

УДК 549.324.31 (571.66)

© С.Н.Рычагов, Ю.В.Щегольков, 2011

МИНЕРАЛЬНЫЕ НОВООБРАЗОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗЕРЕН ПИРИТА НИЖНЕ-КОШЕЛЕВСКОЙ ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ АНОМАЛИИ, ЮЖНАЯ КАМЧАТКА

С.Н.Рычагов (Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН), Ю.В.Щегольков (ЦНИГРИ Роснедра Минприроды России)

На примере изучения химического состава поверхности зерен пирита, выделенного из гидротермальных глин одного из геотермальных месторождений Камчатки, методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС) показано образование минеральной пленки. Пленка имеет толщину от нескольких до сотен нанометров и двухслойное строение. Нижний слой представлен тиосульфатными комплексами железа с восстановленным азотом, верхний — титансодержащей оксидно-силикатной фазой. Образование такого минерального вещества на поверхности зерен сульфидов, вероятно, отражает влияние глубинного металлоносного восстановленного флюида на физико-химические процессы в зоне гипергенеза геотермального месторождения.

Ключевые слова: геотермальная аномалия, пирит, электронная спектроскопия, минеральные фазы, восстановительные условия, металлоносный флюид.

Рычагов Сергей Николаевич, guchsn@kscnet.ru, Щегольков Юрий Васильевич, schegolkov@inbox.ru

NIZHNE-KOSHELEVSKY GEOTHERMAL FIELD SOUTH KAMCHATKA: NEOMORPHIC MINERALS ON SURFACE OF THE PYRITE GRAINS

S.N. Rychagov, Yu.V. Schegolkov

XPS and AES studies of the pyrite grains extracted from hydrothermal clays underlying Nizhne-Koshelevsky geothermal field in the Kamchatka Peninsula demonstrated that mineral films coat surfaces of these grains. Such films are several nm through several hundred nm thick and consist of two layers. The lower one consists of thiosulfate complexes of iron containing reduced nitrogen, whereas the upper one is a Ti-bearing oxide-silicate phase. Presumably, formation of such mineral substance coating the pyrite grain surfaces displays influence of a deep metal-bearing reducing fluid on the physicochemical processes in the near-surface part of the geothermal field.

Key words: geothermal field, pyrite, AES, XPS, reducing environment, metal-bearing fluid.

Строение зерен пирита изучалось в пределах Нижне-Кошелёвской геотермальной аномалии, приуроченной к Кошелёвскому вулканическому массиву. Этот массив — долгоживущая (от олигоцен-миоцена по голоцен) вулканотектоническая структура в составе Паужетско-Камбально-Кошелёвского геотермального (рудного) района Камчатки (рис. 1). Термоаномалия отвечает зоне мощной (>25 Гкал/с [1]) разгрузки парогидротерм в овально-изометричной эрозионной котловине размером 300×500 м. Здесь формируются гидротермальные растворы от кислых до слабощелочных, сульфатные и сульфатно-гидрокарбонатные с температурами от 20–25 до 98°C. Катионный состав вод смешанный, преобладают аммоний, Са, Na, К, Fe, присутствуют Al, H, редкие щелочи и др. Парогазовые струи состоят из CO₂, N, углеводородов (от метана до тяжелых), реже H₂S, сернистого газа, H и др. [5]. Температуры fumarол достигают 120–125°C, преобладают 90–103°C. Вблизи и на дневной поверхности залегают гидротермальные глины. Они широко распространены на площади (выходят за пределы видимой границы тепловой аномалии) и образуют практически

непрерывный чехол средней мощностью 1,7–1,8 м. Одним из основных минералов, входящих в состав гидротермальных глин, является пирит. Химический и минеральный составы глин и детальная характеристика пирита ранее изучены в работах [7, 8]. Отмечено, что пирит, образующийся в гидротермальных глинах, служит одним из основных минералов-концентраторов рудных элементов и, по-видимому, обладает высокой сорбционной емкостью за счет особых свойств поверхности зерен [9]. Это обстоятельство и предопределило актуальность и постановку исследований, первые результаты которых приводятся ниже.

Методами РФЭС и ЭОС изучен состав поверхности пиритов, образовавшихся в толще гидротермальных глин Нижне-Кошелёвской геотермальной аномалии (термоаномалии). Спектры снимали на приборе Las-3000 фирмы «Riber», оснащённом полусферическим анализатором фотоэлектронов с задерживающим потенциалом OPX-150 и оже-электронным спектрометром типа «цилиндрическое зеркало» OPC-200. Вакуум в аналитической камере составил 5·10⁻⁹ Тор. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское

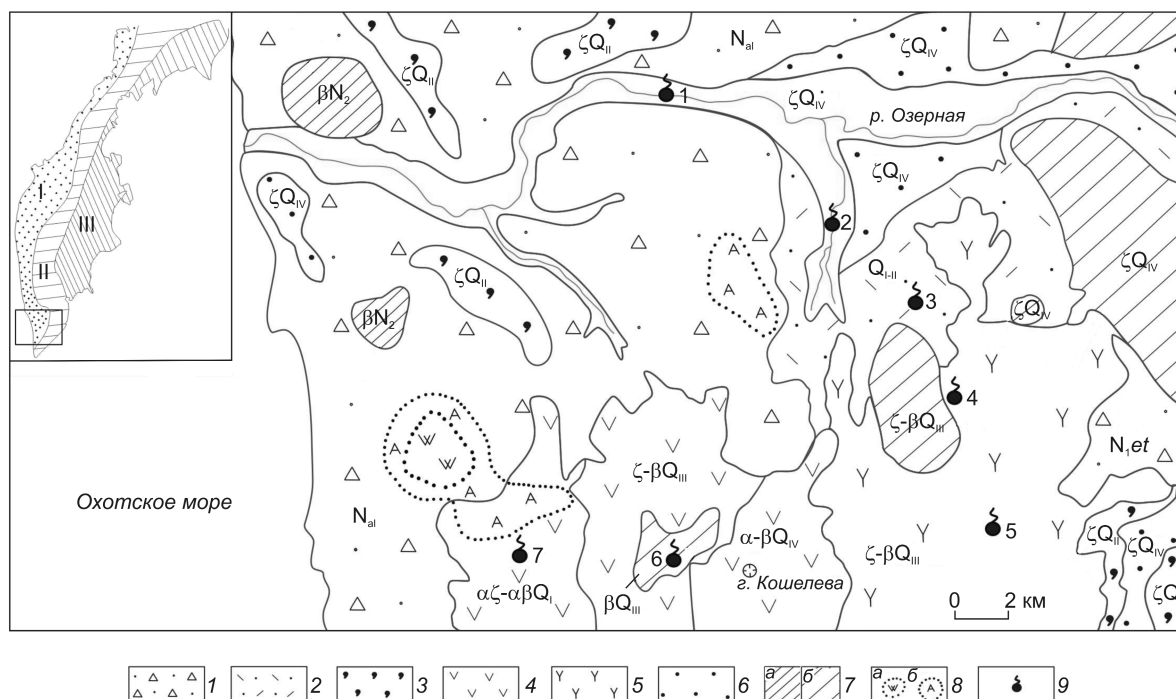


Рис. 1. Геологическая карта-схема Паужетско-Камбально-Кошелевского геотермального (рудного) района, по материалам научных исследований и государственных геологических съемок м-ба 1:200 000:

1 — вулканы фундамента (лавопирокластические отложения); 2 — вулканогенно-осадочные отложения (туффины) паужетской свиты; 3 — игнимбриды; 4 — андезидациты — андезибазальты Кошелевского вулканического массива; 5 — вулканы (лавы, пирокластические потоки, экструзии) Камбального хребта; 6 — пирокластические отложения (пемзы); 7 — субвулканические и экструзивные тела неогенового (а) и четвертичного (б) возраста; 8 — поля гидротермально измененных пород — вторичных кварцитов (а), аргиллизитов (б); 9 — основные современные термоаномалии района: 1 — Первые Горячие Ключи (Пионерлагерь), 2 — Вторые Горячие Ключи (Паужетское месторождение), 3 — Северо-Камбальная, 4 — Центрально-Камбальная, 5 — Южно-Камбальная, 6 — Верхне-Кошелевская, 7 — Нижне-Кошелевская; на врезке показаны основные вулканические пояса Камчатки: I — Западно-Камчатский, II — Центрально-Камчатский, III — Восточно-Камчатский

излучение алюминиевого анода $Al K_{\alpha} = 1486,6$ эВ при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Калибровку фотоэлектронных спектров проводили по С 1s пику с энергией связи ($E_{св}$) 285 эВ. Оже-спектры регистрировались в дифференциальной форме $dN(E)/dE$ при энергии первичного электронного пучка 2,5 кэВ и напряжении модуляции 2,3 В.

РФЭС и ЭОС обладают высокой локальностью по глубине (0,5–5 нм в зависимости от условий съемки спектров) и позволяют анализировать химический состав тонких слоев и пленок на поверхности образцов. Для анализов были отобраны монофракции кристаллов пирита размером 0,1–0,63 мм, которые монтировали на углеродистую электропроводящую двустороннюю клейкую ленту и затем вводили в аналитическую камеру.

РФЭ-спектрами охарактеризованы выборки зерен (от 500 до 700 шт.) монофракций пирита, выделенных из различных частей разреза толщи

гидротермальных глин. Оже-спектры сняты с поверхности единичных кристаллов пирита, в отдельных случаях с использованием травления образцов аргоновой плазмой при энергии ионного пучка 2 кэВ и токе эмиссии 20 мА.

Результаты исследований показали, что характерной особенностью пиритов всех проанализированных проб Нижне-Кошелевской термоаномалии является присутствие в их поверхностных слоях N,

Состав поверхности пиритовых монофракций по данным РФЭС

Номера проб	Атомные концентрации, %					
	Fe	S	Ti	N	O	Si
НК 8/07-8	2,1	2,2	2,9	5,1	79,7	8
НК 8/07-2	2,3	3,6	0,7	2,6	86,2	4,6
НК 8/07-5	1,8	5,6	1,1	5,9	81	4,6
НК 8/07-3	2,9	3,4	2,8	4	83,4	3,5
НК 6/07-7	1,4	2,5	1,4	4,4	84,6	5,7

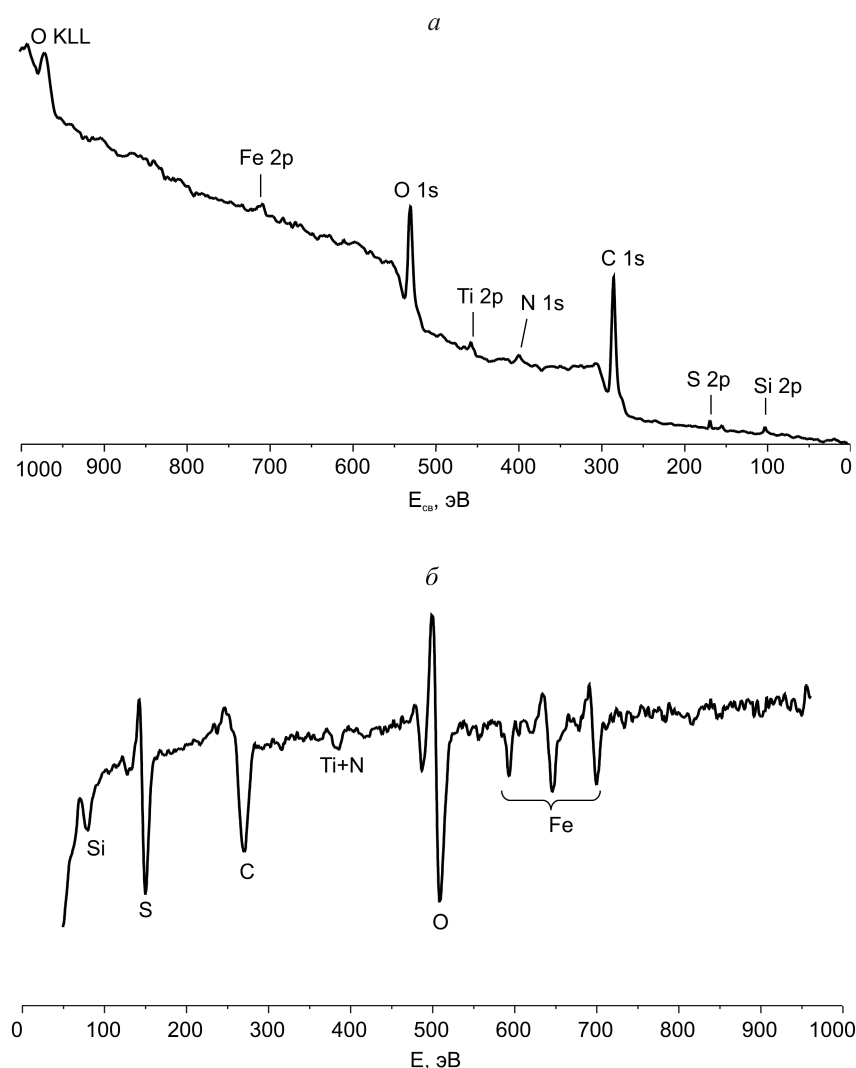


Рис. 2. Обзорные фотоэлектронный (а) и оже-электронный (б) спектры поверхности пиритов Нижне-Кошелевской термоаномалии:

пик при 387 эВ в оже-спектре — область наложений линий Ti и N

Ti и Si (рис. 2). По данным РФЭС содержания N, Ti и Si на поверхности образцов сопоставимы с количеством S и Fe, что говорит о достаточно высоких концентрациях этих элементов (таблица).

Из расчетов атомных концентраций исключен углерод. Анализ состава растворенных и свободных газов в районе термоаномалии и всего Кошелевского вулканического массива показывает, что соединения углерода играют значительную роль в формировании термальных вод и, вероятно, влияют на минеральный и химический составы аргиллизированных пород [5, 8]. В то же время, углерод всегда присутствует в составе примесей, адсорбированных из атмосферы на поверхности образцов. Кроме того, влияние углерода в наших

исследованиях могло усиливаться тем, что кристаллы пирита не всегда полностью закрывали монтажную ленту подложки, содержание углерода в которой достигает 90 ат. %. Поэтому на настоящем этапе исследований углерод исключен из расчетов.

Анализ химического состояния Ti, N и Si проведен по Ti 2p, N 1s и Si 2p фотоэлектронным линиям. Для интерпретации полученных результатов, помимо литературных источников [3, 12], использована электронная база данных в Интернете «NIST Standard Reference Database 20, Version 3.5». Измеренные значения E_{cbv} всех $2p_{3/2}$ компонентов Ti $2p_{1/2-3/2}$ дублетов находятся в интервале 458–459 эВ, что говорит о высокой степени окисления металла и соответствует диоксиду титана TiO_2 . Энергетическое положение главных максимумов в N 1s спектрах (400–401 эВ) указывает на восстановленную форму азота (N – N и C – N связи). Эти данные свидетельствуют о том, что Ti и N химически не связаны между собой, а представляют различные соединения в по-

верхностном слое зерен пирита. Судя по E_{cbv} Si 2p фотоэлектронных линий (101,5–102,5 эВ), Si может находиться либо в силикатной форме, либо в виде аморфного кремнезема.

Оже-спектры показывают резкое снижение интенсивности пика Si (практически до фоновых значений) и уменьшение пика при 387 эВ в области наложения линий Ti и N в процессе ионного травления поверхности зерен пирита в течение 40 мин (рис. 3). Это возможно в случае одновременного (согласованного) уменьшения концентраций Si и одного из двух вышеуказанных элементов. Таким элементом, на наш взгляд, является Ti. В пользу этого вывода свидетельствует следующее. Во-первых, Si и Ti являются родственными эле-

ментами по геохимической спецификации — литофильными. Во-вторых, окисленное состояние Ti больше соответствует оксидно-силикатному слою, чем восстановленный N. Исходя из времени травления и средней скорости распыления силикатов и кремнезема $1,5 \text{ \AA}/\text{с}$, рассчитанной по формуле из работы [2], мощность оксидно-силикатного слоя не превышает первые сотни нанометров.

Результаты спектроскопических исследований не позволяют однозначно определить минеральную форму нахождения Ti и Si, но очевидно, что оба элемента входят в одну минеральную фазу пленочного типа, выделившуюся на поверхности зерен пирита при их образовании в толще гидротермальных глин. По данным рентгенофлуоресцентной спектроскопии содержание TiO_2 в гидротермальных глинах достигает 1,6% [7].

S 2p фотоэлектронные спектры всех проанализированных проб монофракций пирита характеризуются двумя пиками в интервалах $E_{\text{св}}$ 167–168 и 160,5–161,5 эВ. Первый отвечает промежуточному состоянию серы между сульфатом и сульфидом, второй — сульфиду (рис. 4). В Fe 2p спектрах также отмечаются два пика при $E_{\text{св}}$ 707,5–709 и 711–712,5 эВ. Нами это интерпретируется как результат присутствия тиосульфата железа на поверхности пиритов. Наш опыт исследования сульфидов железа методом РФЭС показывает, что такая ситуация является неординарной. Как правило, на окисленной поверхности пиритов преобладают оксисульфатные ($E_{\text{св}}$ S 2p=168–170 эВ) соединения железа, а количество сульфид-ионов ($E_{\text{св}}$ S 2p=160–162 эВ) незначительное. А.Бакли и Р.Вудс, исследовавшие с помощью метода РФЭС окисление свежих сколов кристаллов пирита в атмосферных условиях, зафиксировали образо-

вание сульфата железа на поверхности сколов уже через несколько минут после начала экспозиции [11].

Стабильность тиосульфат-ионов может быть обеспечена за счет восстановительного потенциала среды. Например, тиосульфат железа обнаружен на зернах пирита месторождения Сухой Лог с восстановительными условиями рудообразования [4, 6]. О восстановительных свойствах рудоносных флюидов Нижне-Кошелевской термоаномалии может свидетельствовать также неокисленная форма азота, зафиксированная нами на поверхности зерен пирита под титансодержащим оксидно-силикатным слоем. Ранее неоднократно

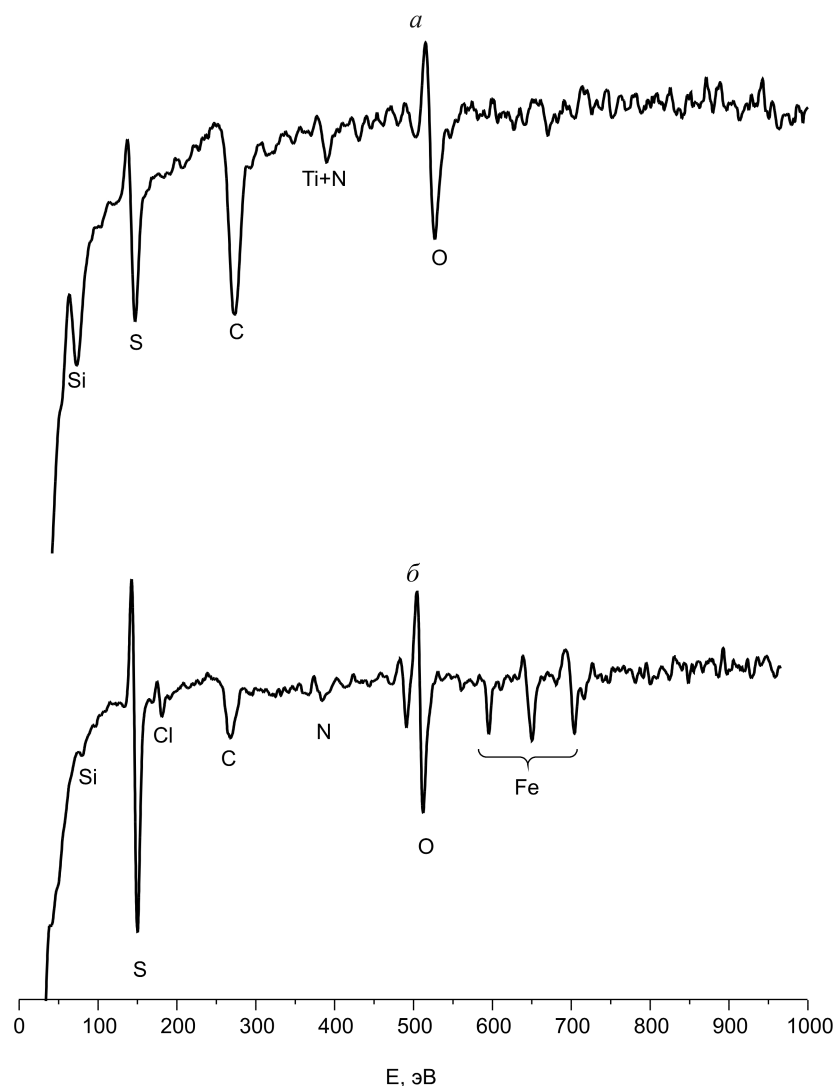


Рис. 3. Изменение состава поверхности пирита в процессе ионного травления по данным ЭОС:

a — до травления; *b* — после травления в течение 40 мин

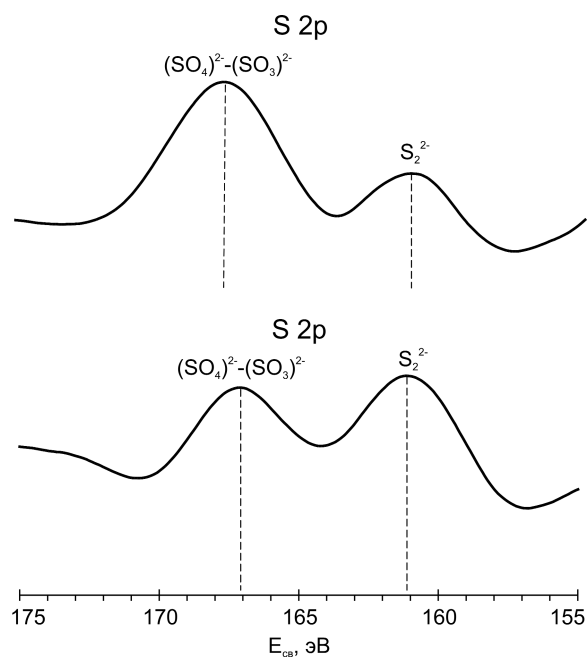


Рис. 4. S 2p фотоэлектронные спектры, демонстрирующие химическое состояние серы на поверхности пиритов Нижне-Кошелевской термоаномалии

отмечалось, что Кошелевский вулканический массив, образованный на сочленении крупных тектонических блоков Южно-Камчатского и Курильского сегментов островной дуги, характеризуется восстановительным восходящим потоком глубинных, верхнемантийных или нижнекоровых, флюидов [1, 5, 8].

В настоящей статье приведены результаты первых исследований химического состава поверхности зерен пирита, образующегося в гидротермальных глинах Нижне-Кошелевской геотермальной аномалии в условиях низкотемпературного гидротермального процесса (до 120–125°C) и при контрастных физико-химических параметрах растворов. Эти процессы протекают в зоне гипергенеза геотермальных месторождений. Установлено, что поверхность пиритов имеет двухслойную структуру: верхний слой представлен титансодержащей оксидно-силикатной фазой, нижний — тиосульфатными комплексами железа с восстановленным азотом. Таким образом, на поверхности зерен пирита образуется минеральная пленка толщиной от нескольких или меньше сотен нанометров, имеющая слоистую структуру и разный химический состав на разных глубинах. Пленка служит своеобразным буфером в системе минерал – раствор – газ. Вероятно, ее

формирование отражает влияние глубинных металлоносных восстановленных флюидов на приповерхностные горизонты гидротермальной системы. Оксидно-силикатные титансодержащие пленки, несомненно, являются типоморфным признаком образования пиритов в толще гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии.

Другим немаловажным аспектом данной статьи является вопрос о форме нахождения «невидимого» золота в пирите. Мономинеральные пробы пирита Нижне-Кошелевской термоаномалии характеризуются повышенным содержанием золота относительно его средних концентраций в горных породах, пропилитах, других гидротермально-метасоматических новообразованиях [8]. В связи с этим необходимо отметить, что в последнее время В.Л. Таусоном с коллегами развивается представление о неавтономных фазах, возникающих на поверхности кристаллов пирита и пирротина и отличающихся по химическому составу и структуре от основного кристалла. Эти неавтономные фазы накапливают микроэлементы (Au, Ag, As, Cd) с коэффициентом обогащения по сравнению с объемом кристаллов сульфидов до $\sim 10^4$ [10]. Однако данные работы выполнены на искусственных кристаллах сульфидов и при заданных *PT* и физико-химических параметрах гидротермальной среды. Тем более актуальным, на наш взгляд, является изучение таких новых естественных минеральных фаз, характерных для современных минерало- и рудообразующих процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-05-00009а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вакин Е.А., Декусар З.Б., Серезников А.И., Спиченкова М.В. Гидротермы Кошелевского вулканического массива // Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток, 1976. С. 58–84.
2. Нефедов В.И., Черепин В.Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел. – М.: Наука, 1983.
3. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. – М.: Химия, 1984.
4. Околорудный метасоматизм терригенных углеродистых пород в Ленском золоторудном районе / В.Л. Русинов, О.В. Русинова, С.Г. Кряжев и др. // Геология рудных месторождений. 2008. Т. 50. № 1. С. 3–46.

5. Поздеев А.И., Нажалова И.Н. Геология, гидродинамика и нефтегазоносность Кошелевского месторождения парогидротерм, Камчатка // Вулканология и сейсмология. 2008. № 3. С. 32–45.
6. Парагенетические отношения пирита, углерода и золота на месторождении Сухой Лог и типоморфизм поверхности пирита / В.Л.Таусон, В.К.Немеров, Э.А.Развозжаева и др. // ДАН. 2009. Т. 26. № 4. С. 528–532.
7. Рычагов С.Н., Давлетбаев Р.Г., Ковина О.В., Королева Г.П. Характеристика приповерхностного горизонта гидротермальных глин Нижне-Кошелевского и Паужетского геотермальных месторождений // Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле. 2008. № 2. Вып. 12. С. 116–134.
8. Рычагов С.Н., Давлетбаев Р.Г., Ковина О.В. Гидротермальные глины и пирит геотермальных полей: значение в геохимии современных эндогенных процессов (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 2009. № 2. С. 39–55.
9. Рычагов С.Н., Соколов В.Н., Чернов М.С. Гидротермальные глины как высокодинамичная коллоидно-дисперсная минералого-геохимическая система // ДАН. 2010. Т. 435. С. 806–809.
10. Таусон В.Л., Логинов Б.А., Акимов В.В., Липко С.В. Неавтономные фазы как потенциальные источники некогерентных элементов // Докл. РАН. 2006. Т. 406. № 6. С. 1–4.
11. Buckley A.N., Woods R. The surface oxidation of pyrite // Applied Surface Science. 1987. N 27. P. 437–452.
12. Maulder J.E., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray spectroscopy (A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data). – Norwalk: Perkin-Elmer Corp., 1990.