

## СУЛЬФИДНЫЕ И САМОРОДНЫЕ ФОРМЫ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В СИСТЕМЕ Fe—Au—Ag—S

Г.А. Пальянова<sup>1</sup>, К.А. Кох<sup>1</sup>, Ю.В. Серёткин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Проведены эксперименты по кристаллизации расплавов в Fe-содержащих системах с исходными составами  $\text{FeS}_2\text{Ag}_{0.1-0.1x}\text{Au}_{0.1x}$  ( $x = 0.05, 0.2, 0.4$  и  $0.8$ ) и массовыми отношениями Ag/Au от 10 до 0.1. Смеси элементарных веществ, взятых в соответствующих пропорциях, нагревали в вакуумированных кварцевых ампулах до 1050 °С, термостатировали в течение 12 ч, далее снижали температуру до 150 °С и отжигали 30 дней с последующим охлаждением до комнатной температуры. Твердофазные продукты экспериментов изучены методами оптической и электронной микроскопии, а также рентгенографически. В продуктах кристаллизации преобладают сульфиды железа. Они представлены моноклинным пирротинном ( $\text{Fe}_{0.47}\text{S}_{0.53}$  или  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ) и пиритом ( $\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{2.01}$ ). Сульфиды золота и серебра (низкотемпературные модификации) присутствуют во всех синтезированных образцах. В зависимости от исходных отношений серебра и золота образуются акантит (Ag/Au = 10), твердые растворы  $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$  (Ag/Au = 10, 2), ютенбогаардит (Ag/Au = 2, 0.75) и петровскаит (Ag/Au = 0.75, 0.12). Для них характерны примеси железа до 3.3 мас. %. Ксеноморфные микро- (< 1—5 мкм) и макрозерна (5—50 мкм) Au-Ag сульфидов расположены в пирите или между зернами пирита и пирротина. Высокопробное золото установлено в экспериментах с исходными составами при Ag/Au ≤ 2. Оно концентрируется в виде отдельных мелких и крупных округлых микровключений или в сростании с Au-Ag сульфидами в пирите, реже сосредоточено на границе зерен между пиритом и пирротинном. В его состав входит до 5.7 мас. % Fe. На основе изучения структуры синтезированных образцов и взаимоотношений фаз установлена последовательность их кристаллизации. Предполагается, что при ~ 1050 °С существует железо-сульфидный расплав  $L_1$  (Fe, S >> Ag, Au), золото-серебро-сульфидный расплав  $L_2$  (Au, Ag, S >> Fe) и  $L_S$  (жидкая сера). При охлаждении из расплава  $L_1$  происходит образование пирротина, при дальнейшем снижении температуры кристаллизуются высокопробное золото (микрозерна из  $L_1$ , макрозерна из  $L_2$ ) и Au-Ag сульфиды (микрозерна из  $L_1$ , макрозерна из  $L_2$ ). Пирит образуется после кристаллизации сульфидов золота и серебра по перитектической реакции ( $\text{FeS} + L_S = \text{FeS}_2$ ) при ~ 743 °С. Завершается процесс кристаллизацией элементарной серы. Сульфиды золота и серебра являются устойчивой формой и доминируют над самородной, особенно в пиритсодержащих рудах с высокими Ag/Au отношениями.

*Система Fe—Au—Ag—S, железо-сульфидный расплав, пирит, пирротин, золото-серебро-сульфидный расплав, твердые растворы  $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$ , ютенбогаардит, петровскаит, высокопробное золото.*

### FORMATION OF GOLD–SILVER SULFIDES AND NATIVE GOLD IN THE SYSTEM Fe–Au–Ag–S

G.A. Pal'yanova, K.A. Kokh, and Yu.V. Seryotkin

We carried out experiments on crystallization of Fe-containing melts  $\text{FeS}_2\text{Ag}_{0.1-0.1x}\text{Au}_{0.1x}$  ( $x = 0.05, 0.2, 0.4, \text{ and } 0.8$ ) with Ag/Au weight ratios from 10 to 0.1. Mixtures prepared from elements in corresponding proportions were heated in evacuated quartz ampoules to 1050°C and kept at this temperature for 12 h; then they were cooled to 150°C, annealed for 30 days, and cooled to room temperature. The solid-phase products were studied by optical and electron microscopy and X-ray spectroscopy. The crystallization products were mainly iron sulfides: monoclinic pyrrhotite ( $\text{Fe}_{0.47}\text{S}_{0.53}$  or  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ) and pyrite ( $\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{2.01}$ ). Gold and silver sulfides (low-temperature modifications) are present in all synthesized samples. Depending on initial Ag/Au, the following sulfides are produced: acanthite (Ag/Au = 10), solid solutions  $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$  (Ag/Au = 10, 2), uytenbogaardite (Ag/Au = 2, 0.75), and petrovskaitite (Ag/Au = 0.75, 0.12). They contain iron impurities (up to 3.3 wt.%). Xenomorphic micro- (<1–5 μm) and macrograins (5–50 μm) of Au-Ag sulfides are localized in pyrite or between the grains of pyrite and pyrrhotite. High-fineness gold was detected in the samples with initial ratio Ag/Au ≤ 2. It is present as fine and large rounded microinclusions or as intergrowths with Au-Ag sulfides in pyrite or, more seldom, at the boundary of pyrite and pyrrhotite grains. This gold contains up to 5.7 wt.% Fe. Based on the sample textures and phase relations, a sequence of their crystallization was determined. At ~1050°C, there are probably iron sulfide melt  $L_1$  (Fe, S >> Ag, Au), gold-silver sulfide melt  $L_2$  (Au, Ag, S >> Fe), and liquid sulfur  $L_S$ . On cooling, melt  $L_1$  produces pyrrhotite; further cooling leads to the crystallization of high-fineness gold (macrograins from  $L_1$  and micrograins from  $L_2$ ) and Au-Ag sulfides (micrograins from  $L_1$  and macrograins from  $L_2$ ). Pyrite

crystallizes after gold and silver sulfides by the peritectic reaction  $\text{FeS} + L_s = \text{FeS}_2$  at  $\sim 743^\circ\text{C}$ . Elemental sulfur is the last to crystallize. Gold and silver sulfides are stable and dominate over native gold and silver, especially in pyrite-containing ores with high Ag/Au ratios.

*Fe–Au–Ag–S system, iron sulfide melt, pyrite, pyrrhotite, gold-silver sulfide melt, solid solutions  $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$ , uytenbogaardtite, petrovskaitite, high-fineness gold*

## ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды золота и серебра — ютенбогаардтит ( $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$ ) и петровскаит ( $\text{AgAuS}$ ) — установлены в сульфидных рудах многих месторождений и рудопроявлений [Barton et al., 1978; Нестеренко и др., 1984; Castor, Sjöberg, 1993; Савва, Пальянова, 2007]. Размеры Au–Ag сульфидов варьируют от субмикронных ( $< 0.1$  мкм) до первых сантиметров, а обычно составляют доли миллиметра. Разработано несколько физико-химических моделей возможного генезиса золото-серебряных сульфидов, названных условно как гипогенная (гидротермальная и палеосольфатарная) [Пальянова, Савва, 2009; Савва и др., 2010а; Пальянова и др., 2011в] и гипергенная [Савва, Пальянова, 2007; Pal'yanova, Savva, 2007; Савва и др., 2010б]. Однако возможно их образование и из сульфидных расплавов  $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$  ( $0 < x < 1.7$ ) [Barton, 1980; Пальянова и др., 2011а,б]. Au–Ag сульфиды состава  $(\text{Au,Ag,Fe})_2\text{S}$  обнаружены вместе с сульфидами железа, меди и никеля в углеродсодержащих хондритах [Geiger, Bischoff, 1995]. Ютенбогаардтит, обрастаемый электрумом, установлен в ийолитах и нефелиновых сиенитах Горячегогорского массива [Сазонов и др., 2008]. В рудах месторождения Ориджинал Баллфорд в Канаде [Castor, Sjöberg, 1993] обнаружены структуры распада, представляющие мирмекитоподобные сростания самородного золота и ютенбогаардтита. Не только аргентит (акантит), но и ютенбогаардтит диагностированы в рудах месторождений Норильского района [Служеникин, Мохов, 2002, 2010; Спиридонов, 2010а,б]. Высокая экстракционная способность Fe-содержащих сульфидных расплавов в отношении Au и Ag отмечена в работах [Wager, Brown, 1968; Czamanske et al., 1992; Рябчиков и др., 1999; Mungall et al., 2005; Barnes et al., 2006; Nadeau et al., 2010]. Цель статьи — изучить особенности поведения золота и серебра при кристаллизации высокотемпературных Fe–Ag–Au–S расплавов и выявить условия образования сульфидных и самородных форм благородных металлов. Исследование поведения Au и Ag в системах с Fe и S представляет интерес с точки зрения выявления первичных форм их нахождения в сульфидах железа. Авторы надеются, что выполненная работа будет способствовать выявлению сульфидных форм золота и серебра (ютенбогаардтита, петровскаита) в сульфидсодержащих рудах. Система Fe–Ag–Au–S имеет упрощенный состав по сравнению с природными, но является промежуточным звеном при переходе к более сложным магматическим системам, содержащим Cu, Ni и другие элементы.

## УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Авторами изучено поведение золота и серебра при кристаллизации расплавов в системе Fe–Au–Ag–S, в которой атомные отношения S/Fe были постоянными и равными 2, а суммарные количества благородных металлов (Au + Ag) не превышали 10 мас. % от общей суммы основных элементов (Fe + S). При этом концентрации золота и серебра превосходили максимальные пределы их вхождения в сульфиды железа [Миронов и др., 1987; Cook, Chryssoulis, 1990; Таусон и др., 1996, 2005; Чареев, 2006], что позволило получить их самостоятельные минеральные фазы в исследуемой системе. Количества благородных металлов были заданы в экспериментах в разных пропорциях с целью выявления влияния отношений Ag/Au на состав Au–Ag минерализации. Изученные составы системы Fe–Au–Ag–S формально могут быть описаны как 1 моль  $\text{FeS}_2 + 0.1$  моль  $\text{Ag}_{1-x}\text{Au}_x$  или  $\text{FeS}_2\text{Ag}_{0.1-0.1x}\text{Au}_{0.1x}$ , где значения  $x$  (молярная доля золота в Au–Ag сплаве) были заданы равными 0.05, 0.2, 0.4 и 0.8, что соответствовало атомным отношениям от 19 до 0.25 и интервалам массовых отношений Ag/Au от 10.4 до 0.14. Далее по тексту используются округленные значения массовых отношений Ag/Au — 10, 2, 0.8 и 0.1.

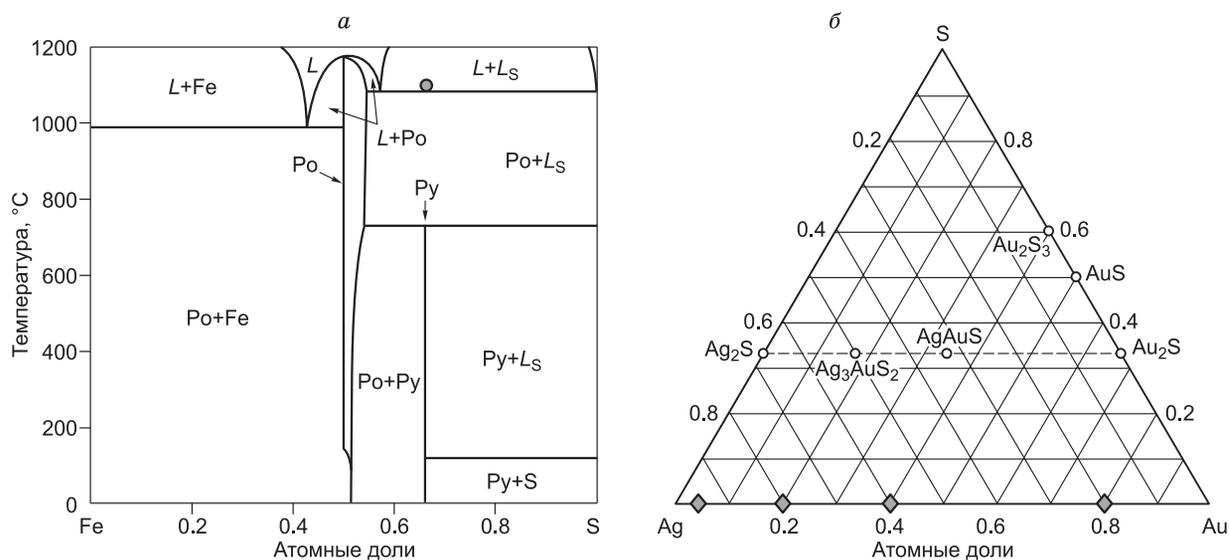
В экспериментах в качестве исходных веществ были взяты золото и серебро (99.99 %), а также железо и сера (ОСЧ) (таблица). Суммарные навески составляли  $\sim 500$  мг. Точность взвешивания компонентов  $\pm 0.05$  мг. Исходные вещества помещали в кварцевые ампулы, которые оснащали кварцевым стержнем для минимизации свободного объема. Отпайка ампул проводилась при остаточном давлении  $\sim 10^{-2}$  мм рт. ст. Образцы нагревали в течение 3 сут до  $1050^\circ\text{C}$ , выдерживали в течение 12 ч, а затем охлаждали до  $150^\circ\text{C}$  со скоростью  $0.2^\circ/\text{мин}$  и отжигали при данной температуре 30 сут с последующим выключением и остыванием печи до комнатной температуры (около 7 ч).

Диаграмма Fe–S (рис. 1, а) отражает поля устойчивости фаз в широком интервале температур [Waldner, Pelton, 2005]. Черная точка (см. рис. 1, а) соответствует атомному отношению S/Fe (33.33 at. %

**Результаты рентгеноспектрального микроанализа твердых фаз экспериментов  
с исходным составом  $\text{FeS}_2\text{Ag}_{0.1-0.1x}\text{Au}_{0.1x}$  ( $x = 0.05-0.8$ )**

№ опыта	Исходный состав системы, твердые фазы	Содержания элементов в исходной системе и твердых фазах					Исходные массовые отношения Ag/Au, формульные единицы
		Ag	Au	Fe	S	$\Sigma$	
1	<b><math>x = 0.05</math></b>	<b>31.94</b>	<b>3.2</b>	<b>111.4</b>	<b>128.2</b>	<b>274.74</b>	<b>Ag/Au = 10</b>
	Пирротин	0	0	59.98	38.85	98.83	$\text{Fe}_{0.47}\text{S}_{0.53}$
	Пирит	0	0	46.99	53.01	100.00	$\text{Fe}_{0.99}\text{S}_{2.01}$
	(Ag,Au,Fe) <sub>2</sub> S	79.00	15.10	1.9	14.05	99.65	$\text{Ag}_{1.6}\text{Au}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{S}_{1.1}$
	Акантит	53.17	6.47	2.87	36.99	100.00	$\text{Ag}_2\text{S}$
		90.2	0	0	11.15	101.35	
		70.64	0	0	29.36	100.00	
2	<b><math>x = 0.2</math></b>	<b>24.5</b>	<b>11.2</b>	<b>111.4</b>	<b>128.4</b>	<b>275.5</b>	<b>Ag/Au = 2</b>
	Пирротин	0	0	60.74	39.22	99.96	$\text{Fe}_{0.47}\text{S}_{0.53}$
	Пирит	0	0	47.06	52.94	100.00	$\text{Fe}_{1.00}\text{S}_{2.00}$
	Ютенбогаардит	55.41	29.2	1.09	11.69	97.39	$\text{Ag}_{2.9}\text{Au}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{S}_{2.1}$
	(Ag,Au,Fe) <sub>2</sub> S	49.11	14.17	1.87	34.86	100.00	$\text{Ag}_{1.3}\text{Au}_{0.5}\text{Fe}_{0.1}\text{S}_{1.2}$
	Ау-Аг-Fe сплав	51.59	34.64	0.94	14.68	101.84	$\text{Au}_{0.62}\text{Ag}_{0.22}\text{Fe}_{0.16}$ ( $N_{\text{Au}} = 750 \%$ )
		42.37	15.58	1.49	40.56	100.00	
		14.62	75.07	5.72	0	95.41	
		21.89	61.56	16.54	0	100.00	
3	<b><math>x = 0.4</math></b>	<b>16.3</b>	<b>20.0</b>	<b>111.0</b>	<b>128.4</b>	<b>275.7</b>	<b>Ag/Au = 0.8</b>
	Пирротин	0	0	59.65	38.96	98.61	$\text{Fe}_{0.47}\text{S}_{0.53}$
	Пирит	0	0	46.78	53.22	100.00	$\text{FeS}_2$
	Петровскаит	31.69	57.1	0.91	12.58	102.28	$\text{AgAuS}$
	Ютенбогаардит	29.6	29.21	1.64	39.54	100.00	$\text{Ag}_{2.8}\text{Au}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{S}_{2.1}$
	Ау-Аг-Fe сплав	55.07	31.72	2.15	12.83	101.77	$\text{Au}_{0.87}\text{Ag}_{0.09}\text{Fe}_{0.04}$ ( $N_{\text{Au}} = 930 \%$ )
		45.98	14.5	3.47	36.04	100.00	
		5.58	96.77	1.39	0	103.74	
		9.11	86.51	4.38	0	100.00	
4	<b><math>x = 0.8</math></b>	<b>4.4</b>	<b>32.7</b>	<b>111.2</b>	<b>128.3</b>	<b>276.6</b>	<b>Ag/Au = 0.1</b>
	Пирротин	0	0	61.98	40.11	102.09	$\text{Fe}_{0.47}\text{S}_{0.53}$
	Пирит	0	0	47.01	52.99	100.00	$\text{FeS}_2$
	Петровскаит	27.94	56.61	3.32	13.49	101.37	$\text{AgAuS}$
	Ау-Аг-Fe сплав	28.52	29.87	3.84	37.77	100.00	$\text{Au}_{0.83}\text{Ag}_{0.09}\text{Fe}_{0.08}$ ( $N_{\text{Au}} = 920 \%$ )
		5.36	92.07	2.51	0	99.94	
		8.84	83.16	8	0	100.00	

Примечание. Полу жирный шрифт — в мг, курсив — мас. %, обычный — ат. %. Составы в процентах, а также в мольно-дольной шкале написаны с запасом, превышая на одну цифру значимые результаты.



**Рис. 1.** Диаграммы устойчивости фаз системы Fe—S [Waldner, Pelton, 2005] в интервале 0—1200 °С (а) и составы фаз в системе Au—Ag—S, устойчивые при комнатной температуре [Вол, Коган, 1976; Barton, 1980; Osadchii, Rappo, 2004] (б).

L — расплав,  $L_S$  — жидкая сера, Po — пирротин, Py — пирит. Черная точка соответствует исходным атомным соотношениям Fe, S в экспериментах и максимальной температуре нагрева ампул (а), ромбы — исходным атомным соотношениям Au и Ag (б).

Fe, 66.66 at. % S) в экспериментах и максимальной температуре нагрева ампул (~ 1050 °С). Атомное отношение общей суммы металлов к сере (Fe + Ag + Au)/S составляло 1.8, что меньше, чем Fe/S в пирите, но больше, чем в пирротине. Фазы системы Ag—Au—S, устойчивые при комнатной температуре, показаны на рис. 1, б [Вол, Коган, 1976; Barton, 1980; Osadchii, Rappo, 2004]. Точки соответствуют исходным соотношениям Ag и Au в исследуемой системе без учета S и Fe. Разрез  $Ag_2S$ — $Au_2S$ , отражающий фазовые взаимоотношения в широком интервале температур, основанные на данных [Barton, 1980], здесь не приводится. Он идентичен рис. 1 из недавно опубликованной работы по системе Ag—Au—S [Пальянова и др., 2011б].

Температура отжига была 150 °С, что ниже температур фазовых превращений сульфидов серебра и золота ( $\alpha \leftrightarrow \beta$  переход при 307 °С для петровскаита, 187 °С — для ютенбогаардтита и 177 °С — для акантита). Такая температура была выбрана с целью упорядочения структуры микрокристаллов низкотемпературных полиморфов петровскаита и ютенбогаардтита. Кроме того, проведение экспериментов в системе Fe—Ag—Au—S в идентичном температурном режиме, что и экспериментов для системы Ag—Au—S [Пальянова и др., 2011а,б], позволяло сравнить результаты и выявить роль сульфидов железа и серы в процессах образования сульфидных и самородных форм золота и серебра.

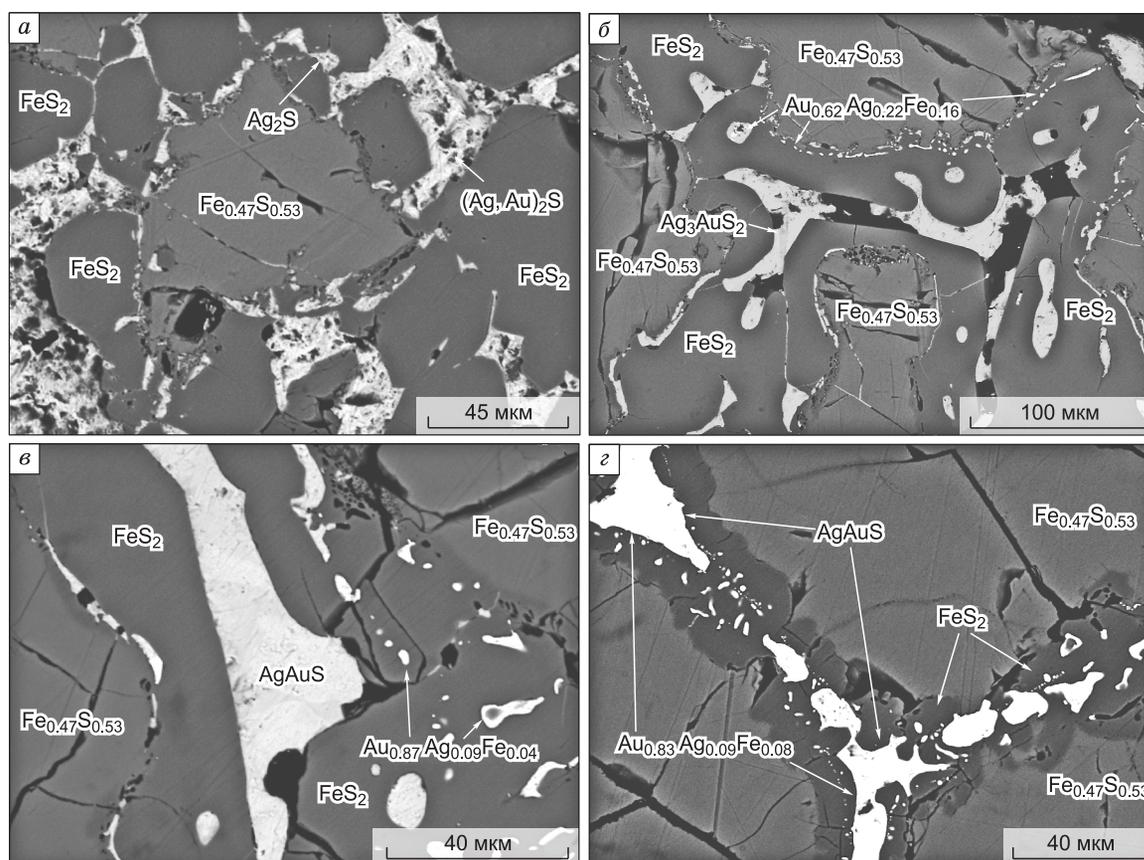
Для определения оптимальной длительности отжига на примере системы Au—Ag—S при исходном составе  $Ag_{1.6}Au_{0.4}S$  была проведена серия кинетических экспериментов длительностью 7, 14, 32 и 130 сут, а также опыт без отжига. Количество, состав и структура синтезированных фаз не меняются при длительности отжига 14 сут и более. Образцы, полученные без отжига и при отжиге длительностью 7 сут, характеризуются неоднородностью состава по данным микрозондового анализа и содержат дополнительные фазы, близкие к исходному составу системы  $Ag_{1.6}Au_{0.4}S$  [Пальянова и др., 2011б].

Полированные аншлифы готовили из 1/3 каждого образца. Твердофазные продукты экспериментов изучены методами оптической и электронной микроскопии. Химический состав фаз определяли на электронном сканирующем микроскопе JSM-6510LV (JEOL Ltd) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350 Oxford Instruments Analytical (ИГМ СО РАН). Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда ~ 1 нА, живое время набора спектров в режиме анализа — 15 с, в режиме картирования рентгеновского излучения — до 3000 с. В качестве образцов сравнения использованы: на Au и Ag сплав Au-Ag 750 %, на S и Fe —  $CuFeS_2$ . Рассматривались относительно крупные зерна размером больше 10 мкм, чтобы избежать фоновых количеств элементов, присутствующих в окружающих фазах. Точность микрорентгеноспектрального анализа для Au оценивается в 1.5 отн. %, Fe, Ag — 1 отн. %, S — 0.5 отн. %. Предел обнаружения Au и Ag, присутствующих в виде примесей в сульфидах железа, составляет 0.6 мас. %.

Рентгенографический фазовый анализ синтезированных фаз выполнен с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра ARL X'TRA фирмы Thermo Scientific с твердотельным кремний-литиевым детектором с Пельтье-охлаждением. Накопление дифракционных данных проводилось в геометрии  $\theta$ - $\theta$  в интервале углов  $5$ – $60^\circ$   $2\theta$  с шагом  $0.02^\circ$  и временем накопления в точке  $10$  с. Результаты обработаны в программе WinXRD 2.0-6 (Thermo Scientific). При фазовом анализе использована база данных PDF-4 Minerals [The Powder Diffraction..., 2006].

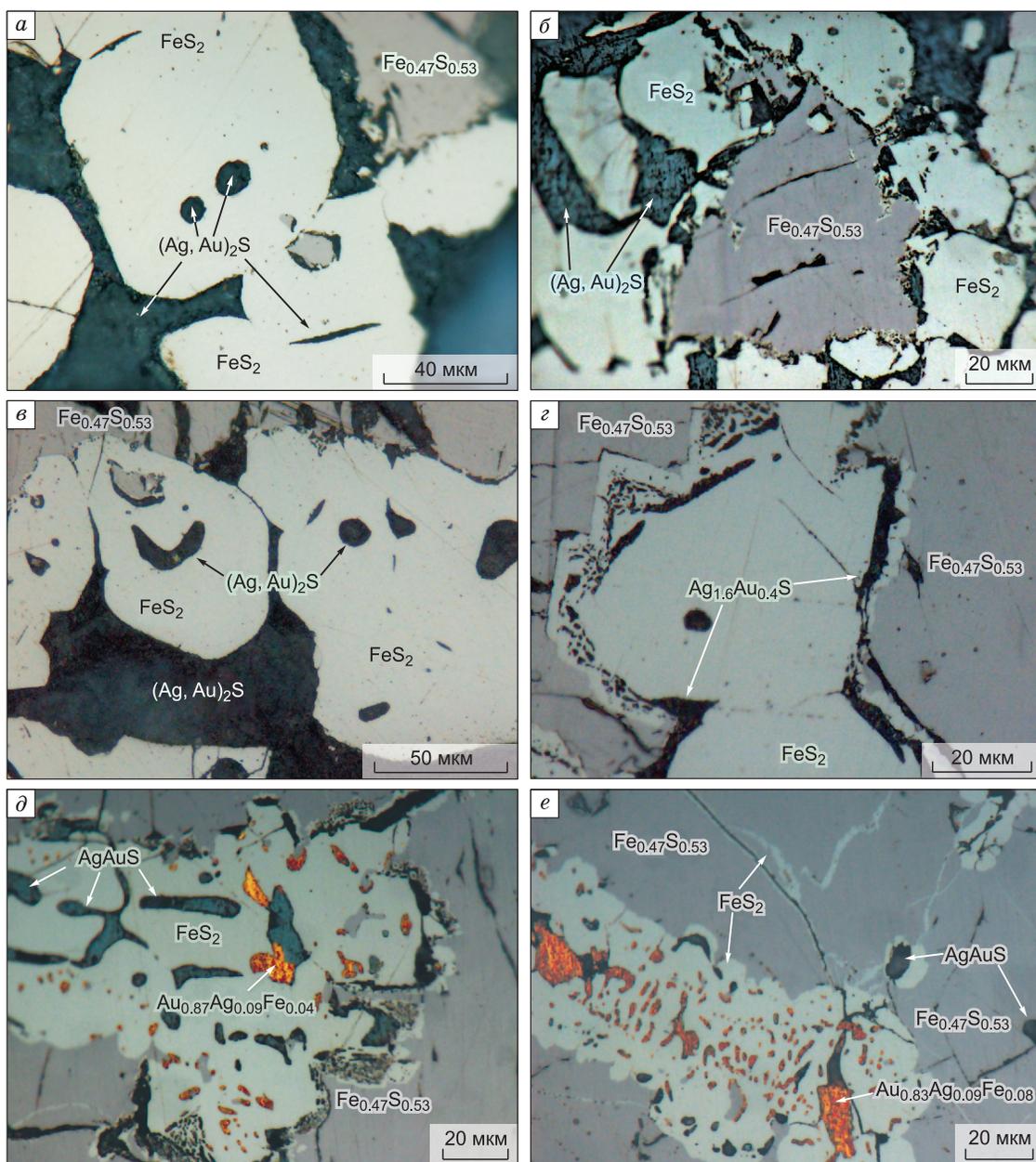
### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ФАЗ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Составы твердых фаз, полученных в экспериментах, приведены в таблице. Следует отметить, что основными фазами во всех опытах являются сульфиды железа (рис. 2–5), представленные пирротином (формульный состав —  $\text{Fe}_{0.47}\text{S}_{0.53}$  или  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ) и пиритом (состав соответствует стехиометрическому —  $\text{FeS}_2$ ). Неравномерно-зернистая структура синтезированных образцов хорошо видна на рис. 2, *a–z*; 3, *b–e* и 5, *a, б*. Пирротин образует крупные идиоморфные зерна, между которыми расположены мелкозернистые агрегаты пирита и Au-Ag сульфидов (см. рис. 2, *a*; 3, *b*), а также Au-Ag сплавов (см. рис. 2, *b–z*; 3, *в–e*). Граница пирротина с пиритом резорбирована и характеризуется явными признаками разъедания (см. рис. 2, *a–z*; 3, *b–e*). Максимальные размеры зерен пирротина достигают  $300$  мкм, пирита —  $100$  мкм, сульфидов золота и серебра —  $50$  мкм. Зерна пирита идиоморфны. Мелкие включения пирротина неправильной формы иногда встречаются в пирите (см. рис. 3, *a*). Пирит также заполняет тонкие трещины в пирротине (см. рис. 3, *д, e*). Агрегаты микрокристаллов сульфидов железа установлены на поверхности образцов (см. рис. 4, *a–e*). Для пирита характерны кубооктаэдры (см. рис. 4, *б*), а для пирротина — псевдогексагональные пирамиды или призмы (см. рис. 4, *в, z*). Важно отметить, что пирротин не содержит микропримесей золота и серебра, либо их содержание ниже предела чувствительности рентгеноспектрального микроанализа.



**Рис. 2.** Крупные и мелкие зерна Au-Ag сульфидов и самородного золота, расположенные в пирите и межзерновом пространстве сульфидов железа в экспериментах с разными исходными отношениями серебра и золота (Ag/Au):

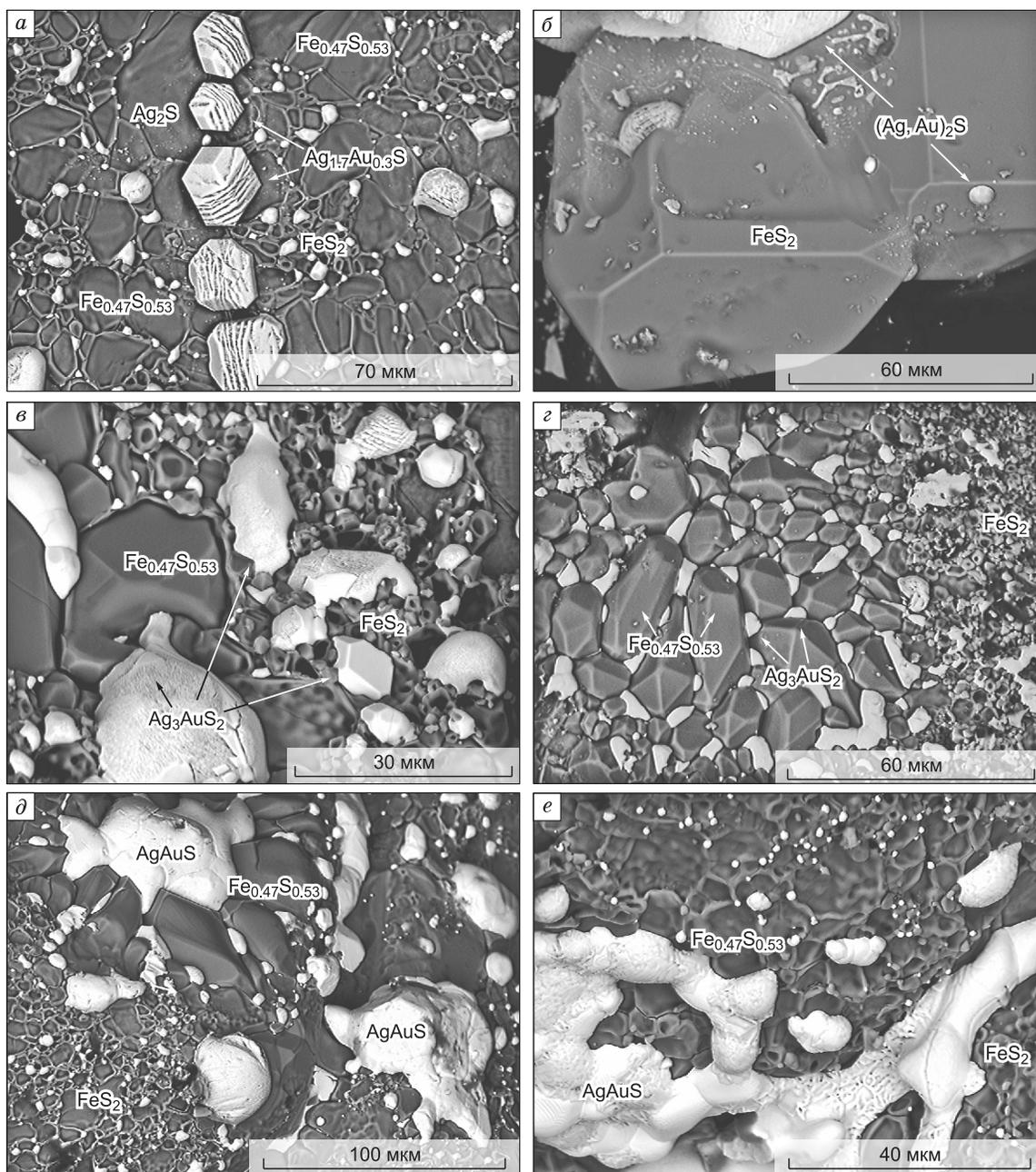
*a* — 10, *б* — 2, *в* — 0.8, *z* — 0.1. Фото в отраженных электронах.



**Рис. 3. Ксеноморфные зерна сульфидов золота и серебра по отношению к пириту, а также эмульсионная вкрапленность самородного золота и Au-Ag сульфидов в центре и краевых частях пирита параллельно границе зерен пирит/пирротин в экспериментах:**

*a, б* — Ag/Au = 10, *в, з* — 2, *д* — 0.8, *е* — 0.1. Фото в отраженном свете (оптический микроскоп Olympus BX51).

Зерна Au-Ag сульфидов ксеноморфны и расположены между зернами пирита или пирита и пирротина (см. рис. 2, *a—z*; 3, *a—e*; 4, *a—e*; 5, *a, б*). Кроме того, Au-Ag сульфиды в виде отдельных округлых зерен или в сростаниях с Au-Ag сплавами образуют эмульсионную вкрапленность в пирите (см. рис. 2, *a—z*; 3, *a—e*; 4, *a—e*). Au-Ag сплавы установлены только в опытах 2—4 ( $Ag/Au \leq 2$ ) (см. таблицу). Количество и размеры зерен Au-Ag сплавов увеличиваются по мере уменьшения Ag/Au отношений в исходной системе (см. рис. 2, *б—z*; 3, *д, е*). Мелкие зерна Au-Ag сплавов (размер  $< 5$  мкм) сосредоточены в пирите преимущественно вдоль границы с пирротинном (см. рис. 2, *б—e*; 3, *з—e*). В центральной части пирита локализованы как мелкие, так и крупные (до 30 мкм) округлые зерна Au-Ag сплавов, нередко в сростании с сульфидами золота и серебра (см. рис. 2, *д, е*; 3, *д, е*). Содержание железа в крупных зернах Au-Ag сплавов не превышает 5.7 мас. %. Пробность высокопробного золота с учетом присутствия железа ( $N_{Au} = Au/(Au + Ag + Fe) \cdot 1000$  ‰) возрастает от 750 в опыте 2 до 920—930 — в экспериментах 3 и 4.



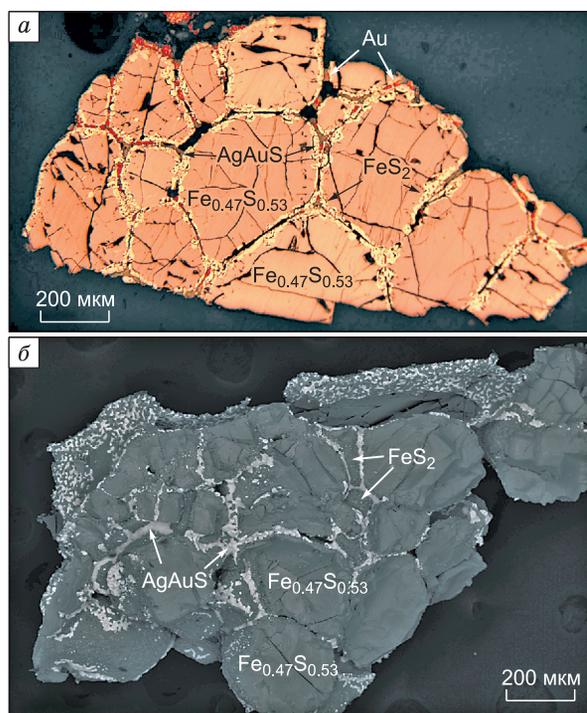
**Рис. 4.** Агрегаты кристаллов сульфидов железа, золота и серебра на поверхности образцов, полученных в экспериментах.

*a—e* — см. на рис. 3. Фото в отраженных электронах.

Состав Au-Ag сульфидов, прежде всего, зависит от исходных Ag/Au отношений в экспериментах (см. таблицу). Сульфид серебра, близкий к стехиометрическому составу акантита, установлен в опыте 1 ( $Ag/Au = 10$ ). Твердые растворы Au-Ag сульфидов определены в опытах 1 и 2:  $Ag_{1.6}Au_{0.2}Fe_{0.1}S_{1.1}$  и  $Ag_{1.3}Au_{0.5}Fe_{0.1}S_{1.2}$  соответственно. В опытах 2 и 3 получены сульфиды золота и серебра, составы которых близки к ютенбогаардтиту. Au-Ag сульфиды, совпадающие в пределах ошибки со стехиометрическим составом петровскаита, установлены в опытах 3 и 4. В сульфиды золота и серебра присутствуют примеси железа, концентрация которых не превышает 3.3 мас. %. На рис. 4, *a—e*; 5, *б* показаны микрокристаллы сульфидов золота и серебра, обнаруженные на поверхности твердофазовых продуктов опыта. Чаще всего они характеризуются округлой формой (см. рис. 4, *б—e*) и расположены между кристаллами пирита, реже пирротина. Хорошо ограненные кристаллы Au-Ag сульфидов (см. рис. 4, *a, в*) типичны для

**Рис. 5.** Неравномерно-зернистая структура синтезированного образца из опыта 4 с крупными идиоморфными зернами пирротина, между которыми расположены мелкозернистые агрегаты пирита, петровскита и высокопробного золота.

*а* — фото в отраженном свете, николи  $\times$ ; *б* — фото в отраженных электронах.



экспериментов с наиболее высокими содержаниями серебра ( $Ag/Au \geq 2$ ) и представляют собой, по-видимому, параморфозы низкотемпературных модификаций по высокотемпературным. Во всех экспериментах на поверхности твердых фаз или на стенках ампул присутствует незначительное количество элементарной серы.

### РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

Во всех исследованных образцах обнаружены пирит  $FeS_2$  ([The Powder Diffraction..., 2006], карта 04-004-6511) и моноклинный пирротин  $Fe_7S_8$  (карта 00-029-0723). Образец из опыта 1 содержит также акантит (карта 004-008-8450). На дифракционном профиле образца из опыта 2 присутствуют малоинтенсивные диффузные пики, соответствующие рефлексам югенбогаардтита (00-020-0461). В образцах опытов 3 и 4 наблюдаются петровскит (карта 00-019-1146) и металлическая фаза, пики которой хорошо соотносятся с рефлексами серебра (карта 04-007-7997), золота (карта 04-007-8000) или их сплавов. Металлическая фаза присутствует в небольшом количестве в опыте 3 и в существенно большем — в опыте 4; петровскит же, напротив, содержится в существенно большей концентрации в опыте 3. Пики малой интенсивности на дифрактограммах образцов из всех четырех опытов могут быть приписаны сере.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При интерпретации результатов экспериментов исследуемой четверной системы  $Fe-Ag-Au-S$  мы опирались на известные данные по бинарным и тройным подсистемам, а также температурам плавления возможных твердых фаз [Taylor, 1970а,б; Вол, Коган, 1976; Barton, 1980; Воган, Крейг, 1981; Barnes, 1997; Waldner, Pelton, 2005]. Например, температура плавления гексагонального пирротина составляет  $1195^\circ C$ . Однако в системе  $Fe-S$  для составов, обогащенных серой ( $> 50$  ат. % S), куда попадает и заданный исходный состав в экспериментах — 33.33 ат. % Fe и 66.66 ат. % S (если не учитывать Ag и Au), его температура плавления снижается до  $\sim 1100^\circ C$  [Waldner, Pelton, 2005]. В тройной системе  $Ag-Au-S$ , согласно данным [Barton, 1980], при температурах выше  $700-840^\circ C$  в зависимости от количественных соотношений элементов образуется  $Au-Ag-S$  расплав. Для составов, богатых серебром, при охлаждении  $Au-Ag-S$  расплавов формируются твердые растворы сульфидов золота и серебра —  $Ag_{2-x}S$  ( $x \rightarrow 0$ ) —  $Au_{0.1}Ag_{1.9}S$  и  $Au_{0.1}Ag_{1.9}S$  —  $Au_{0.4}Ag_{1.6}S$  с гране- и объемно-центрированной кубической ячейками соответственно. В системах, богатых золотом, кристаллизуется высокопробное золото и твердый раствор сульфидов золота и серебра с примитивной кубической ячейкой.

Мы предполагаем, по аналогии с системами  $Pb-Ag-FeS$  и  $Pb-Au-FeS$  [Рыбкин и др., 2006; Raghavan, 2009], присутствие несмешивающихся жидкостей — железо-сульфидного расплава с примесями благородных металлов —  $L_1$  ( $Fe, S \gg Ag > Au$ ) и золото-серебро-сульфидного расплава, содержащего примеси железа, —  $L_2$  ( $Ag, Au, S \gg Fe$ ). В соответствии с диаграммой  $Fe-S$  (см. рис. 1, *а*) выбранный состав попадает в область расслоения с участием жидкой серы, поэтому в системе, по-видимому, присутствует третья фаза  $L_S$ . При охлаждении из расплава  $L_1$  происходит образование гексагонального пирротина (см. рис. 1, *а*). Растворенные в  $L_1$  благородные металлы кристаллизуются на заключительной стадии, образуя в пирротине ксеноморфные мелкие зерна самородного золота и сульфидов золота и серебра, которые хорошо видны на рис. 2, *а—д*. При дальнейшем понижении температуры идет образование пирита по перитектической реакции ( $FeS + L_S = FeS_2$ ) (см. рис. 1, *а*). Это подтверждают резорбированная поверхность пирротина во всех экспериментах и идиоморфные зерна пирита, нарастающие на более крупные зерна пирротина (см. рис. 2, *а—г*; 3, *б—е*). В результате перитектической реакции мик-

ровключения самородного золота и сульфидов золота и серебра в краевых частях пирротина оказываются внутри зерен пирита, располагаясь параллельно границе зерен пирит/пирротин. Крупные и мелкие округлые зерна Fe-содержащего золота (см. рис. 2, б—з) и сульфидов золота и серебра (см. рис. 2, а—д; 3, а—е), образующие эмульсионную вкрапленность в центральной части зерен пирита, являются продуктами распада твердых растворов, кристаллизующихся из золото-серебро-сульфидного расплава  $L_2$  (Au,Ag,S > Fe). При температурах 317 и 113 °С имеют место переходы гексагонального пирротина в моноклинный и жидкой серы в твердую соответственно (см. рис. 1, а). Сера в виде капель на стенках ампул и на поверхности образцов является последней твердой фазой. Переход высокотемпературных полиморфов сульфидов золота и серебра в низкотемпературные ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) происходит в интервале 178—307 °С [Barton, 1980]. В результате отжига (150 °С) происходит упорядочение структуры низкотемпературных полиморфных модификаций Au-Ag сульфидов и образование микрокристаллов на поверхности образцов (см. рис. 4, а—е).

Таким образом, результаты экспериментов свидетельствуют о возможности кристаллизации из расплавов в системе с исходным составом  $\text{FeAg}_{0.1-0.1x}\text{Au}_{0.1x}\text{S}_2$  сульфидов Au и Ag. В системах, богатых серебром ( $\text{Ag/Au} > 2$ ), самородное золото отсутствует. По мере увеличения золота в системе Fe—Ag—Au—S кристаллизуется только высокопробное золото (> 750 ‰). Основная часть Au-Ag фаз образуется из золото-серебро-сульфидного расплава  $L_2$  (Au,Ag,S > Fe), существующего автономно от железо-сульфидного расплава  $L_1$  (Fe,S >> Ag > Au). Их кристаллизация происходит на промежуточных стадиях эволюции сульфидных расплавов после пирротина, но до пирита. Результаты экспериментов объясняют низкие содержания Au и Ag в пирротинах сульфидных руд месторождений Норильского района [Служеникин, Мохов, 2002; Barnes et al., 2006] и позволяют предположить повышенные концентрации золота и серебра в пиритсодержащих рудах. Полученные данные также подтверждают модель фракционной кристаллизации сульфидных расплавов, в которой благородные металлы образуют собственные минеральные фазы [Ebel, Naldrett, 1996, 1997; Синякова и др., 2006]. В природных рудообразующих процессах при кристаллизации сульфидных расплавов возможно образование Au-Ag сульфидов и высокопробного золота. Исходя из кларковых соотношений  $\text{Ag/Au} > 10$ , сульфиды золота и серебра будут доминирующей формой. По мнению авторов, Au-Ag сульфиды могут иметь более широкое распространение и присутствовать практически во всех пиритсодержащих рудах месторождений разного генезиса.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. В системе Fe—Au—Ag—S в зависимости от Ag/Au образуются сульфиды золота и серебра разного состава, содержащие примеси железа до 3.3 мас. %.

2. В системах, богатых золотом, вместе с сульфидами золота и серебра формируется высокопробное золото. Минимальная пробность самородного золота, образующегося при кристаллизации золото-серебро-сульфидного расплава, составляет 750 ‰ (с учетом присутствия примеси железа до 5.7 мас. %).

3. При 1050 °С наряду с железо-сульфидным расплавом с примесями благородных металлов (Fe,S,Ag >> Au) автономно существует и золото-серебро-сульфидный расплав, содержащий золото, серебро, серу и небольшие количества железа (Au,Ag,S >> Fe). При охлаждении этих расплавов последовательно кристаллизуются пирротин, при дальнейшем снижении температуры — высокопробное золото (при  $\text{Ag/Au} \geq 2$ ), Au-Ag сульфиды (микро- и макрозерна), пирит и сера.

4. Сульфиды золота и серебра являются устойчивой формой и доминируют над самородной, особенно в пиритсодержащих рудах с высокими Ag/Au отношениями.

Авторы статьи признательны зав. лабораторией рентгеноспектральных методов анализа (ИГиМ СО РАН) Н.С. Карманову за помощь в работе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-05-00504а).

### ЛИТЕРАТУРА

Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М., Наука, 1981, 575 с.

Вол А.Е., Коган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 3. М., Наука, 1976, 814 с.

Миронов А.Г., Таусон В.Л., Гелетий В.Ф. Металличность связи как фактор, обуславливающий вхождение золота в структуры сульфидных минералов // Докл. АН СССР, 1987, т. 293, № 2, с. 447—449.

Нестеренко Г.В., Кузнецова А.П., Пальчик Н.А., Лаврентьев Ю.Г. Петровскит AuAg(S,Se), новый селеносодержащий сульфид золота и серебра // Зап. ВМО, 1984, № 5, с. 602—607.

Пальянова Г.А., Савва Н.Е. Особенности генезиса сульфидов золота и серебра месторождения Юное (Магаданская область, Россия) // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (7), с. 759—777.

- Пальянова Г.А., Кох К.А., Серёткин Ю.В.** Образование сульфидов золота и серебра в системе Au—Ag—S // Геология и геофизика, 2011а, т. 52 (4), с. 568—576.
- Пальянова Г.А., Кох К.А., Серёткин Ю.В.** Образование сульфидов золота и серебра из расплавов в системе Ag—Au—S (экспериментальные данные) // Докл. РАН, 2011б, т. 436, № 1, с. 89—93.
- Пальянова Г.А., Савва Н.Е., Округин В.М.** Генезис золото-серебряных сульфидов и селенидов месторождений Северо-Востока России // Тезисы докладов горно-геологической конференции «Золото северного обрамления Пацифики», (Магадан, 3—5 сентября 2011 г.), Магадан, СВКНИИ ДВО РАН, 2011в, с. 33—35.
- Рыбкин С.Г., Николаев Ю.Л., Баранкевич В.Г.** Изотермические сечения диаграмм Pb—Au—FeS и Pb—Ag—FeS при 1473 К // Журнал неорганической химии, 2006, т. 51, № 3, с. 470—473.
- Рябчиков И.Д., Орлова Г.П., Бабанский А.Д., Магазина Л.О., Цепин А.И.** Халькофильные металлы в процессах мантийного магмообразования и формирования ядра Земли // Российский журнал наук о Земле, 1999, т. 1, № 6, <http://elpub.wdcb.ru/journals/rjes/rus/v01/rje99023/htm#chap00>.
- Савва Н.Е., Пальянова Г.А.** Генезис сульфидов золота и серебра на месторождении Улахан (северо-восток России) // Геология и геофизика, 2007, т. 48 (10), с. 1028—1042.
- Савва Н.Е., Пальянова Г.А., Бянкин М.А.** О возможном механизме образования ютенбогаардитта и фишессерита на месторождении Купол // Материалы Всероссийской конференции «Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований». М., ИГЕМ РАН, 2010а, т. II, с. 173—175.
- Савва Н.Е., Пальянова Г.А., Колова Е.Е.** Минералы золота и серебра в зоне вторичного сульфидного обогащения (рудопроявление Крутое, северо-восток России) // Вестн. СВНЦ ДВО РАН, 2010б, № 1, с. 33—45.
- Сазонов А.М., Звягина Е.А., Леонтьев С.И., Вульф М.В., Полева Т.В., Чекушин В.С., Олейникова Н.В.** Ассоциации микро- и наноразмерных обособлений благороднометалльного комплекса в рудах // Журнал Сиб. федерального ун-та. Серия «Техника и технологии», 2008, № 1, с. 17—32.
- Синякова Е.Ф., Косяков В.И., Павлюченко В.С.** Поведение рудных компонентов при направленной кристаллизации расплава с составом, близким к природной Fe-Cu-Ni-S магматической жидкости, с микропримесями Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Ag и Co // Вестн. отделения наук о Земле РАН, 2006, № 1 (24), [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2006/informbul-1\\_2006/term-46.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/term-46.pdf).
- Служеникин С.Ф., Мохов А.В.** Золото и серебро в месторождениях Норильского района // Материалы Всероссийского симпозиума «Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов», 2002, М., ИГЕМ РАН, с. 326—330.
- Служеникин С.Ф., Мохов А.В.** Золото и серебро в Pt-Cu-Ni и Pt рудах Норильского района, распределение и формы нахождения // Материалы Всероссийской конференции «Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований». 2010, М., ИГЕМ РАН, т. II, с. 212—214.
- Спиридонов Э.М.** Минералы ряда золото-серебро магматогенных норильских сульфидных руд // Материалы Всероссийской конференции «Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований». М., ИГЕМ РАН, 2010а, т. II, с. 229—232.
- Спиридонов Э.М.** Обзор минералогии золота в ведущих типах Au минерализации // Золото Кольского полуострова и сопредельных регионов. Труды Всероссийской (с международным участием) научной конференции, посвященной 80-летию Кольского НЦ РАН. Апатиты, 26—29 сентября 2010 г. / Ред. Ю.Л. Войтеховский. Апатиты, Изд-во К & М, 2010б, с. 143—171.
- Спиридонов Э.М., Гриценко Ю.Д.** Эпигенетический низкоградный метаморфизм и Co-Ni-Sb-As минерализация в Норильском рудном поле. М., Научный мир, 2009, 217 с.
- Таусон В.Л., Миронов А.Г., Смагунов Н.В., Бугаева Н.Г., Акимов В.В.** Золото в сульфидах: состояние проблемы форм нахождения и перспективы экспериментальных исследований // Геология и геофизика, 1996, т. 37 (3), с. 3—14.
- Таусон В.Л., Пастушкова Т.М., Бессарабова О.И.** О пределе и форме вхождения золота в гидротермальный пирит // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (7), с. 924—933.
- Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Пастушкова Т.М.** О вхождении золота в пирротин и влиянии неавтономных фаз на его распределение // Геохимия, 2005, № 1, с. 96—100.
- Чареев Д.А.** Термодинамика пирит-пирротинового равновесия при температуре 500—730 К и давлении 1—5000 бар в системе Ag—Fe—S и *T-P* параметры образования металлического серебра: Автореф. дис. ... к.х.н. Черноголовка, ИЭМ РАН, 2006, 16 с.

- Barnes H.L.** Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Third edition. New York, John Wiley & Sons, 1997, 992 p.
- Barnes S.-J., Cox R.A., Zientek M.L.** Platinum-group element, gold, silver and base metal distribution in compositionally zoned sulfide droplets from the Medvezhy Creek Mine, Noril'sk, Russia // *Contr. Miner. Petrol.*, 2006, v. 152, p. 187—200.
- Barton M.D.** The Ag-Au-S system // *Econ. Geol.*, 1980, v. 75, p. 303—316.
- Barton M.D., Kieft C., Burke E.A.J., Oen I.S.** Uytendogaardtite, a new silver-gold sulfide // *Canad. Miner.*, 1978, v. 16, p. 651—657.
- Castor S.B., Sjoberg J.J.** Uytendogaardtite,  $Ag_3AuS_2$ , in the Bullford mining district, Nevada // *Canad. Miner.*, 1993, v. 31, p. 89—98.
- Cook N.J., Chryssoulis S.I.** Concentrations of 'invisible gold' in the common sulfides // *Canad. Miner.*, 1990, v. 28, p. 1—16.
- Czamanske G.K., Kunilov V.E., Zientek M.L., Cabri L.J., Likhachev A.P., Calk L.C., Oscarson R.L.** A proton-microprobe study of magmatic sulfide ores from the Noril'sk-Talnakh district, Siberia // *Can. Miner.*, 1992, v. 30, p. 249—287.
- Ebel D.S., Naldrett A.J.** Fractional crystallization of sulfide ore liquids at high temperature // *Econ. Geol.*, 1996, v. 91, p. 607—621.
- Ebel D.S., Naldrett A.J.** Crystallization of sulfide liquids and the interpretation of ore composition // *Canad. J. Earth Sci.*, 1997, v. 34, p. 352—365.
- Geiger T., Bischoff A.** Formation of opaque minerals in CK chondrites // *Planet. Space Sci.*, 1995, v. 43, № 3—4, p. 485—498.
- Mungall J.E., Andrews D.R.A., Cabri L.J., Sylvester P.J., Tubrett M.** Partitioning of Cu, Ni, Au, and platinum-group elements between monosulfide solid solution and sulfide melt under controlled oxygen and sulfur fugacities // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, v. 69, p. 4349—4360.
- Nadeau O., Williams-Jones A., Stix J.** Sulphide magma as a source of metals in arc-related magmatic hydrothermal ore fluids // *Nature Geoscience*, 2010, v. 3, p. 501—505.
- Osadchii E.G., Rappo O.A.** Determination of standard thermodynamic properties of sulfides in the Ag-Au-S system by means of a solid-state galvanic cell // *Amer. Miner.*, 2004, v. 89, p. 1405—1410.
- Pal'yanova G.A., Savva N.E.** Genesis of Au-Ag sulfides at the Ulakhan deposit (Russia) // *Proceedings of the 12th International symposium on water-rock interaction / Eds. T. Bullen, Y. Wang. China, Kunming, 2007, v. 1, p. 377—380.*
- Raghavan V.** Au-Fe-Pb-S (gold-iron-lead-sulphur) // *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 2009, v. 30, № 1, p. 111.
- Taylor L.A.** The system Ag-Fe-S: phase equilibria and mineral assemblages // *Miner. Depos.*, 1970a, v. 5, p. 41—58.
- Taylor L.A.** The system Ag-Fe-S: phase relations between 1200 and 700 °C // *Metall. Trans.*, 1970b, v. 1, p. 2523—2529.
- The Powder Diffraction File PDF-4+**, International Centre for Diffraction Data (ICDD), Release 2006.
- Wager L.R., Brown G.M.** Layered igneous complexes. Edinburgh, Oliver and Boyd, 1968, 588 p.
- Waldner P., Pelton A.D.** Thermodynamic modeling of the Fe-S system // *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 2005, v. 26, № 1, p. 23—38.

*Рекомендована к печати 15 июля 2011 г.  
А.С. Борисенко*

*Поступила в редакцию 5 июля 2010 г.,  
после доработки — 6 мая 2011 г.*