит о существовании на поверхности пирротиноподобной НФ (Таусон и др., 2008). Согласно рассмотренной выше модели, эта фаза должна трансформироваться в “объемный” пирит в процессе роста, сбрасывая несовместимые с его структурой примеси на дефекты структуры, поры и т.д. Однако полученные данные говорят о том, что наноразмерная НФ способна к сохранению и дальнейшей агрегации, особенно в местах выхода дефектов. Так объяснена штриховка на кристаллах пирита, когда такими несовершенствами являются дефекты упаковки (Таусон, 2015). Это приводит к образованию промежуточных фаз (мезо-кристаллов), наследующих, в определенной мере, примесный состав НФ. Такие фазы (рис. 5) являются уже самостоятельными (автономными) фазами, хотя и метастабильными. Они содержат повышенные количества примесей (Pt, Ag и др.).

Не до конца понятной остается роль алюминия в поверхности. При низком содержании в объеме (на пределе обнаружения РСМА), содержания Al даже на “чистой” поверхности (т.е. вдали от включений) достигают 14 ат. % (рис. 8). При этом содержания кислорода совершенно недостаточны для того, чтобы связать весь Al в оксидную фазу. Его содержания велики и в микровключениях как “пирротиновой”, так и серебро-содержащей мезофаз, достигая $\sim 17-18$ ат. % (рис. 6, 8). Но самое главное, что баланса зарядов невозможно добиться без учета Al. Согласно спектрам РФЭС (рис. 12), можно предполагать присутствие Al в двух формах, одна из которых близка по энергии связи 2р к оксиду Al (74–75 эВ). Можно допустить, что Al входит в состав поверхностных НФ, компенсируя избыток отрицательного заряда серы: S(–II) в НФ вместо S(–I) в пирите, или замещая Fe^{3+} , необходимое для такой компенса-

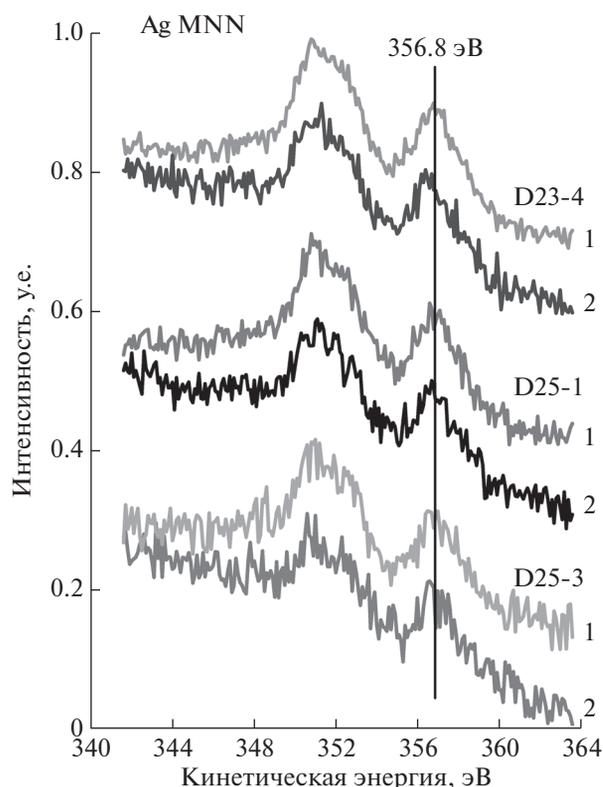


Рис. 10. Оже-линия Ag MNN в образцах с добавлением As 1 – с ионным травлением, 2 – без травления.

ции, с которым имеет очень близкие ионные радиусы. Однако, как при этом преодолевается гидролиз связи Al–S, неясно. Более реальной представляется ситуация, когда Al совместно с Fe^{3+} присутствует в сульфоксидной форме (сульфат, тиосульфат) в составе НФ и (или) мезо-кристаллических фаз, но в этом случае должна существовать корреляция Al и O, которая не наблюдается. Этот вопрос нуждается в специальном исследовании.

Полученные данные важны для понимания геохимической роли поверхности минералов в распределении элементов. Алюминий не рассматривается даже как возможная примесь в пирите (Abraitis et al., 2004), но и, например, титан тоже, а между тем он обнаруживается в поверхности пирита иногда в довольно высоких концентрациях (Рычагов и др., 2012). Поучительно и другое. В последнее время все возрастает число новых минеральных видов, диагностированных исключительно в микрочастицах и микрокристаллах (Булах, 1998). Как свидетельствуют представленные выше данные, фазовая и химическая эволюция участвующих в процессе роста кристалла неавтономных фаз приводит к обогащению поверхности несовместимыми элементами. Они могут входить в состав мезо-кристаллических фаз субмикронных и микронных размеров, являющихся предшественниками автономных мине-

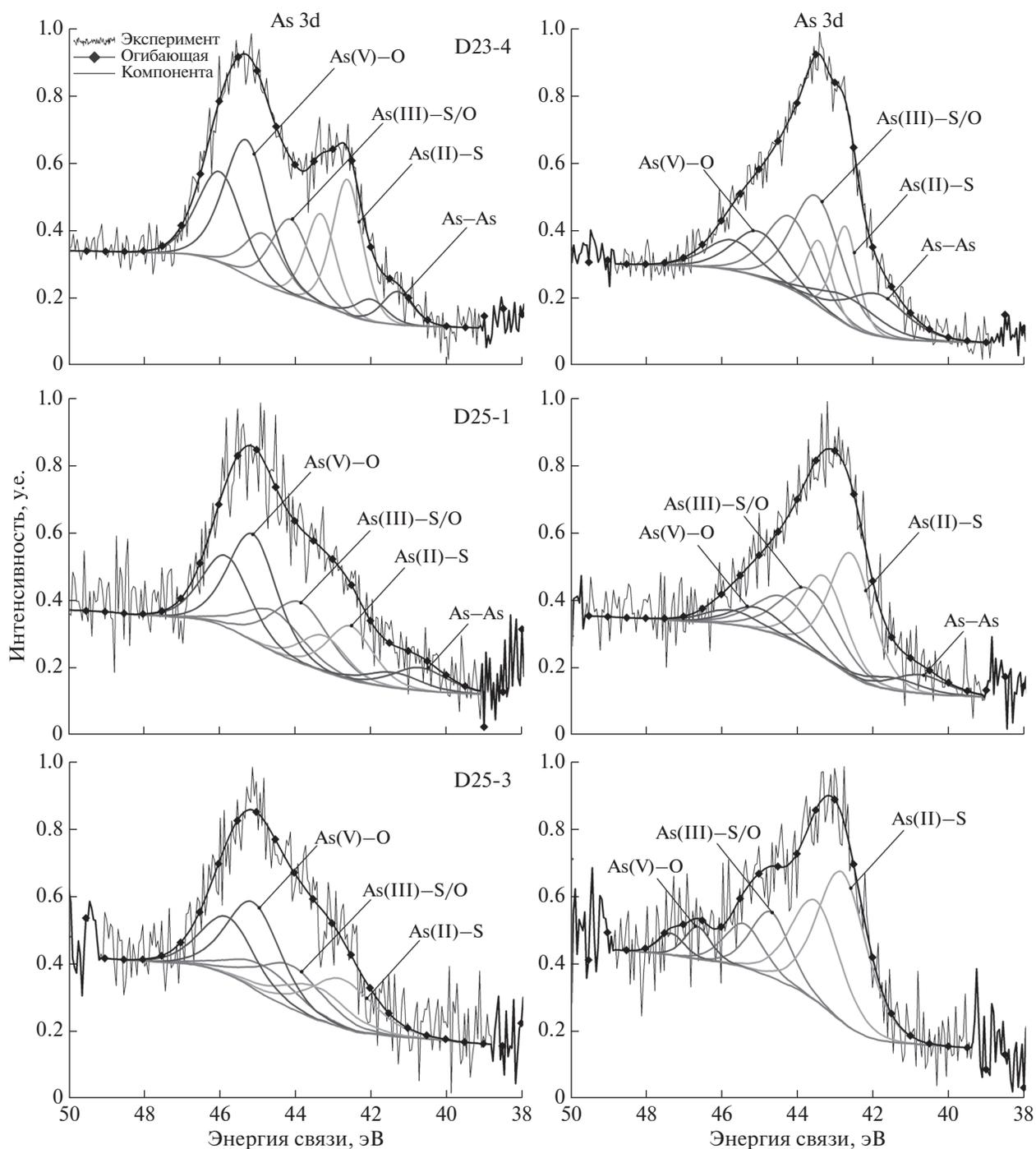


Рис. 11. РФЭ спектры As 3d мышьяксодержащих пиритов. Слева – исходные образцы, справа – с ионным травлением.

ральных включений на поверхности. В природных объектах такие фазы могут быть приняты за представителей новых минеральных видов.

Полученные данные (табл. 4) показывают, что Pt является высоко когерентным элементом в гидротермальном пирите (особенно если учесть поверхностную составляющую D), чем отличается от золота, для которого структурный D значительно меньше единицы и составляет 0.05 и 0.14 в

системах с мышьяком и без него (Таусон и др., 2011). Таким образом, упоминавшееся во Введении предположение о том, что пирит недооценивается как потенциальный носитель ЭПГ (Přiba et al., 2010; 2013), является вполне обоснованным. Он может стать таковым в результате субсолидных гидротермальных изменений, вызывающих рекристаллизацию первичных руд и ремобилизацию благородных металлов (Arnason et al., 1997),

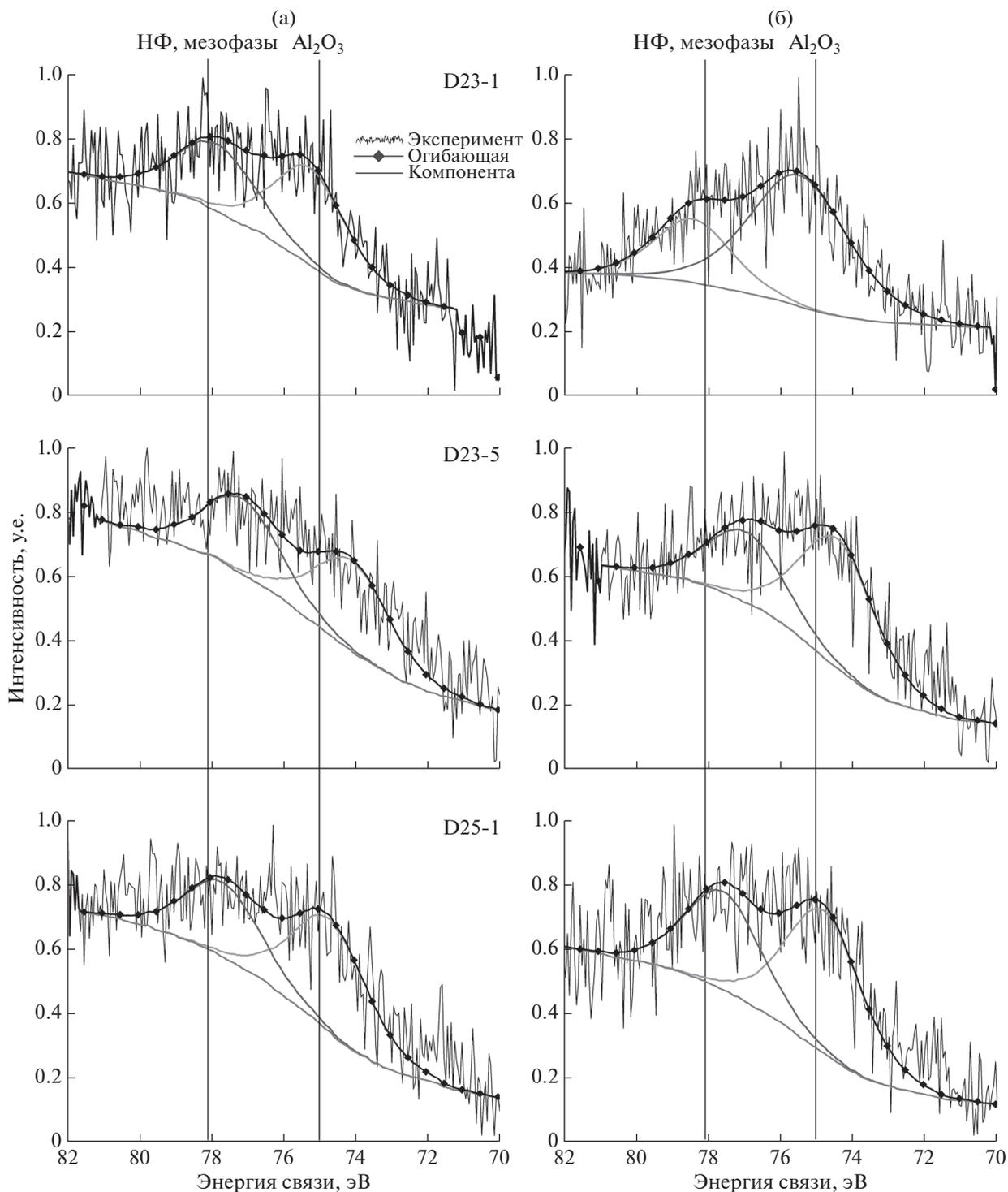


Рис. 12. РФЭ спектр в области линии Al 2р. Слева – исходные образцы, справа – с ионным травлением.

тем более что растворимость ЭПГ в водных флюидных фазах может быть достаточно высокой в широком температурном интервале (Simon and Pettke, 2009).

В отношении Ag полученные данные не позволяют прийти к однозначному выводу. Если принять гипотезу о распаде высокотемпературного

твердого раствора (Fe, Ag)S₂, которая не противоречит микроскопическим наблюдениям, то предел вхождения Ag в FeS₂ при 500°C и 1 кбар можно оценить как 0.09 ± 0.06 мас. %, а коэффициент распределения структурной формы Ag как 1400 ± ± 700. В этом случае Ag является высоко когерентным элементом в пирите. Если же такого

Таблица 6. Формы нахождения мышьяка на поверхности кристаллов пирита по данным РФЭС

№ пробы	Фотоэлектронный пик	Энергия связи, эВ	Полуширина, эВ*	Отнесение пика**	ат. доля	
D23-4	3d _{5/2} 3d _{3/2}	41.3 42.0	1.0 1.0	As–As	0.08	
	3d _{5/2} 3d _{3/2}	42.7 43.4	0.9 0.9	As(II)–S	0.32	
	3d _{5/2} 3d _{3/2}	44.2 44.9	1.2 1.2	As(III)–O/S	0.12	
	3d _{5/2} 3d _{3/2}	45.3 46.0	1.4 1.4	As(V)–O	0.48	
	После травления					
	3d _{5/2} 3d _{3/2}	41.9 42.6	1.9 1.9	As–As	0.26	
	3d _{5/2} 3d _{3/2}	42.8 43.5	0.8 0.8	As(II)–S	0.24	
	3d _{5/2} 3d _{3/2}	43.5 44.2	1.5 1.5	As(III)–O/S	0.27	
	3d _{5/2} 3d _{3/2}	45.0 45.7	1.6 1.6	As(V)–O	0.23	
	D25-1	3d _{5/2} 3d _{3/2}	40.7 41.4	1.7 1.7	As–As	0.12
3d _{5/2} 3d _{3/2}		42.6 43.3	1.4 1.4	As(II)–S	0.23	
3d _{5/2} 3d _{3/2}		43.9 44.6	1.8 1.8	As(III)–O/S	0.17	
3d _{5/2} 3d _{3/2}		45.2 45.9	1.5 1.5	As(V)–O	0.48	
После травления						
3d _{5/2} 3d _{3/2}		40.8 41.5	1.7 1.7	As–As	0.11	
3d _{5/2} 3d _{3/2}		42.6 43.3	1.3 1.3	As(II)–S	0.58	
3d _{5/2} 3d _{3/2}		43.7 44.4	1.8 1.8	As(III)–O/S	0.19	
3d _{5/2} 3d _{3/2}	45.1 45.8	1.6 1.6	As(V)–O	0.12		

Таблица 6. Окончание

№ пробы	Фотоэлектронный пик	Энергия связи, эВ	Полуширина, эВ*	Отнесение пика**	ат. доля	
D25-3	3d _{5/2} 3d _{3/2}	42.8 43.5	2.0 2.0	As(II)–S	0.34	
	3d _{5/2} 3d _{3/2}	44.1 44.8	2.0 2.0	As(III)–O/S	0.16	
	3d _{5/2} 3d _{3/2}	45.1 45.8	1.6 1.6	As(V)–O	0.50	
	После травления					
	3d _{5/2} 3d _{3/2}	42.8 43.5	1.5 1.5	As(II)–S	0.78	
	3d _{5/2} 3d _{3/2}	44.7 45.4	1.2 1.2	As(III)–O/S	0.14	
	3d _{5/2} 3d _{3/2}	46.7 47.4	0.8 0.8	As(V)–O	0.08	

* Полная ширина пика на половине максимальной высоты. При разложении пика As 3d используется смешанная функция с долей лоренциана 0.5.

** Данные для разделения пиков As(III), связанных с серой и кислородом, отсутствуют. Связи As–As, возможно, связаны небольшой примесью полиарсенидов (Qian et al., 2013) или остаткам не раскристаллизованного стекла Ag–As–S.

распада нет и наблюдаемые явления обязаны исключительно особенностям роста кристалла в гетерогенной системе, то проблема остается нерешенной, поскольку из-за микронеоднородности кристаллической среды очень трудно оценить содержание структурного серебра. Решение этой проблемы, как и вопроса о природе примеси Al в пирите, являются важными направлениями дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Геохимическое значение минеральных поверхностей не вполне адекватно оценивается современной геологической наукой. Выполненный нами цикл исследований, результаты которых представлены в настоящей и предыдущих статьях данной серии, доказывают важность фактора поверхности как носителя нового механизма концентрирования БМ в эндогенных системах. Эффект четко проявлен как в экспериментальных, так и в природных рудных системах. Одно из наиболее впечатляющих следствий его проявления – двойственность D. Она заставляет пересмотреть существующие представления о совместимых и несовместимых элементах, поскольку различие в D для структурной и поверхностно-связанной форм примесного элемента достигает порядка величины и более. Оно критически возрастает для

дисперсных рудных систем, широко проявленных в природе, в которых размеры кристаллов менее 0.1 мм. Параметр размера почти не учитывается в настоящее время в работах по рудной геохимии; крайне редко указывается распределение зерен по размеру, удельная поверхность образца, морфологические характеристики поверхности кристаллов. По нашему мнению, это приводит к многочисленным несостоятельным выводам, даже в работах с высоким аналитическим уровнем, особенно в отношении распределения некогерентных элементов, таких как БМ.

Настоящая работа выводит на первый план еще одно важное следствие двойственности D и механизма роста кристалла, предусматривающего участие неавтономной поверхностной фазы. Агрегация практически двумерных НФ ($XU \gg Z$) происходит одновременно с их неизбежным переходом в объем матричного кристалла и сбросом при этом “мешающих” такому переходу (несовместимых с матрицей) примесей на все возможные окружающие примесь несовершенства (дислокационные скопления, дефекты упаковки, трещины, поры и др.). Важно подчеркнуть, что поскольку этим примесям невозможно аккомодироваться в структуре кристалла, они в значительной мере остаются в составе промежуточных мезо-кристаллических фаз субмикронного и микронного размера. Мы полагаем, что эффект обогащения по-

верхности многими несовместимыми элементами обязан в значительной мере этим фазам. С другой стороны, это означает, что микровключения в минералах и, особенно, на их поверхности, могут не отражать адекватно состав маточного раствора из-за более высоких D для НФ. К тому же имеется реальная опасность спутать их с новыми микроминеральными видами. Эти вновь открывшиеся обстоятельства являются приоритетом дальнейших исследований в данном направлении.

Благодарим двух анонимных рецензентов, критические замечания которых способствовали улучшению рукописи.

В работе использовалось оборудование ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН, “Ультрамикроанализ” ЛИН СО РАН и Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН. Исследование поддерживается грантами РФФИ №№ 16-35-00102, 15-05-05767, 15-05-00612, 16-05-00104 и Комплексной программой Сибирского отделения РАН “Интеграция и развитие” (проект № П.2П/IX.130-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Арсентьев К.Ю., Таусон В.Л., Липко С.В. (2015) Явления агрегации нанофаз и фазовой сегрегации микроэлементов на поверхности кристаллов рудных минералов в многокомпонентных гидротермальных системах. *Вопросы естествознания* (2(6)), 14-18.
- Бочкарев А.В., Трефилова А.Н., Бобров М.Ф., Цурков Н.А. (2003) Разделение изотопов в процессе роста ионных кристаллов из раствора. *Журн. физ. химии* 77 (11), 2075-2080.
- Булах А.Г. (1998) Микромир минералов: границы, объекты, явления. *Зан. ВМО* (5), 124-134.
- Кравцова Р.Г., Таусон В.Л., Никитенко Е.М. (2015) Формы нахождения золота, платины и палладия в арсенипиритах золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-Восток России). *Геохимия* (11), 991-999.
- Рычагов С.Н., Соколов В.Н., Чернов М.С. (2012) Гидротермальные глины геотермальных полей Южной Камчатки: новый подход и результаты исследований. *Геохимия* (4), 378-392.
- Сангвал К. (1990) Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение. М.: Мир, 492 с.
- Смагунова А.Н., Карпукова О.М. (2012) Методы математической статистики в аналитической химии. Ростов-на-Дону: Феникс, 346 с.
- Таусон В.Л. (2015) К механизму образования штриховки на гранях кристаллов пирита. *Зан. РМО* (4), 92-101.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Акимов В.В., Липко С.В., Смагунов Н.В., Пархоменко И.Ю. (2013) Микроэлементы как индикаторы физико-химических условий минералообразования в гидротермальных сульфидных системах. *Геология и геофизика* 54(5), 687-706.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Липко С.В., Лустенберг Э.Е., Пархоменко И.Ю., Пастушкова Т.М., Логинов П.Б., Логинов Б.А. (2010) Распределение тяжелых металлов (Hg, Cd, Pb) между сфалеритом и гидротермальным раствором и типохимизм поверхности сфалерита (данные РФЭС, ОЭС, АСМ). *Геохимия* (1), 101-112.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Лустенберг Э.Е., Липко С.В., Пархоменко И.Ю. (2008) Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. I. Синтетический пирит. *Геохимия* (6), 615-628.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Краснощекова Т.С., Лустенберг Э.Е., Белозерова О.Ю. (2011) Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе “минерал-гидротермальный раствор”. I. Аккумуляция золота пиритом. *Геохимия* (6), 595-604.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Акимов В.В., Краснощекова Т.С., Липко С.В., Белозерова О.Ю. (2012) Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе “минерал-гидротермальный раствор”. II. Золото в магнетите. *Геохимия* (3), 251-270.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Смагунов Н.В., Липко С.В., Воронова И.Ю., Меньшиков В.И., Брянский Н.В., Арсентьев К.Ю. (2016) Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе “минерал-гидротермальный раствор”. III. Благородные металлы (Au, Pd) в магнетите и манганомангнетите. *Геохимия* (2), 165-181.
- Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Арсентьев К.Ю., Логинов Б.А. (2014) Влияние поверхностных нанофаз на процессы образования кристаллов в многофазных минеральных системах. *Доклады АН*. 455 (2), 210-215.
- Таусон В.Л., Лустенберг Э.Е. (2008) Количественное определение форм нахождения золота в минералах методом анализа статистических выборок аналитических данных. *Геохимия* (4), 459-464.
- Таусон В.Л., Салихов А., Матшуллаат Й., Смагунов Н.В., Бессарабова О.И., Меньшиков В.И., Пархоменко И.Ю. (2001) О возможности аналитического определения структурной составляющей примеси золота в сульфидных минералах. *Геохимия* (9), 951-960.
- Фокин М.Н., Рускол Ю.С., Мосолов А.В. (1978) Титан и его сплавы в химической промышленности. Справочное пособие. Л.: Химия, 200 с.
- Abratis P.K., Patrick R.A.D., Vaughan D.J. (2004) Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. *Int. J. Miner. Process.* 74, 41-59.
- Arnason J.G., Bird D.K., Bernstein S., Kelemen P.B. (1997) Gold and platinum-group element mineralization in the Kruuse Fjord Gabbro Complex, East Greenland // *Econ. Geol.*, 92 (4), 490-501.
- Bari H., Cesbron F., Moelo Y., Permingeat F., Picot P., Pierrot R., Schubnel H.-J., Weil R. (1983) Dervillite, Ag_2AsS_2 , new definition. *Bull. Miner.* 106 (5), 519-524.
- Bryndzia L.T., Kleppa O.J. (1989) Standard molar enthalpies of formation of sulfosalts in the Ag-As-S system and thermochemistry of the sulfosalts of Ag with As, Sb, and Bi. *Amer. Mineral.* 74, 243-249.
- Cabri L.J. (1976) Glossary of platinum-group minerals. *Econ. Geol.* 71 (7), 1476-1480.
- Cabri L.J. (1994) Current status of determination of mineralogical balances for platinum-group element-bearing ores. *Trans. Inst. Mining Metall., B: Appl. Earth Sci.* 103, 3-9.

- Cabri L.J., Campbell J.L., Gilles Laflamme J.H., Leigh R.G., Maxwell J.A., Scott J.D. (1985) Proton microprobe analysis of trace elements in sulfides from some massive-sulfide deposits. *Can. Mineral.* **23**, 133-148.
- Carrillo Rosúa F.J., Morales Ruano S., Fenoll Hach-Ali P. (2003) Iron sulfides at the epithermal gold-copper deposit of Palai-Islica (Almeria, SE Spain). *Mineral. Mag.* **67** (5), 1059-1080.
- Chen J.H., Harvey W.W. (1975) Cation self-diffusion in chalcopyrite and pyrite. *Metal. Trans. B* **6**, 331-339.
- Deditius A.P., Reich M. (2016) Constrains on the solubility of Hg, Tl, and Cd in arsenian pyrite. *Amer. Mineral.* **101**, 1451-1459.
- Graham U.M., Ohmoto H. (1994) Experimental study of formation mechanisms of hydrothermal pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** (10), 2187-2202.
- Huston D.L., Sie S.H., Suter G.F., Cooke D.R., Both R.A. (1995) Trace elements in sulfide minerals from Eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits: Part I. Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite, and Part II. Selenium levels in pyrite: comparison with $\delta^{34}\text{S}$ values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems. *Econ. Geol.* **90** (5), 1167-1196.
- Large R.R., Halpin J.A., Danyushevsky L.V., Maslennikov V.V., Bull S.W., Long J.A., Gregory D.D., Lounejeva E., Lyons T.W., Sack P.J., McGoldrick P.J., Calver C.R. (2014) Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* **389**, 209-220.
- Maeno M.Y., Ohashi H., Yonezu K., Miyazaki A., Okaue Y., Watanabe K., Ishida T., Tokunaga M., Yokoyama T. (2016) Sorption behavior of the Pt (II) complex anion on manganese dioxide ($\delta\text{-MnO}_2$): a model reaction to elucidate the mechanism by which Pt is concentrated into a marine ferromanganese crust. *Miner. Deposita* **51**, 211-218.
- Makovicky M., Makovicky E., Rose-Hansen J. (1988) Experimental evidence on the formation and mineralogy of platinum and palladium ore deposits. In *Mineral Deposits within the European Community* (Eds. Boissonnas J., Omenetto P.). Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 303-317.
- Makovicky M., Makovicky E., Rose-Hansen J. (1992) The phase system Pt-Fe-As-S at 850°C and 470°C. *N. Jb. Miner. Mh.* (10), 441-453.
- Moulder J.E., Sticle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. (1992) Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Eden Prairie MN: Perkin-Elmer Corp., 261 p.
- Oberthür T., Cabri L.J., Weiser T.W., McMahon G., Müller P. (1997) Pt, Pd and other trace elements in sulfides of the main sulfide zone, Great Dyke, Zimbabwe: A reconnaissance study. *Can. Miner.* **35**, 597-609.
- Pal'yanova G., Mikhlin Y., Kokh K., Karmanov N. (2015) Experimental constraints on gold and silver solubility in iron sulfides. *J. Alloys Compd.* **649**, 67-75.
- Piña R., Gervilla F., Barnes S.-J., Ortega L., Martínez-Frías J., Lunar R. (2010) Platinum-group element concentrations in pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite and pyrite from the Aguablanca Ni-Cu deposit (Southwest Spain). In *11th International Platinum Symposium*. (Eds. Jugo P.J., Leshner C.M., Mungall J.E.). Ontario Geological Survey, Miscellaneous Release-Data 269.
- Piña R., Gervilla F., Barnes S.-J., Ortega L., Lunar R. (2013) Platinum-group elements-bearing pyrite from the Aguablanca Ni-Cu sulphide deposit (SW Spain): a LA-ICP-MS study. *Eur. J. Mineral.* **25** (2), 241-252.
- Qian G., Brugger J., Testemale D., Skinner W., Pring A. (2013) Formation of As(II)-pyrite during experimental replacement of magnetite under hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **100**, 1-10.
- Reich M., Deditius A., Chryssoulis S., Li J.-W., Ma C.-Q., Parada M.A., Barra F., Mittermayr F. (2013) Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: A SIMS/EMPA trace element study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **104**, 42-62.
- Roland G.W. (1970) Phase relations below 575°C in the system Ag-As-S. *Econ. Geol.* **65**, 241-252.
- Simon A.C., Pettke T. (2009) Platinum solubility and partitioning in a felsic melt-vapor-brine assemblage. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 438-454.
- Tauson V.L., Akimov V.V. (1997) Introduction to the theory of forced equilibria: General principles, basic concepts, and definitions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61** (23), 4935-4943.
- Taylor L.A. (1970) The system Ag-Fe-S: Phase equilibria and mineral assemblages. *Mineral. Deposita* **5**(1), 41-58.
- Watson E.B., Cherniak D.J., Frank E.A. (2009) Retention of biosignatures and mass-independent fractionations in pyrite: Self-diffusion of sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73** (16), 4792-4802.
- Zhang Y.N., Law M., Wu R.Q. (2015). Atomic modeling of sulfur vacancy diffusion near iron pyrite surfaces. *J. Phys. Chem. C.* **119** (44), 24859-24864.