

ОСЦИЛЛЯТОРНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ В БЛЕКЛЫХ РУДАХ ЭПИТЕРМАЛЬНЫХ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

О. Ю. Плотинская*, В.Л. Русинов*, Р. Зелтманн**

*ИГЕМ РАН, Москва, Музей Естественной Истории, Лондон
plotin@igem.ru

Процессы самоорганизации, т.е. изменения системы без воздействия внешних факторов (Nicolis, Prigozhin, 1977) играют важную роль во многих геологических процессах – магматических, метасоматических и гидротермальных. Наиболее часто результатом таких процессов является осцилляторная зональность (периодически повторяющиеся максимумы и минимумы значений какого-либо компонента породы или кристалла), которая распространена в природе достаточно широко и описана в целом ряде работ, например, (Shore, Fowler, 1996). В большинстве опубликованных работ осцилляторная зональность описана в жильных минералах (гранате, карбонатах и др.), в то время как в сульфидах (например, пирите или блеклых рудах) она встречается не менее часто (Мозгова, Цепин, 1983). В данном докладе рассмотрена осцилляторная зональность в голдфилдитах - блеклых рудах с содержаниями Те 2 и более формульных единиц (arfu), из эпитеpmальных золоторудных месторождений Елшица (Среднегорие, Болгария), Прасоловское (о. Кунашир, Курильские острова) и Озерновское (Камчатка) Голдфилдиты были выбраны в качестве объекта исследования как минералы, характерные для высокосульфидизированных эпитеpmальных условий (Коваленкер, Русинов, 1986; Trudu, Knittel, 1998). Химический состав блеклых руд изучался на сканирующем электронном микроскопе Jeol-5900-LV с EDX детектором и на микрозонде Cameca-SX-50 (Музей Естественной Истории, Лондон).

Все изученные выделения голдфилдитов имеют сложное зональное строение (Плотинская и др., 2005; Plotinskaya et al., 2005). На месторождении Прасоловское голдфилдит образует агрегаты зерен неправильной формы размером 200-300 мкм. Центральная часть зерен (не более 100 мкм) обычно имеет прямоугольную форму и характеризуется содержаниями Те до 2 arfu и Sb:As от 1:2 до 3:4. В периферической зоне зерен (50-100 мкм) содержания Те составляют от 1.8 до 2.5 arfu, а отношение Sb:As от 1:5 до 1:2. По зонам роста через каждые 10-20 мкм здесь расположены мельчайшие (1-10 мкм) включения гессита, иногда ковеллина или теллурита, реже теллуридов Вi и Рb (Рис. 1). Количество таких зон одинаково для всех выделений голдфилдита в изученных образцах. Агрегаты голдфилдита обрастаются теннантитом (Sb:As от 1:6 до 3:4). На месторождении Озерновское голдфилдит представлен тетраэдрическими кристаллами или зернами неправильной формы от 0.5 до 1 см. В зернах с наиболее сложным строением центральная часть имеет правильную прямоугольную форму, насыщена густой вкрапленностью мелких (не более 10 мкм) зерен халькопирита и клаусталита (200-300 мкм); содержания Те около 2.5 arfu при отношении Sb:As около 1:2. Периферия зерен, до 300 мкм шириной, характеризуется осцилляторной зональностью с периодом около 20 мкм, которая заключается во флуктуациях содержаний Те от 1.25 до 2.5 arfu, As – от 0.75 до 1.63, и Sb – от 0.86 до 1.33 arfu (Рис. 2). Зерна обрастаются тонкой (20-30 мкм) полоской голдфилдита (более 2.5 arfu Те и Sb:As = 5:4), а затем – более тонкой (10-20 мкм) полоской голдфилдита с содержаниями Те 2.3 arfu и Sb:As = 1:20. На месторождении Елшица голдфилдиты образуют выделения в форме тетраэдров размером от 100 мкм до 1-2 см и встречаются в ассоциации с пентагональным пиритом, самородным теллуrom, теннантитом, энаргитом и люционитом. Выделения голдфилдита имеют сложное ритмично-зональное строение, которое выражено в чередовании полос голдфилдита (до 3.2 arfu Те) с полосами голдфилдит-теннантита (от 1.5 до 2 arfu Те), насыщенного выделениями самородного теллура. Ширина таких полос составляет от 1-2 до 50-100 мкм. Полосы голдфилдита, в свою очередь, характеризуются осцилляторной зональностью с периодом от 2-3 до 10 мкм, выраженной в вариациях содержаний Те от 2.3 до 3.2 arfu и As от 1.8 до 0.7 arfu. По краям зерна голдфилдита обрастаются теннантитом без включений других минералов.

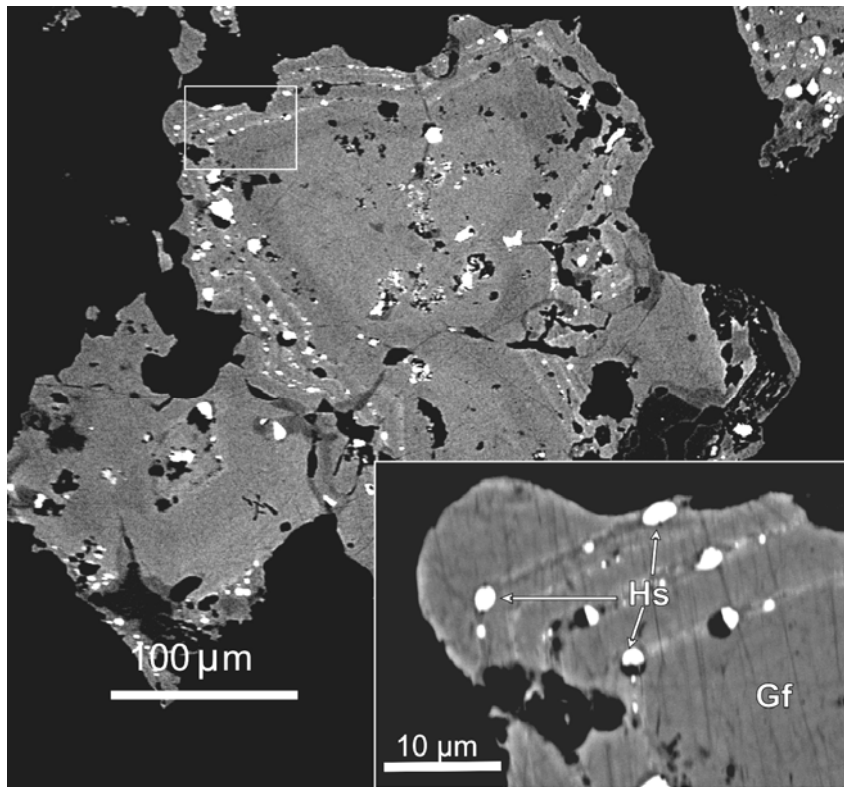


Рис. 1. «Гетерофазная» осцилляторная зональность в голдфилдите месторождения Прасоловское – «цепочки» зерен гессита (Hs) вдоль зон роста кристалла голдфилдита (Gf), обратно-рассеянные электроны.

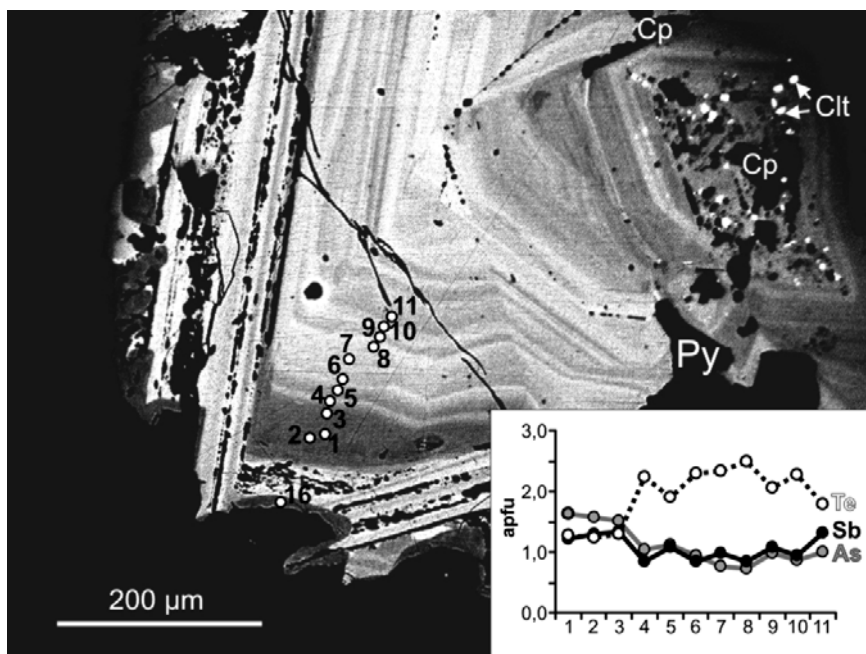
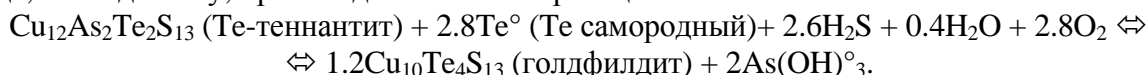


Рис. 2. «Монофазная» осцилляторная зональность в голдфилдите месторождения Озерновское, обратно-рассеянные электроны; цифры соответствуют номерам анализов на врезке. Clt- клаусталит, Cp- халькопирит, Py – пирит, Td – тетраэдрит.

Таким образом, в голдфилдитах наблюдается осцилляторная зональность 2-х типов: первая, гетерофазная или мультифазная (Прасоловское и Елшица), заключается в чередовании полос различного минерального состава (например, голдфилдит и теннантит + самородный Te), а вторая, монофазная (месторождения Прасоловское, Елшица и Озерновское), – в периодических флуктуациях содержаний Te за счет Sb и As в голдфилдите.

Тот факт, что в голдфилдитах с гетерофазной зональностью количество зон в соседних кристаллах одинаково, свидетельствует о том, что ее появление вызвано действием «внешних»

факторов, т.е. какими-либо периодическими изменениями в минералообразующей среде, приводящими к периодическому переходу Te из окисленного состояния (Te^{4+} в голдфилдите) в нейтральное (самородный Te) или восстановленное (Te^{2-} в теллуридах). Периодическая смена голдфилдита на парагенезис теннантит + самородный Te, наблюдаемая на месторождении Елшица, по-видимому, происходила согласно реакции:



Аналогично протекают реакции с образованием зональности голдфилдит – теннантит (тетраэдрит) + гессит. Причины периодических колебаний H_2S и O_2 были вызваны, скорее всего, процессами самоорганизации: когда растущий кристалл голдфилдита, захватывая Te, снижал концентрации H_2S и O_2 в растворе, система, восстанавливая равновесие, стремилась повысить активности H_2S и O_2 и кристаллизовался теннантит с самородным Te.

Количество зон в кристаллах монофазной осцилляторной зональностью является индивидуальным для каждого кристалла. Это свидетельствует о том, что такая зональность, т.е. колебания содержания Te, обусловлена изменениями скорости захвата теллура (и As или Sb) растущим кристаллом голдфилдита. Последняя, в свою очередь, определяется концентрацией этих компонентов в слое раствора, непосредственно контактирующем с растущими гранями кристалла (в реакционной зоне). Концентрация отдельного компонента в реакционной зоне зависит от соотношения скорости диффузии его в растворе и скоростей адсорбции и десорбции теллура твердой фазой:

$$\partial[\text{Te}]_{\text{sol}}/\partial t = k_{\text{des}}[\text{Te}]_{\text{cr}} - k_{\text{ad}}[\text{Te}]_{\text{sol}} + D(\partial[\text{Te}]_{\text{sol}}/\partial x),$$

где $[\text{Te}]_{\text{sol}}$ – концентрация теллура в реакционной зоне, $[\text{Te}]_{\text{cr}}$ – концентрация теллура в растущей грани кристалла, t – время, k_{des} – константа скорости десорбции теллура, k_{ad} – константа скорости его адсорбции. Между кристаллом голдфилдита и примыкающим слоем раствора в каждый момент времени существует определенное распределение теллура, выражающееся кинетическим коэффициентом распределения.

$$K_k = (\partial[\text{Te}]_{\text{cr}}/\partial t) : (\partial[\text{Te}]_{\text{sol}}/\partial t)$$

Следовательно, концентрация теллура в растущей грани является функцией скорости изменения его концентрации в реакционной зоне. В этом случае коэффициент распределения теллура между раствором и кристаллом в реакционной зоне не является независимым параметром, но определяется степенью заселения теллуrom возможных позиций решетки на растущей грани и концентрацией в прилежащем слое раствора. Если выразить скорость адсорбции теллура и мышьяка как количество атомов, присоединяемых к кристаллу в единицу времени (r_{Te} и r_{As}), то относительная скорость адсорбции теллура $f_{\text{Te}} = r_{\text{Te}}/(r_{\text{Te}} + r_{\text{As}})$. Обозначим концентрацию в растворе теллура X_{Te} , а мышьяка Y_{As} , их отношение $X_{\text{Te}}:Y_{\text{As}} = q$, а отношение скоростей $k_{\text{Te}}:k_{\text{As}} = k$. Тогда относительная скорость адсорбции теллура

$$f_{\text{Te}} = (qk):(1 + qk), \text{ откуда } q = f_{\text{Te}}/[k(1 - f_{\text{Te}})].$$

Величина q , следовательно, изменяется от 0 при $f_{\text{Te}} = 0$ до бесконечности при $f_{\text{Te}} = 1$ в том случае, если вариации k незначительны. Однако, по данным (Ortoleva et al., 1987), при достижении параметром X_{Te} некоторого критического значения $X_{\text{Te}}^{\text{max}}$ (точка А и тренд 1 на рис. 3а), параметр k быстро возрастает вместе с f (тренд 2 на рис. 3а). Далее X_{Te} уменьшается при относительно постоянном значении f (тренд 3 на рис. 3а) до некоторой величины В, после чего f резко снижается и начинается новый цикл. Таким образом, создаются условия ограничения роста q и появления максимума по $X_{\text{Te}}:Y_{\text{As}}$, как показано на Рис. 3а. С существованием максимума связан колебательный характер вариаций скорости адсорбции теллура, что отражается в периодическом изменении кинетического коэффициента распределения теллура и возникновении траектории типа предельного цикла на фазовой диаграмме параметров (Рис. 3б). Возникновение колебательного режима роста кристаллов голдфилдита возможно благодаря возникновению обратных связей между коэффициентами скоростей быстрых реакций в растворе (окисления-восстановления $\text{Te}^{4+} \Leftrightarrow \text{Te}^0$ и $\text{Cu}^{2+} \Leftrightarrow \text{Cu}^+$) и медленными сорбцией-десорбцией на грани кристалла.

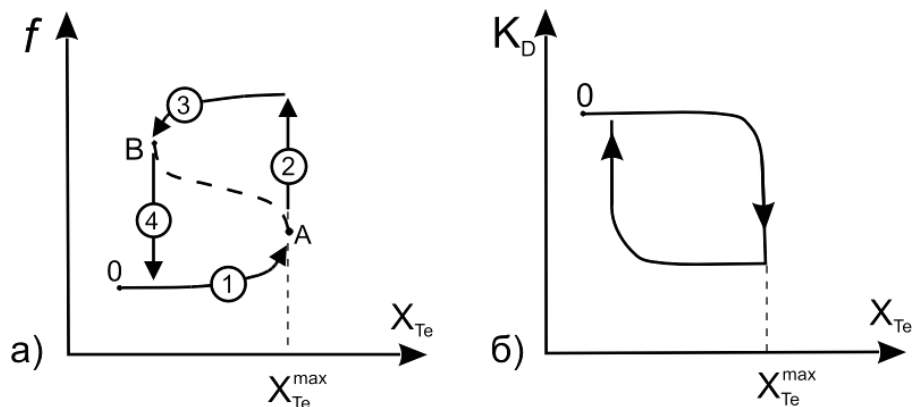


Рис. 3. Соотношения скоростей адсорбции и концентрации теллура в реакционной зоне роста кристалла голдфилдита. а – положение максимумов X на f - X диаграмме; б – траектория вариаций параметров типа предельного цикла в системе голдфилдит-раствор (обозначения в тексте).

В экспериментальных работах, описывающих синтез кристаллов с осцилляторной зональностью, например, (Reeder et al., 1990), отмечается, что осцилляторная зональность в кристаллах, растущих из раствора, образуется только тогда, когда раствор не перемешивают. Следовательно, наличие осцилляторной зональности в природных кристаллах может рассматриваться как индикатор спокойных условий минералообразования, которые достаточно редки в эпитегрмальных обстановках.

Таким образом, процессы самоорганизации могут контролировать формы нахождения полезных компонентов в рудах, например, периодический переход Te из окисленной формы (Te^{4+} в голдфилдите) в самородную или в восстановленную (Te^{2-} в теллуридах). Кроме того, они могут вызывать концентрирование полезных компонентов, например, периодическое осаждение теллуридов Ag , Au , Pb или Bi из раствора. Это определяет принципиальное значение процессов самоорганизации наряду с эволюцией физико-химических условий минералообразования как с генетической, так и с технологической точки зрения.

Работа выполнена при поддержке Музея Естественной Истории (программа CERCAMS), Гранта Президента РФ МК-4396.2006.5, проекта РФФИ № 04-05-64407 и Фонда содействия отечественной науке.

Список литературы

- Коваленкер В.А., Русинов В.Л. Голдфилдит: особенности химического состава, парагенезисы, условия образования // Минералогический журнал, 1986, т. 8, №2, с.57-70.
- Мозгова Н.Н., Цепин А.И. Блеклые руды. М., Наука, 1983.
- Петровский В.А., Мальцев А.С., Трошев С.А. Роль колебательной симметрии в процессах самоорганизации системы кристалл-среда. Сыктывкар: Геопринт, 23с.
- Плотинская О.Ю., Коваленкер В.А., Русинов В.Л., Селтманн Р. Осцилляторная зональность в голдфилдитах эпитегрмальных золоторудных месторождений // Докл. АН, 2005, т. 403, №2, с. 237-241.
- Nicolis G., Prigogin I. Self-organization in non-equilibrium systems: New York, Wiley, 1977, 498 p.
- Ortoleva P. Role of attachment kinetic feedback in the oscillatory zoning of crystals grown from melts //Earth Science Rev., 1990, vol. 29, Nr 1-4, p. 3-8.
- Ortoleva P., Merino E., Mooer C., Chadam J. Reaction-transport feedbacks and modeling approach// American Journal of Science, 1987, vol. 287, p. 979-1007.
- Plotinskaya O.Y., Rusinov V.L., Kovalenker V.A., Seltmann R. Oscillatory zoning in goldfieldites as a possible indicator of it's formation conditions// Geochemistry, Mineralogy and Petrology, 2005, vol.43, p.142-148
- Reeder R.J., Fagioli R.O., Meyers, W.J. Oscillatory zoning of Mn in solution-grown calcite crystals// Earth Science Review, 1990, vol. 29, p.39-46.
- Shore M., Fowler A.D. Oscillatory zoning in minerals: a common phenomenon// Can. Miner. 1996, vol. 34, p. 1111-1126
- Trudu A.G., Knittel U. Crystallography, mineral chemistry, and nomenclature of goldfieldite, the tellurian member of tetrahedrite solid-solution series// Can. Miner., 1998, vol. 36, p.1115-1137.