ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА
Journal of Mining Institute
Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья *Геология*

Аккумуляция примесных элементов при гидротермальной кристаллизации пирита: селективность поверхностных фаз

С.В.Липко✉, А.В.Николаев, Д.Н.Бабкин, В.Л.Таусон
Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия

Как цитировать эту статью: Липко С.В., Николаев А.В., Бабкин Д.Н., Таусон В.Л. Аккумуляция примесных элементов при гидротермальной кристаллизации пирита: селективность поверхностных фаз // Записки Горного института. 2026. Т. 277. С. 146-156. EDN HPSVWO

Аннотация
Ограниченность данных о поведении примесных элементов при формировании рудных минералов в гидротермальных системах снижает их потенциал как индикаторов физико-химических условий рудообразования. Одним из наиболее распространенных сульфидов, способных концентрировать благородные металлы и другие ценные компоненты, является пирит. Изучено распределение ряда типоморфных элементов-примесей пирита при его кристаллизации в гидротермальных условиях при температуре 450 °С и давлении 1 кбар. Методами рентгеноспектрального микроанализа, сканирующей электронной микроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией получены данные по формам нахождения, соотношениям содержаний и корреляционным связям примесных элементов в объеме и в поверхностном слое кристаллов пирита. Впервые определен параметр *S* селективности поверхностных фаз в отношении основных (Co, Cu, Ni) и малых примесей (благородные металлы, As, Zn, Mn), который в среднем составил 1,9 (Co), 2,1 (Cu), 1,3 (Ni), 4,2 (Pd), 18,5 (Au), 6 (As), 10,2 (Zn), 9,1 (Mn). Корреляционные связи между элементами существенно различны для поверхности и объема, что объясняется влиянием селективности поверхностных фаз. Двойственный характер корреляции Au и As позволяет рассматривать их связь как поверхностное явление. Палладий, критически важный металл, широко применяемый в химическом катализе и других областях технологии, обнаруживает необычное поведение в пирите, концентрируясь в основном в поверхности, что предполагает возможность попутного извлечения из пиритовых руд на золото-извлекательных предприятиях. Наблюдавшиеся корреляции рассмотрены с позиций вхождения примесных элементов в объемную структуру пирита и в составы эволюционирующих в процессе роста кристалла поверхностных фазоподобных образований (неавтономных фаз), обогащающихся несовместимыми элементами.

Ключевые слова
гидротермальный синтез; пирит; элементы-примеси; распределение; поверхность; селективность; ЛА-ИСП-МС

Финансирование
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-27-00140, https://rscf.ru/project/24-27-00140/.

Поступила: 16.06.2025 ***Принята: 09.12.2025*** ***Онлайн: 16.02.2026*** ***Опубликована: 27.02.2026***

Введение

Обнаружение на минеральных поверхностях фазоподобных образований – неавтономных фаз (НФ), способных поглощать избыточные по отношению к объему кристалла концентрации примесных элементов [1, 2], ставит перед геохимиками ряд новых проблем. С одной стороны, это создает дополнительные трудности в интерпретации результатов, особенно в мультисистемах, где могут появляться микро- и нанофазы, трудно диагностируемые и имеющие различное происхождение. С другой стороны, такой механизм поглощения микроэлементов (МЭ) важен для понимания первичного концентрирования на образующихся из гидротермальных растворов кристаллах ценных примесей, включая благородные металлы, редкоземельные элементы и другие редкие элементы [1]. Подобный эффект аккумуляции МЭ существует и для внутрикристаллических поверхностей пирита, представленных дислокационными границами того или иного вида [3-5].

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Интерес к пириту в данном аспекте неслучаен – это один из наиболее распространенных сульфидов, образующийся в различных геохимических обстановках, в частности в рудных месторождениях различного типа, генезиса и специализации [6-8]. И хотя в современной литературе представлено большое количество анализов химического состава пирита различными методами [9-11], характеристики распределения элементов в гидротермальных системах с пиритом мало изучены и не позволяют корректно использовать типоморфные возможности этого минерала. Например, такой критически важный металл как кобальт, входящий в состав литий-ионных батарей, является обычным компонентом пирита вулканогенных сульфидных месторождений, но условия и причины обогащения им пирита остаются неясными [12]. Не выглядят достаточно обоснованными возможности такого геохимического инструмента решения проблем рудогенеза, как Co/Ni отношение в пирите [13]. Следует также учитывать, что пирит является основной минеральной матрицей для Au на многих золоторудных месторождениях, и технологические схемы его извлечения существенно зависят от фазового и химического состояния в сульфидных рудах [14-16]. В настоящее время считается, что так называемое невидимое Au в упорных рудах присутствует в основном в виде наночастиц (НЧ) и в структурно-связанной форме, причем извлечение НЧ из пирита может проводиться без разрушения его структуры [17]. Это относится и к поверхностно-связанной форме Au, находящегося в составе НФ.

Цель настоящей работы – изучить распределение ряда типоморфных элементов-примесей пирита при его кристаллизации в гидротермальных условиях. Впервые будут представлены данные как по «объемным», так и поверхностным содержаниям примесных элементов, а также рассмотрены корреляционные связи между ними.

Методы эксперимента и анализа

Схема термоградиентного гидротермального синтеза, сопряженного с пробоотбором флюида, представлена и детально рассмотрена в работе [1]. Параметры эксперимента: температура в зоне роста 450 °С, перепад по внешней стенке автоклава 15 °С, продолжительность 25-30 сут, из которых первые 4 сут поддерживали изотермический режим с целью гомогенизации системы. Давление 100 МПа (1 кбар) задавали коэффициентом заполнения внутреннего рабочего сосуда (пассированного титанового вкладыша, сплав ВТ-8, объем ~50 см^3). Вкладыши помещали в автоклавы из нержавеющей стали с винтовым затвором конструкции СКТБ Института кристаллографии АН СССР. Внутренний пробоотбор осуществляли с помощью ловушки – закрепленного в верхней части вкладыша титанового цилиндра. Минерализаторами служили растворы на основе хлорида аммония (реагент марки х.ч.). В шихте варьировали атомное отношение S/Fe (1,9-2,5) и добавки примесных элементов, вводимые в форме сульфидов (ZnS и MnS), оксидов (NiO, CoO и CuO) и простых веществ (As, Se, Au, Pd, Pt). Квалификация используемых реактивов: Fe, S, Se – ос.ч.; ZnS – х.ч.; MnS, As – ч.; CuO – ч.д.а.; NiO и CoO – ч.; Au 99,99; Pt, Pd 99,95. По данным оптического спектрального анализа в реактивах марки ч. в повышенных концентрациях (до 0,01 мас.%) присутствовали элементы, которые входили в шихту в составе отдельных компонентов. Среди посторонних примесей основным является Pb, который не был обнаружен в твердых продуктах синтеза. Опыты завершали закалкой автоклавов в холодной проточной воде со скоростью ~5 град/с. В настоящей работе представлены результаты 10 удачных экспериментов, в которых не наблюдалась разгерметизация вкладыша, образовалось достаточное для изучения количество кристаллов пирита и захвачен представительный объем флюида.

Анализ флюидов, захваченных в ловушки, выполнен на атомно-абсорбционных спектрометрах Perkin-Elmer Model 403, 503 и Analyst 800 (США) в ИГХ СО РАН. Точность определения элементов Fe и Mn ±2; Co, Ni, Cu, Zn ±5; As, Au, Pt, Pd ±10 отн.%; пределы обнаружения элементов с низкой концентрацией (благородные металлы) 0,3; 5 и 50 мкг/л для Au, Pd и Pt соответственно; палладий и платину определяли методом экстракции тристирилфосфином [1].

Кристаллические продукты опытов анализировали методами рентгенодифракционного анализа (РДА) порошковых образцов, рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), сканирующей электронной микроскопии с энерго-дисперсионной спектрометрией (СЭМ-ЭДС), лазерной абляции с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрией (ЛА-ИСП-МС).

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Фазовый состав продуктов, особенности реальной структуры кристаллов пирита определяли в ИГХ СО РАН с использованием дифрактометра D8 ADVANCE Bruker (Германия), оснащенного сцинтилляционным детектором и зеркалом Göbel, при пошаговом режиме съемки в диапазоне дифракционных углов 2θ от 8 до 70 град, используя CuKα источник излучения. Эксперименты выполнены при комнатной температуре при следующих условиях: 40 кВ, 40 мА, время экспозиции 2 с, размер шага 0,02° 2θ. Обработка полученных данных проведена с использованием пакета программных средств DIFFRAC^{plus}. Образцы были идентифицированы с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2 (ICDD, 2007) и индицированы с применением программного обеспечения EVA (Bruker, 2007). Погрешность определения параметра элементарной ячейки – в пятом знаке (нм), размера кристаллитов в пирите (областей когерентного рассеяния, ОКР) – ±2 нм.

РСМА применяли для количественного определения основных элементов в объеме кристаллов на образцах, запрессованных в эпоксидную шашку. Анализ выполнен в ИГХ СО РАН на микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd., Япония). Количественный анализ элементного состава проведен с помощью волновых дисперсионных спектрометров при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА и диаметре зонда 1 мкм. Расчет поправочных факторов на матричные эффекты и содержаний определяемых элементов выполнен ZAF-методом по программе количественного анализа программного обеспечения микроанализатора. В качестве эталонных образцов сравнения использовали хорошо охарактеризованные материалы: минералы известного состава – сфалерит (ZnS), пирит (FeS_2), халькопирит ($CuFeS_2$), арсенопирит (FeAsS), сертифицированные как стандартные образцы предприятия (СОП) в ИГМ СО РАН (Новосибирск), чистые металлы – Mn, Pd, Pt и Au, элементный Se и сплав FeNiCo – в СОП ИГХ СО РАН и АО «Иргиредмет» (Иркутск). Предел обнаружения (ПО) элементов составляет 0,1 мас.%. Наложения аналитических линий определяемых элементов учтены в расчетах концентраций с помощью коэффициентов наложения.

Распределение элементов в поверхностном слое синтезированных кристаллов пирита изучали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN TIMA 3 X LMH FEG (Чехия) с энергодисперсионными спектрометрами EDAX Element Pulse Tor 30 (США) в АО «Иргиредмет». Образцы кристаллов пирита были приклеены на углеродный скотч к специальному столику для образцов. Для расчета содержаний элементов использовано программное обеспечение TIMA. Спектральное разрешение ЭДС-детекторов 129 эВ на линии MnKα. Диапазон регистрируемых элементов от Be до Am. Фотографии поверхности накапливались с двух детекторов, вторичных электронов (SE) и обратнорассеянных электронов (BSE) для понимания топографического и композиционного контраста соответственно. Ускоряющее напряжение пучка электронов при ЭДС-анализе и накоплении изображений – 25 кВ.

Основная цель состояла в выделении участков на поверхности кристаллов, пригодных для локальных исследований методом ЛА-ИСП-МС. Попутно была получена информация по присутствующим на поверхности микрофазам примесных компонентов. Предел обнаружения определяемых элементов при этих измерениях находился на уровне 0,5 мас.%.

Анализ методом ЛА-ИСП-МС выполнен в Лимнологическом институте СО РАН на приборе Agilent 7500ce с платформой лазерной абляции New Wave Research UP-213 (США). Метод применяли в двух вариантах. В первом анализировали кристаллы, помещенные в эпоксидную шашку и отполированные. Результаты относили к объемному содержанию элемента. Во втором варианте анализировали естественные грани кристаллов для определения содержания элементов в поверхностных слоях. Параметры съемки: мощность плазмы 1400 Вт, скорость потока несущего газа 1,16 л/мин, мощность лазера 90 %, лазерный пучок проецировался на неподвижную точку, диаметр проекции пучка 55 мкм, время сканирования 17 с. Глубина кратера определена методами оптической и электронной микроскопии [2] и составила 20±3 мкм.

Анализировали следующие изотопы элементов: ^{55}Mn, ^{59}Co, ^{60}Ni, ^{63}Cu, ^{64}Zn, ^{75}As, ^{77}Se, ^{106}Pd, ^{194}Pt, ^{197}Au. Калибровка и обработка данных точечного ЛА-ИСП-МС анализа осуществлялись с использованием стандартного образца NIST 612 и собственного референтного сульфидного материала [2], а для расчета концентраций основных металлических примесей (Co, Ni, Cu) был использован пирит одного из опытов, проанализированный РСМА и показавший наиболее равномерное

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

распределение элементов и их наилучшую сумму. Анализ выполнен в 20 точках каждого образца, в 3-4 зернах. Рассчитанные пределы обнаружения составили, мкг/г: Mn – 6,1, Co – 0,5, Ni – 0,8, Cu – 0,6, Zn – 1,0, As – 2,1, Se – 28,2, Pd – 0,1, Pt – 0,9, Au – 0,5.

Обработку аналитических данных проводили в рамках подхода, который заключается в формировании критериально обоснованных статистических выборок (КОСВ), соответствующих определенной форме нахождения элемента. В статье [18] на базе экспериментальных и аналитических исследований было принято, что структурная форма микроэлемента и его поверхностная форма (включая НФ) находятся в отношениях взаимной маскировки. При анализе набора данных на поверхностные формы логично наложить те же условия по дисперсии содержания МЭ, что и для структурной примеси. Это позволит отсечь формы, отвечающие автономным фазовым примесям и случайным загрязнениям поверхности. Но ввиду того, что точность анализа ЛА-ИСП-МС обычно находится на уровне ±30 % [1], предел отклонения от среднего для выборки, относящейся к данной форме, следует повысить до 50 % (20 % за счет естественной неоднородности плюс 30 % – аналитическая погрешность). К сожалению, в настоящей работе не удалось применить технологию статистических выборок аналитических данных для монокристаллов (СВАДМ) при разделении поверхностной и объемной составляющих содержания примеси [1, 18] из-за недостаточного количества идиоморфных кристаллов в опытах. Коэффициенты корреляции *r* между элементами в объеме кристалла и в поверхностном слое рассчитаны в Python 3.9.7. с применением библиотеки Pandas (https://pandas.pydata.org/). Достоверность корреляции оценивали с помощью критерия Пирсона.

Результаты эксперимента

Кристаллы пирита размером до 2 мм получены в различных ассоциациях с энаргитом, сфалеритом, ковеллином (табл.1, рис.1). Пирит имеет характерные для него габитусные формы, преимущественно {100}, обычно усложненные {111}, реже {110} и {hk0}, но в основном кристаллы субгедральные с фрагментарной огранкой.

Таблица 1

Гидротермальный синтез пирита с примесями при 450 °С и давлении 1 кбар

Номер опыта	Состав исходной шихты, мас.%*												Состав раствора, мас.%	Синтезирование фазы**
	Основные компоненты		Примесные компоненты											
	$(S/Fe)_{ат}$	Fe + S	ZnS	MnS	NiO	CoO	CuO	As	Se	Au	Pt	Pd		
1	1,9	70	10	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	–	1,12	1,12	1,11	9 NH_4Cl + 1 Na_2S	Py + Sph + En
2	2,3	80	10	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67	–	0,55	0,55	0,55	10 NH_4Cl	Py + En + Sph
3	2,3	85,8	1,67	1,67	3,34	3,34	1,67	0,83	–	0,56	0,56	0,56	10 NH_4Cl	Py + En
4	2,3	80	10	1,67	1,67	1,67	1,67	–	1,67	0,55	0,55	0,55	10 NH_4Cl	Py + Cv + Sph
5	2,3	78,3	1,67	3,33	5	5	3,33	1,67	–	0,56	0,56	0,56	10 NH_4Cl	Py + En
6	1,9	85,8	1,67	1,67	3,34	3,34	1,67	0,83	–	0,56	0,56	0,56	9 NH_4Cl + 1 Na_2S	Py + Sph + En
7	1,9	78,3	1,67	3,33	5	5	3,33	1,67	–	0,56	0,56	0,56	9 NH_4Cl + 1 Na_2S	Py + En
8	2,3	85,8	1,67	1,67	3,34	3,34	1,67	–	0,83	0,56	0,56	0,56	10 NH_4Cl	Py
9	2,5	70	10	3,33	3,33	3,33	3,33	–	3,33	1,12	1,12	1,12	10 NH_4Cl	Py + Cv + Sph
10	2,3	78,3	1,67	3,34	5	5	3,34	–	1,67	0,56	0,56	0,56	10 NH_4Cl	Py

*Навеска шихты 6 г. ** Py – пирит, Sph – сфалерит, En – энаргит, Cu_3AsS_4, Cv – Fe, Se-содержащий ковеллин.

Согласно РДА, кристаллы пирита имеют несколько повышенный параметр элементарной ячейки (0,5422-0,5427 нм) по сравнению со стандартным значением для чистого пирита (0,5418 нм), размеры кристаллитов указывают на относительно совершенную субмикроскопическую структуру – размеры ОКР составляют 92-156 нм. В кристаллах на уровне чувствительности РДА (1 мас.%) не были обнаружены другие, отличные от пирита кристаллические фазы.

Изучение поверхности пирита и сопутствующих ему фаз методами СЭМ-ЭДС и РСМА показало, что сфалерит присутствует в виде поликристаллических агрегатов, что сильно затрудняет его анализ. Согласно количественному РСМА, энаргит характеризуется небольшим дефицитом меди (рассчитанная формула $Cu_{2,95}AsS_4$, опыт 2, табл.1). Он содержит довольно большую по сравнению

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© С.В.Липко, А.В.Николаев, Д.Н.Бабкин, В.Л.Таусон, 2026



Рис.1. Синтезированные кристаллы пирита и ассоциирующих с ним минералов:
а – ковелин; *б* – сфалерит; *в* – пирит; *г* – энаргит

с пиритом примесь Au (400 мкг/г). Ковеллин является Fe, Se-содержащим, в нем также присутствует Au (780-980 мкг/г). Его химические формулы по данным анализа кристаллов из опытов 4 и 9 (табл.1) указывают на небольшой избыток анионов: $(Cu_{0,9}Fe_{0,17})_{1,07}(SSe_{0,12})_{1,12}$ и $(Cu_{0,93}Fe_{0,18})_{1,11}(SSe_{0,21})_{1,21}$ соответственно.

На рис.2 на чистой поверхности, выбранной для ЛА-ИСП-МС анализа, вблизи лазерного кратера анализ в точках S10 и S11 показывает состав поверхности, близкий к пириту, но с небольшим дефицитом серы: $FeS_{1,87}$ и $FeS_{1,74}$ соответственно.

Мелкие фазы и их скопления на поверхности (S12, S13) близки по стехиометрии к сфалериту (Zn, Fe, Mn, Cu)S. Они характеризуются содержаниями Cu на уровне 1,5-2 ат.% и необычно высоким содержанием Mn – 7,5-11 ат.%. Отдельные более крупные частицы содержат As и Cu (около 1 и 2 ат.% соответственно, S14); других элементов-примесей при СЭМ-ЭДС анализе не обнаружено. Полученные данные по микрочастицам на поверхности являются сугубо оценочными, их сопоставление с результатами для плоской поверхности на чистых участках грани кристалла показывает, что захват матрицы пирита при анализе минимален (судя по содержаниям Fe и S).

Результаты определения pH и содержания элементов в захваченных ловушками флюидах представлены в табл.2.

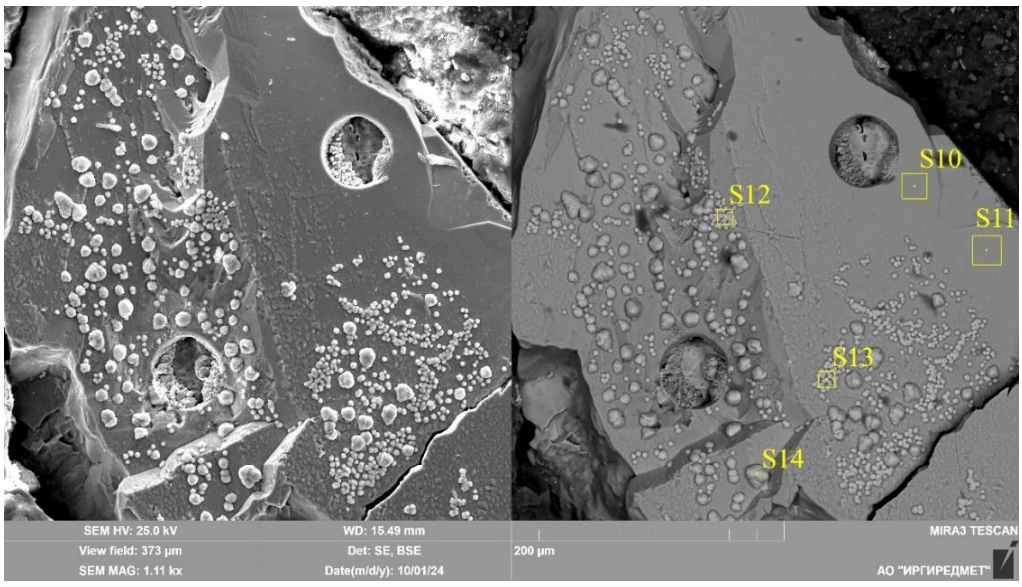


Рис.2. Поверхность грани кристалла пирита в отраженных (SE) и обратнорассеянных электронах (BSE). Видны два кратера ЛА-ИСП-МС анализа, показаны точки анализа СЭМ-ЭДС

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Таблица 2

Содержания элементов во флюидах по данным атомно-абсорбционной спектрометрии растворов из ловушек

Номер опыта	Содержания элементов, мкг/г										pH раствора в ловушке
	Fe	Co	Ni	Mn	Cu	Zn	As	Au	Pt	Pd	
1	56	0,47	0,08	720	39	770	300	1,2	0,11	0,03	7,4
2	92	2,8	0,48	165	14	1850	235	0,74	0,19	0,06	2,2
3	330	1,6	0,42	270	65	600	26	0,75	0,12	0,01	5,2
4	43	0,26	0,1	22	84	2650	–	1,6	0,09	0,02	1,6
5	70	2,8	0,16	280	28	575	40	0,53	0,25	0,02	2,6
6	90	2,7	0,58	195	62	650	18	1,9	0,22	0,02	7,0
7	95	4,5	0,66	400	48	250	16	0,59	0,26	0,04	6,8
8	140	4,1	1,0	115	100	525	–	1,6	0,29	0,02	6,2
9	69	2,1	1,1	210	71	3200	–	0,83	0,18	0,02	1,7
10	230	14,8	2,6	65	215	1320	–	1,1	0,25	0,02	5,8

Из изучаемых в настоящей работе элементов-примесей в пирите во флюиде не определяли только селен из-за отсутствия соответствующей аттестованной методики. Содержания платиноидов (Pt, Pd) превышают ПО минимум в два раза. В табл.3 представлены данные ЛА-ИСП-МС анализа элементов-примесей в объеме и в поверхностном слое кристаллов пирита мощностью ~ 20 мкм, полученные путем процедуры КОСВ.

Таблица 3

Химические составы объема (vol) и поверхностного слоя (sur) кристаллов пирита и параметр селективности $S = C^{sur}/C^{vol}$ по данным ЛА-ИСП-МС

Номер образца	Основные примеси, мас.%				Микропримеси, мкг/г					
	Co	Ni	Cu	Se	Mn	Zn	As	Pd	Pt	Au
1vol	0,32±0,04	0,032±0,006	0,24±0,04	–	3±3	1,4±0,2	55±4	0,14±0,03	0,2±0,1	1,5±0,9
1sur	1,01±0,09	0,046±0,004	1,3±0,1	–	50±10	70±30	220±60	0,58±0,09	н/о	12±4
S	**3,2**	**1,4**	**5,4**	**–**	**16,7**	**50**	**4**	**4,1**	**н/д**	**8**
2vol	0,29±0,03	0,04±0,005	0,41±0,05	–	н/о	2,1±0,4	8±3	0,1±0,03	н/о	1,8±0,4
2sur	0,6±0,1	0,03±0,01	0,79±0,02	–	15±10	10±4	25±10	0,34±0,08	н/о	6±3
S	**2,1**	**0,8**	**1,9**	**–**	**н/д**	**4,8**	**3,1**	**3,4**	**н/д**	**3,3**
3vol	0,41±0,09	0,041±0,008	1,03±0,03	–	н/о	1,8±0,6	25±4	0,27±0,05	н/о	2±1
3sur	0,7±0,2	0,03±0,01	4,1±0,9	–	8±4	26±7	50±30	3,4±0,9	н/о	18±6
S	**1,7**	**0,7**	**4**	**–**	**н/д**	**14,4**	**2**	**12,6**	**н/д**	**9**
4vol	0,2±0,03	0,035±0,005	0,46±0,06	0,88±0,05	4±2	1,7±0,4	–	36±6	н/о	1±0,5
4sur	0,18±0,03	0,012±0,002	0,5±0,1	0,91±0,07	13±10	5,4±0,5	–	200±40	н/о	90±10
S	**0,9**	**0,3**	**1,1**	**1**	**3,2**	**3,2**	**–**	**5,6**	**н/д**	**90**
5vol	0,55±0,08	0,037±0,006	1,05±0,07	–	0,6±0,3	1,9±0,3	19±1	3,4±0,9	2±2	3±2
5sur	0,6±0,3	0,03±0,01	1,4±0,2	–	14±3	32±6	250±60	4±1	0,4±0,1	31±8
S	**1,1**	**0,8**	**1,3**	**–**	**23,3**	**16,8**	**13,2**	**1,2**	**0,2**	**10,3**
6vol	0,28±0,06	0,04±0,008	0,8±0,1	–	н/о	1,8±0,2	22±1	70±20	н/о	н/о
6sur	0,54±0,04	0,12±0,01	1,3±0,1	–	4±1	4±2	31±7	310±30	н/о	1,2±0,7
S	**1,9**	**3**	**1,6**	**–**	**н/д**	**2,2**	**1,4**	**4,4**	**н/д**	**н/д**
7vol	0,23±0,04	0,025±0,004	0,51±0,05	–	1,3±0,2	2,1±0,2	19,0±0,8	170±50	0,4±0,1	н/о
7sur	0,5±0,04	0,055±0,005	0,8±0,1	–	6±5	5±1	18±2	670±90	н/о	2±1
S	**2,2**	**2,2**	**1,6**	**–**	**4,6**	**2,4**	**0,9**	**3,9**	**н/д**	**н/д**
8vol	0,18±0,07	0,014±0,003	0,9±0,2	0,038±0,003	1,5±0,2	2,3±0,3	–	24±4	н/о	н/о
8sur	0,5±0,2	0,023±0,005	1,6±0,1	0,026±0,002	5±1	5,4±0,6	–	90±20	0,3±0,1	0,8±0,1
S	**2,8**	**1,6**	**1,8**	**0,7**	**3,3**	**2,3**	**–**	**3,8**	**н/д**	**н/д**
9vol	0,23±0,09	0,013±0,002	0,41±0,07	1,7±0,1	3±1	2±1	–	0,14±0,05	н/о	2±1
9sur	0,26±0,05	0,012±0,003	0,51±0,06	1,1±0,1	10±6	6±1	–	0,2±0,2	0,6±0,3	13±6
S	**1,1**	**0,9**	**1,2**	**0,6**	**3,3**	**3**	**–**	**1,4**	**н/д**	**6,5**
10vol	0,45±0,09	0,018±0,005	1,42±0,09	0,19±0,02	2,2±0,2	1,5±0,2	–	8±2	0,4±0,1	3±3
10sur	0,8±0,2	0,022±0,007	1,5±0,2	0,12±0,02	н/о	4,2±0,7	–	13±3	4±3	7±2
S	**1,8**	**1,2**	**1,1**	**0,6**	**н/д**	**2,8**	**–**	**1,6**	**10**	**2,3**

Примечание. Прочерк – отсутствие добавки элемента в систему; н/о – не обнаружено (ниже ПО или лишь небольшое число точек выше ПО); н/д – нет данных.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

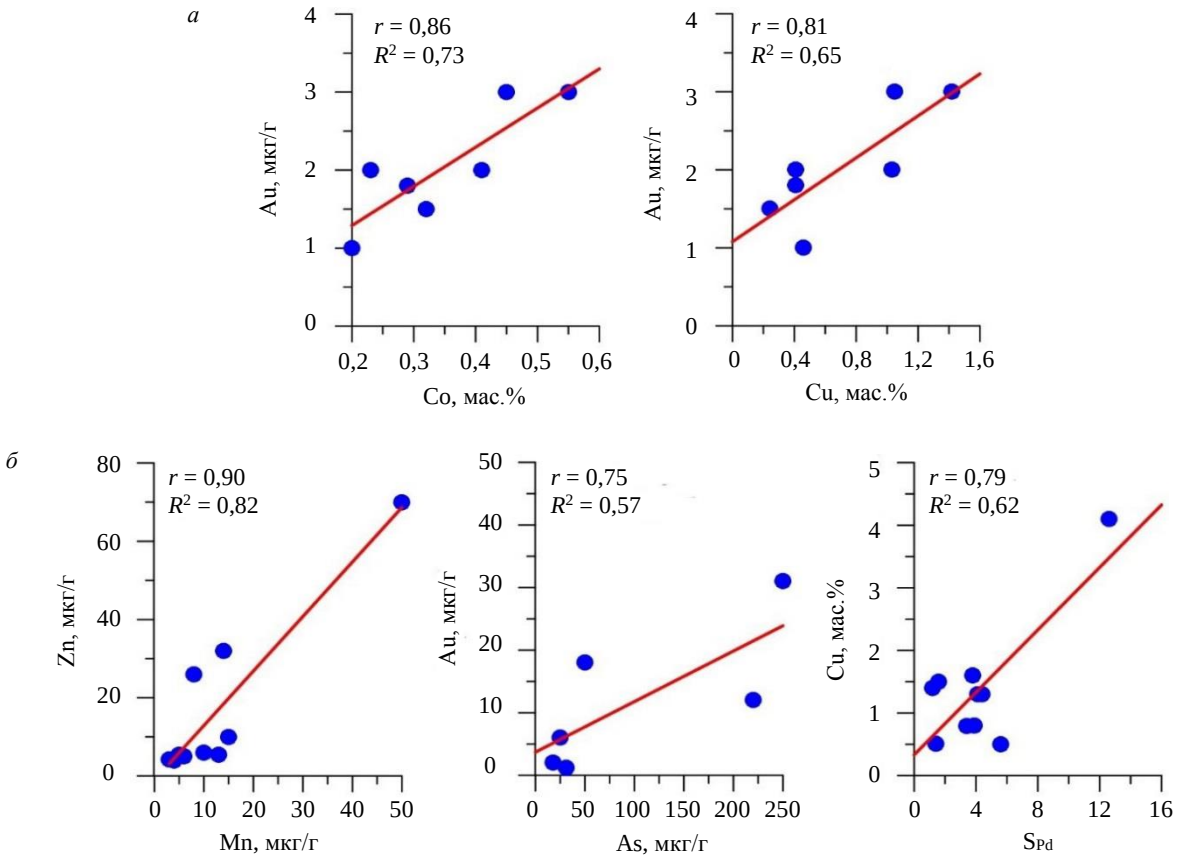


Рис.3. Корреляции элементов-примесей в объеме (*а*) и поверхности (*б*) синтезированных кристаллов пирита. Значения критерия *P* составляют 0,014 (Au-Co), 0,028 (Au-Cu), 0,001 (Zn-Mn), 0,084 (Au-As), 0,0065 (Cu-S_{Pd}). Корреляции статистически значимы, поскольку $P < 0,1$, уровень значимости при доверительной вероятности 0,9

Приведен также параметр селективности *S* поверхностной НФ, выраженный простым отношением концентраций элемента в поверхности и объеме [2]. Погрешность дается для $\alpha = 0,9$. Содержания Pt в большинстве случаев ниже ПО, и какие-либо суждения о ее поведении делать затруднительно. Полученные значения *S* являются минимальными, поскольку, как показали измерения, глубина кратера в среднем составляет 20 мкм, т.е. значительно превышает толщину слоя НФ на пирите (~500 нм). Несмотря на это, ЛА-ИСП-МС обнаруживает хорошее согласие с другими (независимыми) методами [2]. Причина в том, что для несовместимых МЭ сверхобогащение связано только с первым слоем толщиной 1-1,5 мкм, более глубокие слои практически не отличаются по составу от объема. В настоящей работе авторов интересуют не столько абсолютные величины обогащения поверхности пирита примесями, сколько взаимоотношения этих примесей в объеме и в поверхностном слое кристаллов. Наиболее статистически достоверные корреляционные связи между элементами проиллюстрированы на рис.3. Остальные корреляции (табл.4) обсуждаются на уровне тенденции, их достоверность не может быть подтверждена статистически из-за недостаточного объема выборок.

Обсуждение результатов

***Содержания и корреляции элементов в объеме* (*табл.3, vol, табл.4, рис.3, а*).** При обсуждении полученных результатов будем учитывать установленный ранее факт присутствия в поверхностном слое кристаллов пирита неавтономной фазы [19]. Обнаруженный при СЭМ-ЭДС анализе дефицит серы может быть связан с этим обстоятельством – «захватом» в анализ поверхностной НФ пирротиновой стехиометрии, имеющей толщину слоя ~ 300-500 нм, согласно данным атомно-силовой микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной и Оже-электронной спектроскопии [19]. Из-за ограниченности экспериментальных данных интерпретация результатов проводилась в рамках описательной статистики – первичного анализа данных и их визуализации.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Таблица 4

Выборочные корреляции с неподтвержденной статистической достоверностью

Элементы или параметры*	Принадлежность к объему *v*, поверхности *s*, флюиду *f*	Коэффициент корреляции *r*	Элементы или параметры*	Принадлежность к объему *v*, поверхности *s*, флюиду *f*	Коэффициент корреляции *r*
Au-As	*v-v*	–0,46	Zn-As	*s-s*	0,8
Co-Ni	*v-v*	0,33	Mn-As	*s-s*	0,65
Co-Ni	*f-f*	0,93	Zn-Se	*s-s*	0,68
Zn-Mn	*v-v*	–0,49	Mn-Se	*s-s*	0,85
Pd-pH	*v-f*	0,4	Pd-S_{Au}	*v-s/v*	0,96
Au-Co	*s-s*	–0,49	Pd-S_{Au}	*s-s/v*	0,99
Au-Cu	*s-s*	–0,18	As-S_{Au}	*s-s/v*	0,66
Pd-Ni	*s-s*	0,48	S_{As}-S_{Au}	*s/v-s/v*	0,54
Ni-pH	*s-f*	0,59	S_{Pd}-S_{Cu}	*s/v-s/v*	0,52

*Селективность *S* выражается как отношение содержаний в поверхностном слое *s* и в объеме кристалла *v*.

Золото демонстрирует согласие с известным из литературы пределом его вхождения в гидротермальный пирит – 3±1 мкг/г [20]. Данные о сильном влиянии на эту величину As [21-23] для объемных содержаний в условиях наших экспериментов не подтверждаются: Au и As обнаруживают отрицательную корреляцию (r = –0,46, табл.4). Рассогласование Au и As отмечается для условий быстрой кристаллизации пирита [24], отсутствие связи с As отмечается для «невидимой» формы Au при высоких его содержаниях [22]. Вопрос, имеет ли связь Au-As кристаллохимическую природу или вызвана дефектами структуры [25], не решен однозначно. Вместе с тем наблюдается четкая корреляционная связь Au с Co и Cu (r = 0,86 и 0,81 соответственно, рис.3, *а*) – основными катионными примесями в синтезированном пирите, распределенными достаточно однородно. Схема совместного вхождения золота и меди в пирит предполагает нейтральную вакансию в подрешетке металла: $Au^{+} + Cu^{+} = Fe^{2+} + V_{Fe}$. Природа корреляции Au с Co не вполне ясна, возможно, здесь проявляется кластерный изоморфизм, которому в последнее время придается все большее значение [26]. В частности, в работе [27] с помощью атомно-зондовой томографии высокого разрешения идентифицированы Co нанокластеры в обогащенном кобальтом пирите (до 1,4 мас.%).

Используемые для определения условий образования и диагностики генетического типа пирита методы, основанные на содержаниях элементов-примесей и их соотношениях (Co/Ni и др.), до сих пор носят эмпирический характер и не имеют надежного теоретического и экспериментального обоснования. Отношение Co/Ni является в этом плане приоритетным. Кобальт и никель в объеме кристаллов пирита связаны положительно, но слабо (r = 0,33, табл.4), и это довольно неожиданно, если учитывать их высокую корреляцию во флюиде (r = 0,93) и природные данные, показывающие, как правило, устойчивые характеристики корреляции этих элементов в пиритах различного генезиса. Содержания Co и Ni и их отношения в пирите широко используются в качестве эмпирических индикаторов условий его образования. Считается, что отношение Co/Ni < 1 характеризует осадочный или диагенетический пирит, тогда как отношение Co/Ni > 1 связано с магматогенно-гидротермальным источником [28-30]. Формально это соответствует полученным нами результатам: согласно данным табл.3, пирит в гидротермальной системе при 450 °C и 1 кбар имеет отношение Co/Ni в объеме кристалла в среднем 12±6, что можно принять в качестве характеристики относительно высокотемпературного гидротермального пирита.

Содержание As в кристаллах пирита в среднем составляет 25±13 мкг/г (среднее по шести значениям с наименьшими погрешностями), при этом пирит сосуществует с собственной фазой As-энаргитом (Cu_3AsS_4) и таким образом он близок к насыщению мышьяком при температуре 450 °C. Содержания цинка и марганца близки друг к другу и к ПО этих элементов и составляют 1,9±0,2 и 2,2±0,9 соответственно, корреляция между ними отрицательная (табл.4), но незначимая при данном объеме выборки. Очевидно, изоморфизм этих элементов в структуре пирита крайне ограничен. Значительный интерес представляет ситуация с палладием, который обнаруживает широкие вариации в опытах – от первых десятых долей до десятков микрограмм на грамм. Недавно было показано, что пирит, полученный солевым раствор-расплавным методом, может содержать до

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

0,7 мас.% Pd при 580 °C и фугитивности серы lg fS_2 = –0,4 [31]. С помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии показано, что Pd замещает Fe в двухвалентной форме. В наших экспериментах Pd в пирите значимо не коррелирует с другими элементами или коррелирует отрицательно, имеется лишь слабая положительная связь с pH раствора (r = 0,4, табл.4), что может указывать на зависимость его поведения от химической обстановки во флюиде (в частности, от fS_2). Более точно на этот вопрос должны ответить опыты с контролем активности серы. Наши данные лишь показывают (см. табл.3), что присутствие таких примесей как As и Se само по себе не является причиной высоких содержаний Pd, а также Au и Pt в пирите.

Содержания и корреляции элементов в поверхности (табл.3, sur, табл.4, рис.3, б). Поверхностные концентрации как правило превышают объемные, особенно в случае микроэлементов, а корреляционные связи часто меняются на обратные. Так, сильная положительная корреляция Au с Co и Cu приобретает в поверхности отрицательный характер (r = –0,49 и –0,18, табл.4). Co/Ni отношение увеличивается в поверхности по отношению к объемному и составляет в среднем 19±9. Co сильнее поглощается поверхностью по сравнению с Ni, что еще больше понижает их корреляционную связь по сравнению с объемом. В работе [32] показано, что высокие концентрации Co в FeS_2 могут быть связаны с фазовым размерным эффектом, т.е. с явлением, зависящим от поверхностной энергии. Co понижает эту величину, поэтому и концентрируется в поверхности пирита. Корреляция Zn и Mn в поверхности становится положительной и существенной (r = 0,9, рис.3, *б*). Это, по-видимому, связано с появлением на поверхности микрофаз со стехиометрией, близкой к сфалериту, и высокими содержаниями Zn и Mn. В отличие от ситуации в объеме, Au коррелирует с As (r = 0,75, рис.3, *б*). Ранее высказывалось мнение о том, что связь Au и As может иметь поверхностную природу [33, 34], что находит подтверждение в наших экспериментах. Полагают [34], что присутствие As вызывает искажение и поверхностную модификацию структуры, способствующие вхождению крупных катионов (Au^+ и др.). Pd в поверхности положительно коррелирует с Ni (r = 0,48, табл.4), тогда как с другими элементами (Cu, Co, Zn, As) его корреляция отрицательна. Ni, как и Pd, коррелирует с pH флюида (r = 0,59, табл.4). Палладий, критически важный металл, широко применяемый в катализе, электронике, водородной энергетике, обнаруживает необычное поведение в пирите, концентрируясь в основном в поверхности, что предполагает возможность попутного извлечения из пиритовых руд на золото-извлекательных предприятиях. Известно несколько сульфидов палладия и некоторые из них (PdS, а при более высокой активности серы возможно и PdS_2) могут осаждаться из раствора в форме наночастиц на поверхности сульфидов железа – пирита и пирротина [35]. Положительная корреляция Zn и Mn с As (r = 0,8 и 0,65, табл.4) может быть связана с вхождением As в поверхностные микрофазы сфалеритовой стехиометрии (см. рис.2). Возможно, по той же причине Zn и Mn коррелируют с Se (r = 0,68 и 0,85, табл.4), замещающим серу в таких фазах, но число опытов с селеном слишком мало для получения надежных выводов.

Селективность аккумуляции элементов. Сравнение полученных данных (см. табл.3) с опубликованными ранее возможно для Mn и Pd [2]. Параметры селективности для пирита, синтезированного при 400 °C и давлении 1 кбар в 10 % NH_4Cl в ассоциации с пирротином, составили, по данным методов СВАДМ и ЛА-ИСП-МС, в среднем 1,2 и 15,6 соответственно. Согласно табл.3, S Mn в среднем составляет 9, а S Pd – 4,2. Здесь следует учитывать два обстоятельства: в работе [2] содержания Mn в объеме кристаллов пирита и их поверхности были значительно выше, что, естественно, снизило относительную величину эффекта поверхностного концентрирования, второе обстоятельство – значительно более сложный состав системы в настоящей работе, что не могло не отразиться на составах поверхностных фаз. Таким образом, можно заключить, что численное значение селективности сильно зависит от условий эксперимента и состава системы, хотя качественно ее характер сохраняется (S > 1).

Некоторые наиболее интересные корреляции с участием селективности представлены в табл.4 и на рис.3, *б*. Можно полагать, что факторы, ответственные за селективность Au, отвечают и за содержание Pd, причем как в объеме, так и в поверхностном слое. Формально высокие r (табл.4) не следует переоценивать ввиду малого количества точек и их кластеризации. То же можно сказать о As, его коэффициент корреляции с S Au в поверхности 0,66, а селективность S As коррелирует с S Au (r = 0,54) (табл.4). Корреляция S Pd с содержанием Cu в поверхности и S Cu (r = 0,79 и 0,52 соответственно, рис.3, *б*, табл.4) может указывать на участие поверхностных фаз на основе сульфидов меди – халькопирита, ковеллина. Ковеллин фиксировался в виде кристаллов в системах с Se (см. табл.1, рис.1).

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Если фазовый состав поверхности формируется по механизму, включающему участие НФ в ростовом процессе, то важными становятся условия, при которых определенные компоненты входят в состав НФ согласно принципу непрерывности фазообразования на минеральных поверхностях [36]. При этом возникающие на поверхности предшественники объемных фаз – наноразмерные НФ – постепенно изменяют свой состав с образованием поверхностных зародышей стабильной или метастабильной автономной фазы, которую мы можем наблюдать на поверхности в виде нано- и микрочастиц [1].

Заключение

• Получены первые экспериментальные данные по соотношениям содержаний примесных элементов и их корреляционным связям в объеме и в поверхностном слое кристаллов пирита, синтезированных в гидротермальных условиях при 450 °С и давлении 1 кбар.

• Поверхностные содержания элементов как правило превышают объемные, особенно для микроэлементов, а корреляционные связи обнаруживают неустойчивость. Ответственные за такое их поведение поверхностные фазы проявляют селективность в отношении, прежде всего, несовместимых элементов в пирите (Mn, Zn, As, Pd, Au), для которых параметр селективности *S* в среднем составляет 9,1; 10,2; 6; 4,2 и 18,5 соответственно. Основные примеси (Co, Cu, Ni) слабее фракционируют в поверхность (*S* = 1,9; 2,1 и 1,3 соответственно), тем не менее, это следует учитывать при анализе краевых участков даже плоскополированных кристаллов при определении типоморфных отношений элементов (Co/Ni и др.).

• Присутствие в системе As и Se само по себе не является причиной высоких содержаний Pd, а также Au и Pt в пирите. Содержание Au в объеме кристалла, отождествляемое со структурной примесью [1, 20], не превышает 3 мкг/г и отрицательно коррелирует с As; в поверхности оно увеличивается примерно на порядок величины и обнаруживает положительную корреляцию с As, что подтверждает поверхностную природу связи между этими элементами. Pd обнаруживает широкие вариации содержаний и отсутствие корреляций с другими элементами (за исключением Ni в поверхности), его поведение, по-видимому, определяется режимом серы в опытах. В объеме кристаллов пирита наблюдается сильная положительная корреляция Au с основными катионными примесями Co и Cu, что предположительно связано с кластерным и вакансионным механизмами вхождения Au в пирит, которые не проявляются в поверхности.

Авторы выражают признательность О.Ю.Белозеровой, И.Ю.Вороновой и Е.В.Каневой (ИГХ СО РАН) за участие в аналитической части работы. При подготовке работы использовались приборные базы ЦКП Изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН и ЦКП «Ультрамикроанализ» ЛИН СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tauson V.L., Lipko S.V., Smagunov N.V., Kravtsova R.G.* Trace Element Partitioning Dualism under Mineral–Fluid Interaction: Origin and Geochemical Significance // Minerals. 2018. Vol. 8. Iss. 7. № 282. DOI: 10.3390/min8070282
2. *Lipko S., Tauson V., Smagunov N., Babkin D., Parkhomenko I.* Distribution of Trace Elements (Ag, Pd, Cd, and Mn) between Pyrite and Pyrrhotite and Selectivity of Surficial Nonautonomous Phases in a Hydrothermal System // Minerals. 2022. Vol. 12. Iss. 9. № 1165. DOI: 10.3390/min12091165
3. *Vukmanovic Z., Reddy S.M., Godel B. et al.* Relationship between microstructures and grain-scale trace element distribution in komatiite-hosted magmatic sulphide ores // Lithos. 2014. Vol. 184-187. P. 42-61. DOI: 10.1016/j.lithos.2013.10.037
4. *Fougerouse D., Reddy S.M., Sumail et al.* Dislocation-mediated interfacial re-equilibration of pyrite: An alternative model to interface-coupled dissolution-reprecipitation and gold remobilisation // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2024. Vol. 374. P. 136-145. DOI: 10.1016/j.gca.2024.04.027
5. *King S.A., Cook N.J., Ciobanu C.L. et al.* Coupled Microstructural EBSD and LA-ICP-MS Trace Element Mapping of Pyrite Constrains the Deformation History of Breccia-Hosted IOCG Ore Systems // Minerals. 2024. Vol. 14. Iss. 2. № 198. DOI: 10.3390/min14020198
6. *Викентьев И.В.* Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала // Геология рудных месторождений. 2015. Т. 57. № 4. С. 267-298. DOI: 10.7868/S001677701504005X
7. *Gopon P., Douglas J.O., Auger M.A. et al.* A Nanoscale Investigation of Carlin-Type Gold Deposits: An Atom-Scale Elemental and Isotopic Perspective // Economic Geology. 2019. Vol. 114. № 6. P. 1123-1133. DOI: 10.5382/econgeo.4676
8. *Tolstykh N., Bortnikov N., Zhukova I. et al.* Trace elements in pyrite from Ausingle bondAg epithermal deposits of Kamchatka, Russia: Comparison with geochemical features of mineral systems // Journal of Geochemical Exploration. 2025. Vol. 275. № 107774. DOI: 10.1016/j.gexplo.2025.107774
9. *Guotao Sun, Qingdong Zeng, Lingli Zhou et al.* Mechanisms for invisible gold enrichment in the Liaodong Peninsula, NE China: *In situ* evidence from the Xiaotongjiapuzi deposit // Gondwana Research. 2022. Vol. 103. P. 276-296. DOI: 10.1016/j.gr.2021.10.008
10. *Kexin Wang, Degao Zhai, Jiajun Liu, Han Wu.* LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite from the Dafang gold deposit, South China: Implications for ore genesis // Ore Geology Reviews. 2021. Vol. 139. Part A. № 104507. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2021.104507

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

11. *Yumiao Meng, Xiaowen Huang, Chunxia Xu, Songning Meng.* Trace element and sulfur isotope compositions of pyrite from the Tianqiao Zn–Pb–Ag deposit in Guizhou province, SW China: implication for the origin of ore-forming fluids // Acta Geochimica. 2022. Vol. 41. Iss. 2. P. 226-243. DOI: 10.1007/s11631-021-00511-0

12. *Lei Yan, Xianzheng Guo, Yu Fan et al.* The occurrence of cobaltite nanoparticles in pyrite from the De'erni deposit, NW China // Ore Geology Reviews. 2024. Vol. 173. № 106268. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2024.106268

13. *Bralia A., Sabatini G., Troja F.* A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems // Mineralium Deposita. 1979. Vol. 14. Iss. 3. P. 353-374. DOI: 10.1007/BF00206365

14. *Волков А.В., Сидоров А.А.* Невидимое золото // Вестник Российской академии наук. 2017. Т. 87. № 1. С. 40-49. DOI: 10.7868/S0869587317010121

15. *Пальянова Г.А.* Минералы золота и серебра в сульфидных рудах // Геология рудных месторождений. 2020. Т. 62. № 5. С. 426-449. DOI: 10.31857/S0016777020050056

16. *Молчанов В.П.* Разработка подходов к созданию технологии извлечения «невидимого» золота из руд месторождения Сухое (Приморье) // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2022. Т. 84. № 3. С. 177-182. DOI: 10.20914/2310-1202-2022-3-177-182

17. *Hongping He, Haiyang Xian, Jianxi Zhu et al.* Evaluating the physicochemical conditions for gold occurrences in pyrite // American Mineralogist. 2023. Vol. 108. № 1. P. 211-216. DOI: 10.2138/am-2022-8207

18. *Таусон В.Л., Лустенберг Э.Е.* Количественное определение форм нахождения золота в минералах методом анализа статистических выборок аналитических данных // Геохимия. 2008. № 4. С. 459-464.

19. *Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Лустенберг Э.Е. и др.* Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. I. Синтетический пирит // Геохимия. 2008. № 6. С. 615-628.

20. *Tauson V.L.* Gold solubility in the common gold-bearing minerals: Experimental evaluation and application to pyrite // European Journal of Mineralogy. 1999. Vol. 11. № 6. P. 937-947. DOI: 10.1127/ejm/11/6/0937

21. *Deditius A.P., Reich M., Kesler S.E. et al.* The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2014. Vol. 140. P. 644-670. DOI: 10.1016/j.gca.2014.05.045

22. *Filimonova O.N., Tagirov B.R., Trigub A.L. et al.* The state of Au and As in pyrite studied by X-ray absorption spectroscopy of natural minerals and synthetic phases // Ore Geology Reviews. 2020. Vol. 121. № 103475. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103475

23. *Kusebauch C., Gleeson S.A., Oelze M.* Coupled partitioning of Au and As into pyrite controls formation of giant Au deposits // Science Advances. 2019. Vol. 5. Iss. 5. № eaav5891. DOI: 10.1126/sciadv.aav5891

24. *Ya-Fei Wu, Evans K., Si-Yu Hu et al.* Decoupling of Au and As during rapid pyrite crystallization // Geology. 2021. Vol. 49. № 7. P. 827-831. DOI: 10.1130/G48443.1

25. *Merkulova M., Mathon O., Glatzel P. et al.* Revealing the Chemical Form of "Invisible" Gold in Natural Arsenian Pyrite and Arsenopyrite with High Energy-Resolution X-ray Absorption Spectroscopy // ACS Earth and Space Chemistry. 2019. Vol. 3. Iss. 9. P. 1905-1914. DOI: 10.1021/acsearthspacechem.9b00099

26. *Kovalchuk E.V., Tagirov B.R., Borisovsky S.E. et al.* Gold and Arsenic in Pyrite and Marcasite: Hydrothermal Experiment and Implications to Natural Ore-Stage Sulfides // Minerals. 2024. Vol. 14. Iss. 2. № 170. DOI: 10.3390/min14020170

27. *Xiao-Wen Huang, Yu-Miao Meng, Tao Long, Liang Qi.* Cobalt mineralization in an evolving skarn system: Insights from co-bearing minerals in the Cihai Fe-Co deposit, NW China // Journal of Asian Earth Sciences. 2025. Vol. 290. № 106674. DOI: 10.1016/j.jseaes.2025.106674

28. *Román N., Reich M., Leisen M. et al.* Geochemical and micro-textural fingerprints of boiling in pyrite // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2019. Vol. 246. P. 60-85. DOI: 10.1016/j.gca.2018.11.034

29. *Baisong Du, Zuoman Wang, Santosh M. et al.* Role of metasomatized mantle lithosphere in the formation of giant lode gold deposits: Insights from sulfur isotope and geochemistry of sulfides // Geoscience Frontiers. 2023. Vol. 14. Iss. 5. № 101587. DOI: 10.1016/j.gsf.2023.101587

30. *Hanwen Yang, Baisong Du, Santosh M. et al.* Role of As in the formation of giant Au deposits: Insights from sulfur isotope and geochemistry of pyrite from the Shuangwang Au deposit, West Qinling, central China // Ore Geology Reviews. 2024. Vol. 175. № 106363. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2024.106363

31. *Filimonova O.N., Snigireva I.I., Thompson P., Wermeille D.* Incorporation of palladium into pyrite: Insights from X-ray absorption spectroscopy analysis and modelling // Science of the Total Environment. 2024. Vol. 920. № 170927. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.170927

32. *ShiWen Xie, FuLai Liu, HuiNing Wang et al.* Micro- to nanoscale cobalt occurrence in Co-enriched pyrite: A case study from Dahenglu Cu-Co deposit // Acta Petrologica Sinica. 2024. Vol. 40. Iss. 10. P. 3028-3036. DOI: 10.18654/1000-0569/2024.10.05

33. *Fleet M.E., Mumin A.H.* Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis // American Mineralogist. 1997. Vol. 82. № 1-2. P. 182-193. DOI: 10.2138/am-1997-1-220

34. *Deditius A.P., Reich M.* Constraints on the solid solubility of Hg, Tl, and Cd in arsenian pyrite // American Mineralogist. 2016. Vol. 101. № 6. P. 1451-1459. DOI: 10.2138/am-2016-5603

35. *Романченко А.С., Михлин Ю.Л.* Изучение методом РФЭС продуктов, образующихся на пирите и пирротине при взаимодействии с хлоридными растворами палладия(II) // Журнал структурной химии. 2015. Т. 56. № 3. С. 565-571. DOI: 10.15372/JSC20150321

36. *Таусон В.Л.* Принцип непрерывности фазообразования на минеральных поверхностях // Доклады Академии наук. 2009. Т. 425. № 5. P. 668-673.

***Авторы*: Сергей Владимирович Липко,** *канд. хим. наук, старший научный сотрудник* (*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия*), *slipko@yandex.ru*, *https://orcid.org/0000-0001-8335-5656*, **Александр Владимирович Николаев,** *ведущий инженер* (*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия*), *https://orcid.org/0009-0007-6444-3678*, **Дмитрий Николаевич Бабкин,** *ведущий инженер* (*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия*), *https://orcid.org/0009-0001-5150-9021*, **Владимир Львович Таусон,** *д-р хим. наук, главный научный сотрудник* (*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия*), *https://orcid.org/0000-0001-8704-6105*.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0