

ПРОБЛЕМА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ КАК ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИНДИКАТОРОВ: НАПРАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

**Таусон В.Л., Акимов В.В., Бабкин Д.Н., Липко С.В.,
Смагунов Н.В., Пархоменко И.Ю., Меньшиков В.И.**

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: vltauson@igc.irk.ru

Одна из первых публикаций Л.В.Таусона вызвала примечательную дискуссию по поводу форм нахождения редких элементов в минералах изверженных горных пород [Едваб, 1956; Таусон, 1956]. В ходе дискуссии прозвучала мысль о роли экспериментальных исследований, дающих «строгий количественный анализ баланса распределения элементов...» [Таусон, 1956]. И хотя имелось в виду, прежде всего, соотношение изоморфных и легкоподвижных форм элементов, сама проблема остается актуальной. В настоящее время в практику геохимических исследований широко внедряются современные высокочувствительные методы анализа минерального вещества, такие, как масс-спектрометрия и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрия вторичных ионов и др. Применяются методы высокой локальности (электронная и зондовая сканирующая микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и т.д.). Все это возвращает нас к постановке задачи на эксперимент, хотя и в несколько ином аспекте. Дело в том, что, несмотря на многократно возросшие аналитические возможности, индикаторные свойства микроэлементов (МЭ) все еще используются, в основном, на качественном уровне. И это уже нельзя оправдать стадией накопления данных, как было в 1956 г. Любой геохимический процесс происходит при определенных физико-химических параметрах температуры, давления, химических потенциалов вполне подвижных компонентов (ВПК) и т.д. Распределение МЭ между сосуществующими минералами должно соответствовать этим параметрам, если он действительно участвует в данном процессе. Если же его распределение не отвечает этим параметрам, то следует полагать, что МЭ появился в результате наложенного процесса, или даже какого-то случайного события, либо что имело место локальное «переуравновешивание» минеральной ассоциации, содержащей данный МЭ.

Микроэлементы обладают рядом особенностей, делающих их удобными геохимическими индикаторами. Они образуют сильно разбавленные растворы в минеральных матрицах и флюидных фазах, в твердых фазах их поведение должно быть близко к регулярной смеси. Например, для примесей Hg, Cd, Mn в паре сфалерит (ZnS) – галенит (PbS) экспериментально получены температурные зависимости констант распределения, которые можно использовать как геотермометры. Эти зависимости нетрудно получить независимым путем, исходя из данных по фазовым границам в краевых бинарных системах в приближении регулярных смесей [Урусов и др., 1997], поскольку при низких концентрациях примесные атомы почти не взаимодействуют друг с другом. Следовательно, концентрационную константу равновесия при распределении микрокомпонента i между фазами (') и (") можно представить простым выражением:

$$\ln K_p^i = \frac{A + BP}{T} + C + \ln \frac{\gamma_i'}{\gamma_i''}.$$

Здесь T и P – температура и давление, A , B и C – константы, γ – коэффициенты активности микрокомпонента, соотношение которых также постоянно в однопараметрической модели. При большом наборе МЭ можно получить переопределенную систему уравнений такого типа и решить ее в отношении T и P , а также ряда констант, не известных из опыта. Но конечно, основной труд по получению этих констант ложится на экспериментатора.

Другое обстоятельство, едва ли менее важное, состоит в том, что структурные примеси МЭ образуют в минеральных матрицах сильно недосыщенные твердые растворы, поэтому они менее восприимчивы к посткристаллизационным событиям, чем макрокомпоненты,

подверженные (в составе образуемых ими фаз) явлениям распада твердого раствора, ретроградным реакциям и низкотемпературному переуравновешиванию.

Вместе с тем на практике, при использовании МЭ, возникает ряд трудноразрешимых проблем [Акимов, Таусон, 2003]. Одна из них касается эффектов «улавливания» МЭ и двойственности коэффициентов распределения, приводящей к так называемому кажущемуся фазовому соответствию [Урусов и др., 1997]. Важным и до настоящего времени крайне редко учитываемым фактором накопления МЭ является поверхность. Обнаружение на гранях минеральных кристаллов наноразмерных фаз, концентрирующих МЭ [Таусон и др., 2008], усугубляет ситуацию и требует более внимательного отношения к проблеме разделения их форм, когда речь идет не о тривиальных заключениях на уровне привноса-выноса, а о выходе на параметры процессов и оценку принадлежности к ним МЭ. Поверхностные формы элементов не подчиняются строго законам распределения, в отличие от структурных форм, и потому способны совершенно исказить картину их поведения. Действительно, коэффициент распределения можно представить двумя слагаемыми: $D = f^V D^V + f^S D^S$, где D^V – объемный (отвечающий структурной форме элемента), D^S – поверхностный коэффициент распределения, f^V и f^S – соответственно, массовые доли вещества кристалла в объеме и в поверхностном слое, где находятся наноразмерные (в том числе неавтономные) фазы. При изучении распределения Au между минералами (пирит, магнетит) и гидротермальным раствором было показано, что $D_{Au}^V = 0.05 - 0.14$ (Py) и $0.3 - 1.0$ (Mt), тогда, как $D_{Au}^S = 170 - 310$ (Py) и $1930 - 4290$ (Mt) [Таусон и др., 2011; 2012]. Это приводит к увеличению валового коэффициента распределения Au примерно на порядок величины.

Выход из положения в плане поставленной выше задачи вроде бы очевиден: необходимо использовать локальные методы анализа, не затрагивающие поверхность, такие, как рентгеноспектральный микроанализ и электронная микроскопия с энергодисперсионным спектрометром, ИСП-МС с лазерной абляцией. Кстати говоря, последний из перечисленных методов, в принципе, позволяет также получать данные о распределении МЭ в поверхностном слое толщиной ~ 200 нм [Öhlander et al., 2007]. Но если при анализе экспериментальных фаз эти методы обычно хорошо выполняют свою функцию, то при анализе природных объектов высокая локальность оборачивается своей негативной стороной ввиду их неоднородности на разных размерных уровнях. Во всяком случае, набор статистически представительных данных в пространственном аспекте не кажется простым и требует специальных исследований.

Нами разрабатываются методы, комбинирующие прямые методы и статистический подход, основанный на характере распределения различных форм. Последний представлен различными версиями метода СВАДМ – статистических выборок аналитических данных для монокристаллов [Таусон и др., 2002]. Из прямых методов оригинальной является атомно-абсорбционная спектрометрия термовыхода элемента – ААСТВ, основанная на различиях в термических свойствах разных его форм. В эксперименте фиксируется термокривая выхода элемента, и определяются характеристики термопиков различных форм на этой кривой [Tauson et al., 2005].

Ниже рассматривается применение такого подхода к изучению распределения примесных элементов Au, Cd, Mn между минералами ассоциации пирит-пирротин-магнетит, полученной в гидротермальных экспериментах при 450°C и давлении 1 кбар. В этих опытах удалось получить представительный набор кристаллов и проанализировать примерно по 60 наиболее совершенных из них для каждого из сосуществующих минералов. Содержания Cd были подобраны таким образом, чтобы в опытах образовывались единичные кристаллы сульфида кадмия. Это позволяло, во-первых, с гарантией иметь в образцах собственную минеральную форму Cd для контроля результатов метода ААСТВ и, во-вторых, использовать экстраполяционную оценку предела вхождения Cd в пирротин, определенного ранее при 600 и 700°C . Особый интерес к Cd вызван возможностью применения к нему различных методов анализа форм нахождения элемента.

В табл. 1 сопоставляются данные по структурной форме Cd в минералах ассоциации. Римскими цифрами обозначены версии метода СВАДМ: I – традиционный вариант, когда анализируется выборка минимальных значений концентрации, составляющая 1/3 исходной выборки; II – рассматривается выборка значений концентрации для наиболее крупных кристаллов (средняя длина ребра около 1 мм); III – определяется средняя концентрация в каждой размерной фракции. По идее, полное отделение маскирующих форм и получение «истинных» содержаний структурной формы достигается при использовании варианта (III). Он предполагает построение зависимости среднего содержания равномерно распределенной примеси МЭ от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке и экстраполяцию полученной зависимости к нулевой \bar{S}_{y0} . Оценка содержания МЭ в условно бесконечном кристалле, которое отождествляется с содержанием структурной примеси, тем точнее, чем больше размерных фракций и шире интервал \bar{S}_{y0} . Каждая из версий имеет свои достоинства и недостатки. Насколько можно судить по данным табл.1, в пределах погрешностей результатов версии I и II практически идентичны и согласуются с прямыми методами (оценка по пределу вхождения также основана на данных ААСТВ). Данные версии III, по-видимому, занижены. Предполагаемая причина в том, что в этом методе используется топологическая поверхность, фактическая же величина удельной поверхности может быть гораздо больше за счет шероховатости. Однако смещение точек по оси \bar{S}_{oi} должно будет еще понизить результат. Вопрос в настоящее время нами исследуется методами оптической и атомно-силовой микроскопии. Возможно, шероховатость не является фактором постоянного действия, а меняется в зависимости от размера кристаллов. Не исключено также, что версия СВАДМ (III) требует для своего применения более широкого интервала размеров и большего числа точек на кривых, что сопряжено со значительными затратами времени и не всегда возможно в принципе.

В табл. 2 представлены коэффициенты межфазного распределения элементов. Валовые и структурные коэффициенты распределения заметно различаются в тех случаях, когда элементы являются несовместимыми в минералах данной пары (хотя бы в одном из них). В случае совместимости, выраженной в подавляющем преобладании изоморфизма (Mn в магнетите и пирротине), валовые коэффициенты не отличаются от структурных и могут использоваться для реконструкции условий минералообразования.

Таким образом, в настоящем сообщении представляются основы программы экспериментальных исследований по определению “истинных” K_p МЭ, что позволит корректно подойти к оценке условий рудообразования. Это особенно важно в тех многочисленных случаях, когда МЭ непосредственно являются объектами практического интереса (золото, платиноиды, РЗЭ и др.).

Таблица 1.

Сопоставление результатов определения структурной формы кадмия разными методами

№ опыта	Минерал	Содержание структурной примеси Cd, мас. % x 10 ³				
		С В А Д М			ААСТВ*	Экстрапол. предела вхождения
		I	II	III		
D15-4	Пирит	2.7 ± 0.8	-	0.2	1.3	-
	Пирротин	1.6 ± 0.3	-	-	2.4	2.8
	Магнетит	0.8 ± 0.3	-	-	0.7	-
D15-5	Пирит	4.3 ± 0.8	6.6 ± 3.5	3.1	5.0	-
	Пирротин	1.2 ± 0.2	1.3 ± 0.5	0.7	1.9	2.8
	Магнетит	0.7 ± 0.2	0.9 ± 0.5	0.3	1.2	-

Примечание: прочерк означает отсутствие определения элемента данным вариантом метода.

*Погрешность ± 30% отн. из-за частичного перекрытия пиков выхода.

Таблица 2.

Коэффициенты распределения Au, Cd и Mn между сосуществующими твердыми фазами – пиритом (py), пирротинном (po) и магнетитом (mt) при T=450°C и P=1 кбар (оп. D15-5, статистика по 60 кристаллам каждого минерала)

№ оп.	Au			Cd			Mn	
	$D^{гал}$	D_I^{cmp}	D_{III}^{cmp}	$D^{гал}$	D_I^{cmp}	D_{III}^{cmp}	$D^{гал}$	D_I^{cmp}
py/po	4.1	7.8	18	12	3.6	4.4	0.81	0.25
py/mt	2	5.3	73	2	6.1	10	0.05	0.016
mt/po	2.1	1.5	0.2	6	0.6	0.4	16.2	15.6

Примечания: при расчетах D концентрации выражались в мас.%; D_I^{cmp} - оценка по стандартной процедуре СВАДМ версии I, D_{III}^{cmp} - в версии III с использованием экстраполяции к $\bar{S}_{y0} = 0$.

Выражаем искреннюю признательность за выполнение кропотливой аналитической и технической работы сотрудникам Института геохимии СО РАН Т.М.Пастушковой, Е.В.Савенковой, Т.С.Краснощековой, О.Т.Сопиной, В.Г.Юрьевой. Исследования поддерживаются грантами РФФИ (12-05-00144 и 10-05-00473) и СО РАН (интеграционный проект ОНЗ-5.1).

Литература

- Акимов В.В., Таусон В.Л. Концентрирование микроэлементов блочными и микрозернистыми кристаллами минералов: экспериментальные наблюдения// Геохимия, 2003, № 11, с.1201-1210.
- Едваб Ж. По поводу статьи Л.В.Таусона «О формах нахождения некоторых редких элементов в изверженных породах»// Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 5, с. 109-110.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Липко С.В., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И. Лустенберг Э.Е. Неавтономная нанофаза на поверхности гидротермального пирита и ее геохимическое значение// Доклады АН, 2008, т. 423, № 6, с.801-806.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Краснощекова Т.С., Лустенберг Э.Е., Белозерова О.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал-гидротермальный раствор». I. Аккумуляция золота пиритом// Геохимия, 2011, № 6, с. 595-604.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Акимов В.В., Краснощекова Т.С., Липко С.В., Белозерова О.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал-гидротермальный раствор». II. Золото в магнетите// Геохимия, 2012, № 3, с. 251-270.
- Таусон В.Л., Бессарабова О.И., Кравцова Р.Г., Пастушкова Т.М., Смагунов Н.В. О разделении форм нахождения золота в пиритах путем исследования статистических выборок аналитических данных// Геология и геофизика, 2002, т. 43, № 1, с.57-67.
- Таусон Л.В. Ответ на замечания Ж.Едваба// Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 5, с. 110-111.
- Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М., ГЕОС, 1997. 500 с.
- Öhlander B., Müller B., Axelsson M., Alakangas L. An attempt to use LA-ICP-MS to quantify enrichment of trace elements on pyrite surfaces in oxidizing mine tailings// J. Geochem. Explor., 2007, v. 92, p. 1-12.
- Tauson V.L., Parkhomenko I.Yu., Babkin D.N., Men'shikov V.I., Lustenberg E.E. Cadmium and mercury uptake by galena crystals under hydrothermal growth: A spectroscopic and element thermo-release atomic absorption study// Eur. J. Mineral., 2005, v.17, № 4, p.599-610.