

ОБРАЗОВАНИЕ СУЛЬФИДОВ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В СИСТЕМЕ Au—Ag—S**Г.А. Пальянова¹, К.А. Кох¹, Ю.В. Серёткин^{1,2}**¹ *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*² *Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия*

Из расплавов $Ag_{2-x}Au_xS$ ($x = 0.1, 0.4, 0.8, 1.6$), т.е. в системе Ag—Au—S с весовыми соотношениями Au/Ag от 0.1 до 7.4, синтезированы сульфиды золота и серебра. Для диагностики и анализа состава твердых продуктов синтеза использованы методы оптической микроскопии, рентгенографии, а также микрозондовый анализ и сканирующая электронная микроскопия. Установлено, что для богатых серебром составов исходной двухкомпонентной системы $Ag_2S—Au_2S$ характерно образование акантита, твердых растворов $Ag_{2-x}Au_xS$ ($x < 0.5$) и электрума. При низких содержаниях серебра ($x > 1$) устойчивы петровскаит, высокопробное золото и сера. Промежуточным составам свойственно образование петровскаита и ютенбогаардтита или твердых растворов $Ag_{2-x}Au_xS$ ($0.5 < x < 1$). Результаты экспериментальных исследований в сочетании с данными по составу природных сульфидов золота и серебра позволяют предположить, что широкие вариации Au и Ag в ютенбогаардтите и петровскаите разных месторождений, по-видимому, следует связывать с неоднородным строением минеральных зерен и присутствием в сростаниях с ними твердых растворов $Ag_{2-x}Au_xS$. Обсуждается возможность магматического генезиса сульфидов золота и серебра, кристаллизующихся из Au—Ag-содержащих сульфидных расплавов. Предполагается, что «трудноизвлекаемое» золото в сульфидных рудах может быть связано с присутствием микровключений Au—Ag сульфидов.

*Au—Ag—S расплав, ютенбогаардтит, петровскаит, твердые растворы $Ag_{2-x}Au_xS$.***FORMATION OF GOLD AND SILVER SULFIDES IN THE SYSTEM Au—Ag—S****G.A. Pal'yanova, K.A. Kokh, and Yu.V. Seryotkin**

Gold and silver sulfides were synthesized from melts $Ag_{2-x}Au_xS$ ($x = 0.1, 0.4, 0.8, 1.6$) in the system Au—Ag—S with Au/Ag = 0.1–7.4. Optical microscopy, X-raying, electron probe microanalysis, and scanning electron microscopy were used to identify and analyze the solid products. It has been established that acanthite, solid solutions $Ag_{2-x}Au_xS$ ($x < 0.5$), and electrum are produced in the Ag-rich binary system $Ag_2S—Au_2S$. Petrovskaitite, high-fineness gold, and sulfur are produced in the systems with low Ag contents ($x > 1$). The systems with an intermediate composition produce petrovskaitite, uytenbogaardtite, and solid solutions $Ag_{2-x}Au_xS$ ($0.5 < x < 1$). The results of experimental studies together with data on the compositions of natural gold and silver sulfides suggest that the wide variations in Au and Ag contents in uytenbogaardtite and petrovskaitite from different deposits are, most likely, due to the inhomogeneous structure of mineral grains and the presence of solid solutions $Ag_{2-x}Au_xS$. It is assumed that gold and silver sulfides crystallizing from Au—Ag-containing sulfide melts might be of magmatic genesis. Poorly extractable gold in sulfide ores might be present as microinclusions of Au—Ag sulfides.

Au—Ag—S melt, uytenbogaardtite, petrovskaitite, solid solutions $Ag_{2-x}Au_xS$ **ВВЕДЕНИЕ**

До сих пор нет единой точки зрения на формы нахождения золота и серебра в главных сульфидах (пирит, пирротин, галенит, сфалерит, халькопирит, борнит и др.) рудных месторождений разного генезиса. Помимо «невидимой» (изоморфной) формы золота и серебра в этих сульфидах возможно существование и микровключений минералов благородных металлов. Наиболее распространенными минералами золота и серебра в системе Ag—Au—S являются их самородные формы [Петровская и др., 1976; Boyle, 1968, 1979] — высокопробное золото (пробность 1000—700 ‰, в мольных долях — $Ag_{0.0}Au_{1.0}$ — $Ag_{0.44}Au_{0.56}$), электрум (700—250 ‰, $Ag_{0.44}Au_{0.56}$ — $Ag_{0.85}Au_{0.15}$), кюстелит (250—100 ‰, $Ag_{0.85}Au_{0.15}$ — $Ag_{0.94}Au_{0.06}$) и самородное серебро (<100, $Ag_{0.94}Au_{0.06}$ — $Ag_{1.0}Au_{0.0}$). Анализ продуктивных на золото и серебро парагенезисов золоторудных и комплексных золотосодержащих месторождений разных групп указывает также на широкое распространение самородного золота с акантитом (аргентитом) [Петровская и др., 1976; Boyle, 1968, 1979; Пальянова, 2008; Pal'yanova, 2008]. Открытые в 80-е годы прошлого столетия Au—Ag сульфиды, ютенбогаардтит и петровскаит [Barton et al., 1978; Нестеренко и др., 1984] оказались достаточно распространенными и к настоящему времени установлены в рудах около трех десятков месторождений и рудопроявлений [Пальянова, Савва, 2007]. Согласно экспериментальным

данным [Hirsch et al., 1966; Barton, 1980], в системе Ag—Au—S при температурах выше ~ 750 °C образуется сульфидный расплав, а в интервале температур ~ 750 — 300 °C существуют три типа твердых растворов $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$: Ag_{2-x}S ($x \rightarrow 0$) — $\text{Au}_{0.1}\text{Ag}_{1.9}\text{S}$, $\text{Au}_{0.1}\text{Ag}_{1.9}\text{S}$ — $\text{Au}_{0.4}\text{Ag}_{1.6}\text{S}$ и $\text{Au}_{0.4}\text{Ag}_{1.6}\text{S}$ — $\text{Au}_{1.8}\text{Ag}_{0.2}\text{S}$ с границентрированной (*F*), объемно-центрированной (*I*) и примитивной (*P*) кубическими ячейками соответственно. С понижением температуры они переходят в α -аргентит (Ag_2S , фазовый переход $\gamma \leftrightarrow \alpha$ при 580 °C), β -акантит (Ag_2S , $\alpha \leftrightarrow \beta$ при 177 °C), β -ютенбогаардит (Ag_3AuS_2 , $\alpha \leftrightarrow \beta$ при 183 °C) и β -петровскит (AgAuS , $\alpha \leftrightarrow \beta$ при 307 °C).

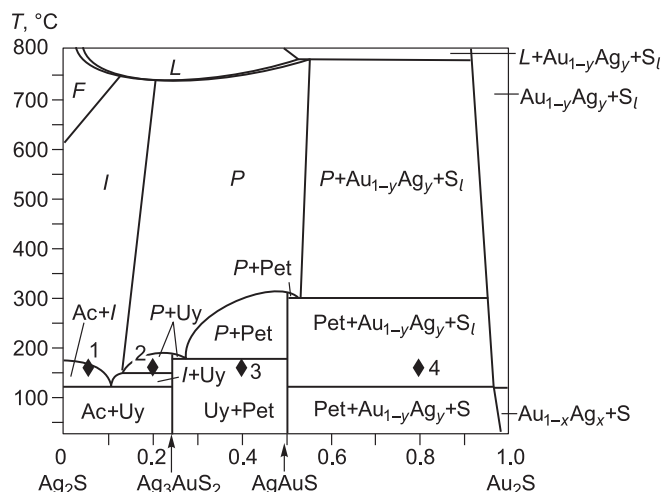
Не совсем ясным представляется генезис Au-Ag сульфидов, а также их ассоциаций с самородным золотом. Анализ составов ютенбогаардита и петровскита разных месторождений показал значительные отклонения их от стехиометрии, что позволило предположить существование твердых растворов $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$ в природных процессах [Пальянова, Савва, 2007]. Ранее были проведены минералого-геохимические исследования руд месторождений Улахан и Юное (северо-восток России), для которых разработаны физико-химические модели образования Au-Ag сульфидов в зоне гипергенеза и в низкотемпературных гидротермальных процессах [Pal'yanova, Savva, 2007; Пальянова, Савва, 2009]. С целью проверки «магматической» гипотезы и выявления условий образования Au-Ag сульфидов проведены эксперименты по их синтезу из расплавов исходной двухкомпонентной системы* Ag_2S — Au_2S . Ранее сульфиды золота и серебра были синтезированы преимущественно путем спекания золото-серебряных сплавов с серой или смеси элементов главным образом при температурах ниже 700 °C [Graf, 1968; Folmer et al., 1976; Barton, 1980; Некрасов и др., 1990; Sakai et al., 1991; Osadchii, Rappo, 2004]. Цель данной работы — синтезировать Au-Ag сульфиды из расплавов и выявить особенности условий образования ютенбогаардита, петровскита и твердых растворов $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$ в системе Ag—Au—S без избытка серы со стартовыми соотношениями $(\text{Au} + \text{Ag})/\text{S} \sim 2$. Моделирование возможного магматического генезиса сульфидов золота и серебра представляет интерес с точки зрения выявления первичных форм нахождения золота и серебра в сульфидных рудах.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО СИНТЕЗУ Au-Ag СУЛЬФИДОВ ИЗ РАСПЛАВОВ

В системе Ag—Au—S исследованы твердые фазы, полученные из расплавов $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$ ($x = 0.1, 0.4, 0.8$ и 1.6) с весовыми соотношениями Au/Ag, варьирующими в интервале от 0.1 до 7.4 (таблица) при соотношении атомных количеств $(\text{Au} + \text{Ag})/\text{S} \sim 2$. Заданные составы показаны точками 1—4 на рис. 1, который отражает фазовые взаимоотношения в широком интервале температур для разреза Ag_2S — Au_2S по данным [Barton, 1980; Osadchii, Rappo, 2004]. В качестве исходных веществ в экспериментах были взяты золото, серебро (99.99 %) и сера (особо чистая). Суммарные навески составляли ~ 200 мг, точность взвешивания ± 0.05 мг (весы Mettler Instrument Ag CH-8606 Greifensee-Zurich). Для предотвращения разрыва контейнеров от избыточного давления серы, нагрев смеси проводили в течение трех суток. Вакуумированные кварцевые ампулы, нагретые до 1050 °C, выдерживали в течение 12 ч, а затем охлаждали до 150 °C и отжигали 14 дней. После окончания отжига печь отключали и ампулы охлаждались до комнатной температуры около 7 ч. Объем свободного пространства в ампулах после экспериментов не превышал 7—10 %, поэтому присутствие газовой фазы не учитывалось. Продукты кристаллизации расплава были изучены методами оптической и электронной микроскопии, а также рентгенографически. Полированные шлифы готовили из 1/3 каждого образца. Химический состав фаз определен на

Рис. 1. Сечение Ag_2S — Au_2S фазовой диаграммы системы Au—Ag—S, по [Barton, 1980; Osadchii, Rappo, 2004], и исходные составы расплавов $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$.

Ac — акантит, Uy — ютенбогаардит, Pet — петровскит, $\text{Au}_{1-y}\text{Ag}_y$ —Au-Ag сплав (y — мольная доля серебра), S_l — жидкая сера, S — сера (кристаллическая), L — расплав, *F*, *I* и *P* — твердые растворы Ag_{2-x}S ($x \rightarrow 0$) — $\text{Ag}_{1.9}\text{Au}_{0.1}\text{S}$, $\text{Ag}_{1.9}\text{Au}_{0.1}\text{S}$ — $\text{Ag}_{1.6}\text{Au}_{0.4}\text{S}$ и $\text{Ag}_{1.6}\text{Au}_{0.4}\text{S}$ — $\text{Ag}_{0.2}\text{Au}_{1.8}\text{S}$ с границентрированной, объемно-центрированной и примитивной кубической ячейками соответственно. Ромбы (1—4) соответствуют исходным составам экспериментов и температурам отжига синтезированных фаз.



* Использованы термины: исходные компоненты, исходная система, фазы, твердые растворы, как они определены в работе [Белеванцев, 1998].

Исходные составы системы Ag—Au—S ((Au + Ag)/S ~ 2) и результаты исследования сульфидов золота и серебра, по данным микронзондового анализа

№ экс-перимента	Формульный исходный состав системы, синтезированные твердые фазы	Содержания элементов в исходной системе и синтезированных твердых фазах**				Исходные массовые отношения Au/Ag, формульные единицы синтезированных твердых фаз
		Ag	Au	S	Σ	
1	Ag _{1.90} Au _{0.10} S	159.7	15.7	25.0	200.4	Au/Ag=0.1
		<i>79.84</i>	<i>7.67</i>	<i>12.49</i>	<i>100.00</i>	
	Акантит (Ag ₂ S)	63.33	3.33	33.33	99.99	Ag _{1.93} Au _{0.00} S
		85.63	0.00	13.17	98.90	
		65.90	0.00	34.10	100.00	
		87.01*	0.00*	12.99*	100.00*	
		66.57*	0.00*	33.43*	100.00*	
		74.01*	13.80*	12.19*	100.00*	
Твердый раствор (Ag _{2-x} Au _x S)	60.38*	6.17*	33.46*	100.00*	Ag _{1.80} Au _{0.20} S	
2	Ag _{1.60} Au _{0.40} S	122.0	55.6	22.6	200.2	Au/Ag = 0.5
		<i>60.89</i>	<i>27.80</i>	<i>11.31</i>	<i>100.00</i>	
		53.33	13.33	33.33	99.99	
	Ютенбогаардит (Ag ₃ AuS ₂)	52.05	36.05	10.43	98.52	Ag _{1.48} Au _{0.55} S
		48.71	18.47	32.82	100.00	
	Твердый раствор (Ag _{2-x} Au _x S)	59.44	27.24	11.26	97.94	Ag _{1.59} Au _{0.40} S
		52.95	13.29	33.76	100.00	
3	Ag _{1.20} Au _{0.80} S	81.2	98.8	20.3	200.3	Au/Ag = 1.2
		<i>40.57</i>	<i>49.38</i>	<i>10.05</i>	<i>100.00</i>	
		40.00	26.67	33.33	100.00	
	Петровскинит (AgAuS)	34.1	54.01	10.15	98.26	Ag _{1.00} Au _{0.87} S
		34.86	30.24	34.90	100.00	
	Ютенбогаардит (Ag ₃ AuS ₂)	34.01*	55.04*	10.95*	100.00*	Ag _{0.92} Au _{0.82} S
		33.68*	29.85*	36.48*	100.00*	
		56.21	32.10	10.20	98.52	
		52.01	16.26	31.73	100.00	
		55.10*	33.64*	11.26*	100.00*	
49.46*	16.54*	34.00*	100.00*	Ag _{1.64} Au _{0.51} S		
4	Ag _{0.40} Au _{1.60} S	21.9	161.5	16.9	200.3	Au/Ag = 7.4
		<i>11.05</i>	<i>80.73</i>	<i>8.21</i>	<i>99.99</i>	
		13.33	53.33	33.33	99.99	
	Петровскинит (AuAgS)	29.69	60.88	10.71	101.28	Ag _{0.82} Au _{0.92} S
		29.40	33.03	36.57	100.00	
		28.18*	61.12*	10.70*	100.00*	
		28.86*	34.28*	36.86*	100.00*	

* Данные, полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO1430VP, снабженного энергетическим спектрометром OXFORD.

** Полуужирный 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.

микроанализаторе Camebax-Micro и сканирующем электронном микроскопе LEO-1430VP, снабженном энергетическим спектрометром OXFORD (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск). В качестве эталонов использовали Au, Ag, Au-Ag сплав (750 ‰), а также FeS и FeS₂. Точность микрорентгеноспектрального анализа оценивается в 2 мас.%. Минимальный уровень определения элементов составляет 0.05 мас.% для золота и серебра и 0.02 мас.% для серы.

Для определения оптимальной длительности отжига на примере исходного состава Ag_{2-x}Au_xS (x = 0.4) 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 в экспериментах без отжига и длительностью 7 сут, характеризуются неоднородностью состава по данным микронзондового анализа и содержат, по-видимому, дополнительную фазу, близкую к исходному составу системы $\text{Ag}_{1.6}\text{Au}_{0.4}\text{S}$.

Рентгеновское исследование синтезированных фаз выполнено на дифрактометре STADI MP фирмы Stoe (излучение $\text{CuK}\alpha_1$, графитовый монохроматор) с линейным позиционным детектором в режиме геометрии Брэгга-Брентано высокого разрешения. В качестве внешнего эталона использован порошок кремния (кубическая сингония, $a = 5.4312 \text{ \AA}$). Обработка дифракционных профилей проводилась с использованием пакетов программ WinXPow (Stoe) и DIFFRACplus EVA (Bruker).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ Au-Ag СУЛЬФИДОВ

Химический состав

Результаты микронзондового и микроспектрального анализов Au-Ag сульфидов, синтезированных в экспериментах, приведены в таблице. В эксперименте 1 в продуктах кристаллизации исходного расплава $\text{Ag}_{1.9}\text{Au}_{0.1}\text{S}$, т.е. с самым низким $\text{Au}/\text{Ag} = 0.10$, установлены два Au-Ag сульфида и Au-Ag твердый раствор (или Au-Ag сплав) (рис. 2, *a*). Спектры (см. рис. 2, *б*, *в*) и данные микронзондового анализа сульфидов золота и серебра указывают на их разный состав (см. таблицу). Одна из фаз имеет состав, близкий к стехиометрии акантита или аргентита — Ag_2S . Вторую фазу следует отнести к твердому раствору $\text{Ag}_{1.8}\text{Au}_{0.2}\text{S}$. Au-Ag сплав ($\text{Ag}_{0.51}\text{Au}_{0.49}$, пробность 600 ‰) встречается в виде округлых ярко-желтых зерен и иногда образует микрокристаллы в форме ромбододекаэдров на поверхности образца.

В эксперименте 2 в продуктах кристаллизации расплава $\text{Ag}_{1.6}\text{Au}_{0.4}\text{S}$ (см. таблицу, $\text{Au}/\text{Ag} = 0.46$) также установлены два Au-Ag сульфида (рис. 3, *a*). Микронзондовый анализ показал, что одна из фаз

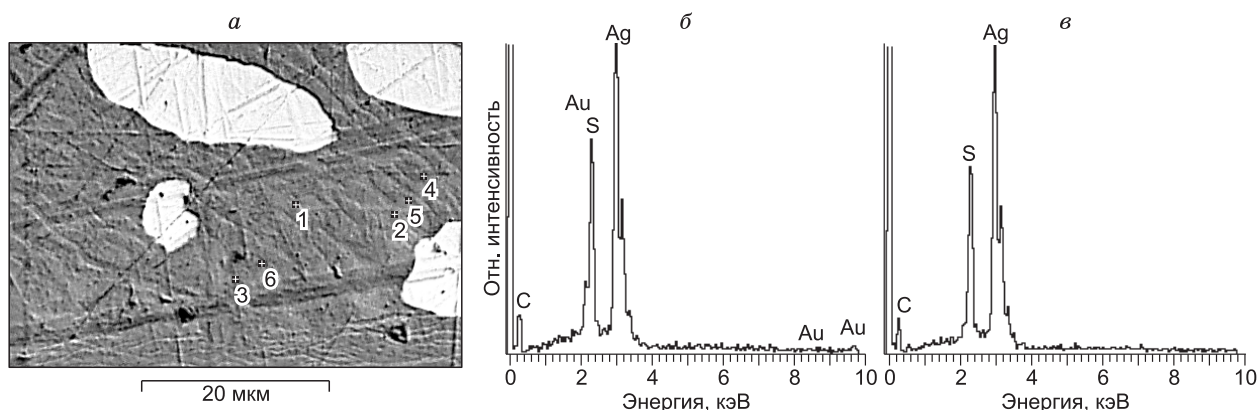


Рис. 2. Микрофотография образцов, синтезированных из расплава $\text{Ag}_{1.9}\text{Au}_{0.1}\text{S}$, во вторичных электронах (*a*) и спектры Au-Ag-сульфидных фаз — твердый раствор $\text{Ag}_{1.8}\text{Au}_{0.2}\text{S}$ (точки 1—3 на рис. *a*) (*б*) и Ag_2S (точки 4—6 на рис. *a*) (*в*).

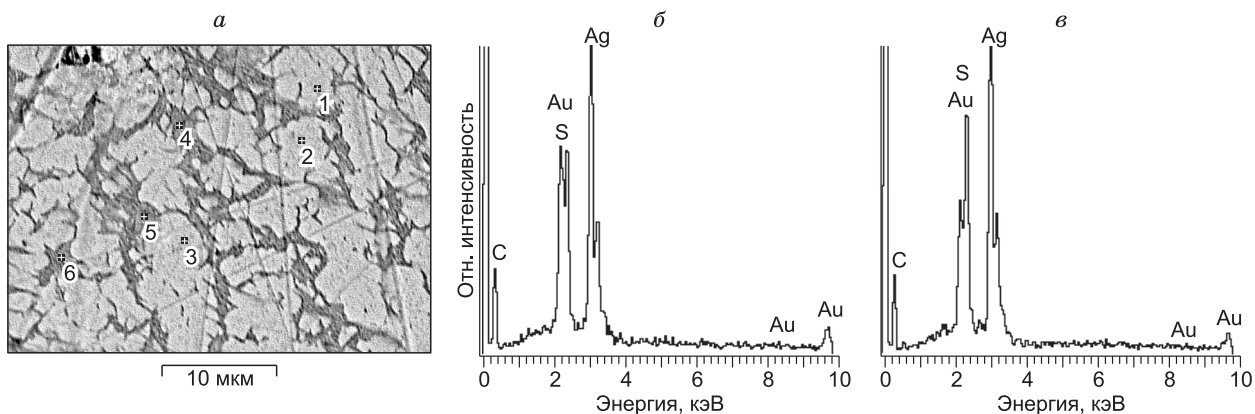


Рис. 3. Микрофотография образцов, синтезированных из расплава $\text{Ag}_{1.6}\text{Au}_{0.4}\text{S}$ (*a*) и спектры Au-Ag-сульфидных фаз — ютенбогарттит Ag_3AuS_2 (светло-серая фаза — точки 1—3 на рис. *a*) (*б*) и твердый раствор $\text{Ag}_{1.7}\text{Au}_{0.3}\text{S}$ (серая фаза — точки 4—6 на рис. *a*) (*в*).

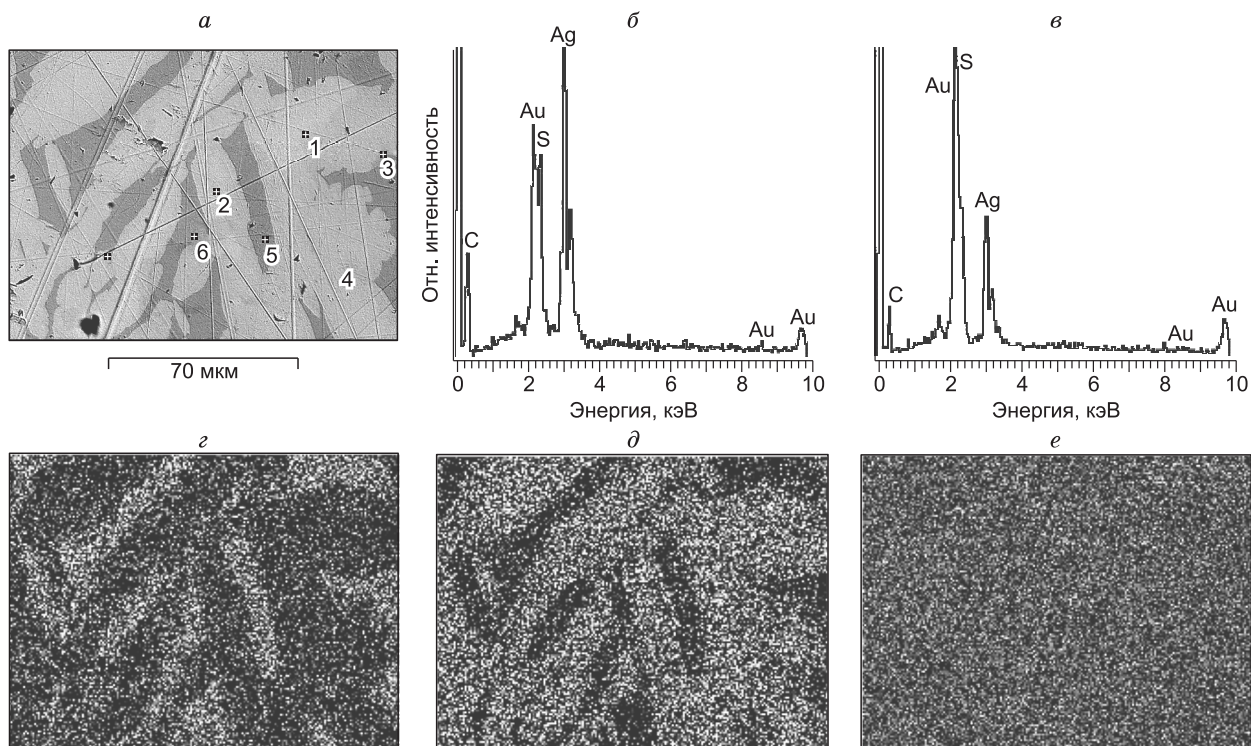


Рис. 4. Микрофотографии образцов (*а*) и спектры двух Au-Ag-сульфидных фаз — ютенбогаардит (точки 1, 2 на рис. *а*) (*б*) и петровскит (точки 4—6 на рис. *а*) (*в*), синтезированных из расплава $\text{Ag}_{1.2}\text{Au}_{0.8}\text{S}$, а также распределение Ag, Au и S (*г*—*е*) по площади сканирования в характеристических лучах $\text{Ag}L_{\alpha_1}$, $\text{Au}M_{\alpha_1}$, SK_{α_1} соответственно.

имеет состав, сходный с ютенбогаардитом $\text{Ag}_{1.48}\text{Au}_{0.55}\text{S}$ или Ag_3AuS_2 и вторая — Au-Ag сульфид состава $\text{Ag}_{1.59}\text{Au}_{0.4}\text{S}$ — твердый раствор $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$ ($x = 0.4$) (см. таблицу). Спектры этих фаз иллюстрируют различия в составе (см. рис. 3, *б*, *в*) и подтверждают наличие двух сульфидов золота и серебра.

В эксперименте 3 в продуктах кристаллизации расплава $\text{Ag}_{1.2}\text{Au}_{0.8}\text{S}$ (см. таблицу, $\text{Au}/\text{Ag} = 1.2$) визуально хорошо различимы два Au-Ag сульфида. Они в пределах аналитической ошибки идентичны стехиометрическому составу ютенбогаардита и петровскита — $\text{Ag}_{1.5}\text{Au}_{0.5}\text{S}$ или Ag_3AuS_2 и AgAuS соответственно (см. таблицу). На рис. 4 показаны фото, спектры этих фаз, а также распределение элементов по площади сканирования, подтверждающие наличие двух Au-Ag сульфидов. Au-Ag сплавы в экспериментах 2 и 3 присутствуют в незначительных количествах и установлены только на поверхности

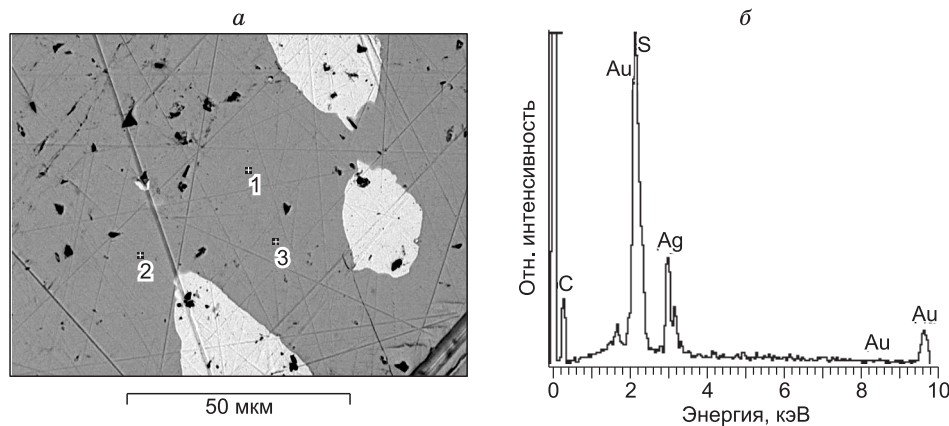


Рис. 5. Микрофотографии образцов, синтезированных из расплава $\text{Ag}_{0.4}\text{Au}_{1.6}\text{S}$ (*а*), и спектры петровскита AgAuS (точки 1—3 на рис. *а*) (*б*).

образцов в виде единичных мелких кристаллов, состав и пробность этих сплавов — $\text{Ag}_{0.44}\text{Au}_{0.56}$ (690 %) и $\text{Ag}_{0.32}\text{Au}_{0.68}$ (800 %) соответственно.

В эксперименте 4 в продуктах кристаллизации расплава $\text{Ag}_{0.4}\text{Au}_{1.6}\text{S}$ с самым высоким из исследованных Au/Ag отношением (7.4) установлен Au-Ag сульфид и высокопробный сплав ($\text{Ag}_{0.06}\text{Au}_{0.94}$, пробность 960 %) (рис. 5, а), а также сера (в виде желтого налета на внутренней поверхности ампулы). Синтезированный Au-Ag сульфид отличается от идеального состава AgAuS , однако различия лежат в пределах точности микрозондового и микроспектрального анализов (см. таблицу).

Следует отметить, что в отраженном свете Au-Ag сульфиды в зависимости от состава имеют цвет от светло- до темно-серого при наличии розового, голубого или желтого оттенков. Структуры распада Au-Ag сульфидов хорошо видны на рис. 2, а, 3, а и 4, а, г, д.

Рентгенодифракционные данные. По результатам рентгеновских исследований синтезированные Au-Ag сульфиды имеют характеристики, идентичные низкотемпературным акантиту (в опыте с $x = 0.1$), смеси акантита и ютенбогаардтита (при $x = 0.4$) или смеси ютенбогаардтита и петровскаита ($x = 0.8$) или только петровскаита ($x = 1.6$) [Selected..., 1999, карты № 14-00-72, 19-1146, 20-461]. Сульфиды золота и серебра из экспериментов 1 и 2 имеют сходные характеристики, подобные Au-Ag твердым сульфидным растворам, рентгеновские данные для которых приведены в [Folmer et al., 1976]. По представленной группе соединений структурные данные весьма ограничены. Так, в рентгенографической базе данных [МИНКРИСТ, 2009] сложные Au-Ag сульфиды представлены только кубическим ютенбогаардтитом. Поэтому провести сравнение с расчетной дифракционной картиной не представляется возможным.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ПРИЛОЖЕНИЕ К ПРИРОДНЫМ ПРОЦЕССАМ

Результаты экспериментов, представленные в настоящей работе, подтверждают возможность кристаллизации сульфидов золота и серебра из расплавов $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$ и свидетельствуют об образовании в этих условиях метастабильных Au-Ag-сульфидных твердых растворов. Из расплавов, богатых серебром исходной системы, при отжиге 150 °С, так же как и при 700 °С [Пальянова и др., 2010], установлено образование акантита, твердых растворов $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$ ($x < 0.5$) и электрума. В системах с низкими содержаниями серебра устойчивы петровскаит, высокопробное золото и сера. Для промежуточных составов характерно образование ютенбогаардтита, петровскаита или твердых растворов $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$ ($0.5 < x < 1$) [Пальянова и др., 2010]. Мы полагаем, что Au-Ag твердые растворы, присутствующие в малых количествах в экспериментах с пониженными исходными содержаниями золота ($x < 1$), могли образоваться в процессе кристаллизации сульфидного расплава из-за недостатка серы, обусловленного наличием паров серы в свободном объеме ампул. Окрашенные в желтый цвет внутренние поверхности ампул после опытов свидетельствуют о конденсации серы из газовой фазы при охлаждении. Согласно тройной диаграмме $\text{Ag}-\text{Au}-\text{S}$ [Barton, 1980], в системе с концентрациями серы меньше 33.33 ат.%, т.е. ниже линии $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Au}_2\text{S}$, становится устойчивой ассоциация Au-Ag сульфидов с Au-Ag твердыми растворами.

Известно, что повышенные концентрации золота и серебра отмечаются для магматических сульфидных руд, однако формы нахождения этих металлов остаются малоизученными [Спиридонов, 2010]. В рудах месторождений Норильского района установлено, что значительная часть золота и серебра присутствует в виде твердых растворов Au-Ag и других минералов, среди которых есть сульфиды, теллуриды и селениды благородных металлов. Так, например, сульфид серебра часто встречается в халькопирит-пиритовых и халькопирит-борнитовых рудах [Служеникин, Мохов, 2002]. Au-Ag сульфиды установлены в сульфидных рудах Талнахского месторождения [Служеникин, Мохов, 2010]. Таким образом, можно предполагать более широкое распространение сульфидов золота и серебра в сульфидных рудах магматогенного генезиса. Низкотемпературные акантит, ютенбогаардтит и петровскаит могут образовываться в результате распада Au-Ag-сульфидных твердых растворов, а также последующего перераспределения в гидротермальных и гипергенных процессах, осложняющих выявление первичных парагенезисов.

Данные по составам Au-Ag сульфидов месторождений разного генезиса приведены на рис. 6 [Barton et al., 1978; Chen Zhen-jie et al., 1979; Нестеренко и др., 1984; Конеев и др., 1986; 1996; Некрасов и др., 1988; Брадинская и др., 1990; Castor, Sjoberg, 1993; Marcoux et al., 1993; Савва, 1995, 1996; Sheets et al., 1995; Альшевский, 2001; Самусиков и др., 2002; Greffié et al., 2002; Warmada et al., 2003; Vikent'ev, 2006; Гаськов и др., 2006; Савва, Пальянова, 2007; Анисимова и др., 2008; Пальянова, Савва, 2009]. Природные сульфиды золота и серебра охватывают широкий интервал составов, лежащий между Ag_3AuS_2 и AgAuS , выходя за его пределы. Данные Г.С. Анисимовой с соавторами [2008] для Au-Ag сульфидов месторождения Бадран охватывают широкий интервал составов: Au = 13.8—50.8, Ag = 72.9—29.1 и S = 8.9—16.4 мас.%. По данным этих авторов для Задержного месторождения интервал концентраций элементов еще шире: Au = 13.4—54.6, Ag = 70.0—33.4 и S = 8.3—18.3 мас.%. Сульфид серебра — акан-

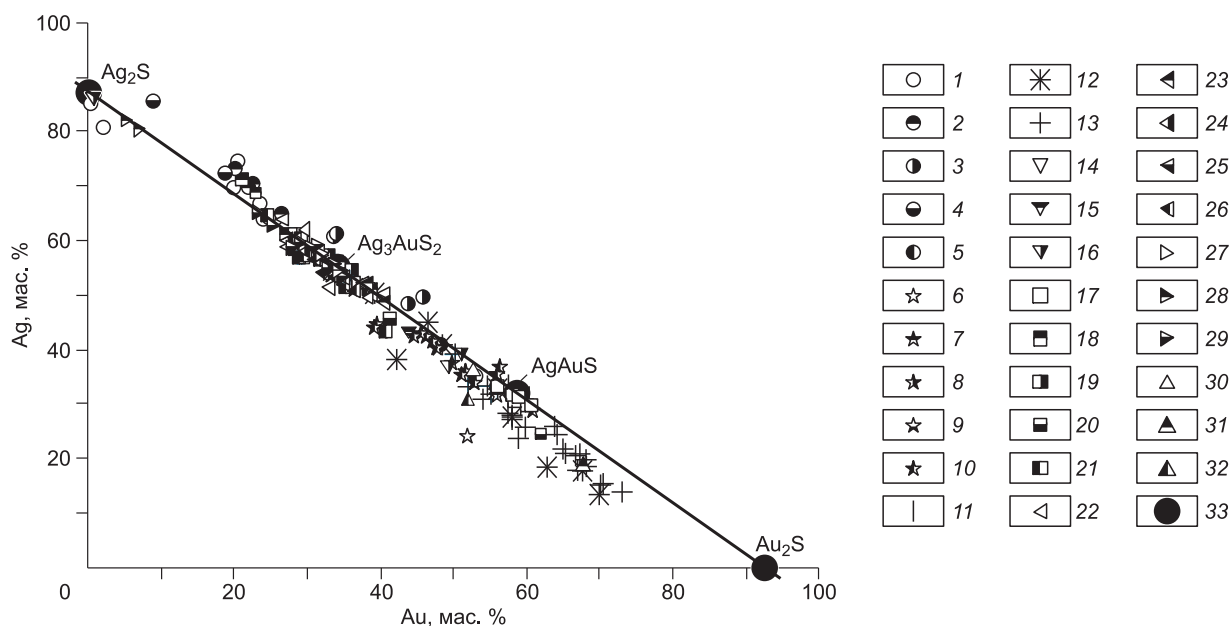


Рис. 6. Содержание золота и серебра в природных Au-Ag сульфидах месторождений:

1 — Юное [Савва, 1995; Пальянова, Савва, 2009]; 2 — Улахан [Савва, 1995; Савва, Пальянова, 2007]; 3 — Кубака, 4 — Джульетта [Савва, 1995]; 5 — Дорожное, 6 — Школьное, 7 — Кучукан, 8 — Игуменовское, 9 — Солнечное [Альшевский, 2001]; 10 — Якутское, 11 — Альфа [Некрасов и др., 1988; Самусиков и др., 2002]; 12 — Задержное, 13 — Бадран [Анисимова и др., 2008]; 14 — Змеиногорск [Barton et al., 1978]; 15 — Хопто [Гаськов и др., 2006]; 16 — Учалинское (Урал) [Vikent'ev, 2006]; 17 — Майкаин (Казахстан) [Нестеренко и др., 1984]; 18 — Кочбулак (Узбекистан) [Конеев и др., 1996]; 19 — Караулхан (Узбекистан) [Конеев и др., 1986]; 20 — Кызылалмасай (Узбекистан) [Конеев, 2006]; 21 — Понгкор (США) [Warmada et al., 2003]; 22 — Назарено (Перу) [Greffié et al., 2002; Warmada et al., 2003]; 23 — Широган (Индонезия) [Marcoux et al., 1993]; 24 — Комсток (США) [Barton et al., 1978]; 25 — Тамбанг Сейво (Индонезия) [Barton et al., 1978]; 26 — Лаг Баллфрор [Castor, Sjoberg, 1993]; 27 — Ориджинал Баллфрор [Castor, Sjoberg, 1993]; 28 — Монинг Стар (США) [Sheets et al., 1995]; 29 — б/назв. (Узбекистан) [Брадинская и др., 1990]; 30 — Гуангдонг, 31 — Анчуй, 32 — Гансу (Китай) [Chen Zhen-jie et al., 1979]. 33 — теоретические составы фаз Au-Ag сульфидов.

тит (аргентит) также может содержать примеси золота [Савва, 1996; Vikent'ev, 2006; Пальянова, Савва, 2009]. Во многих работах отмечена нестабильность составов Au-Ag сульфидов при определении их микрорентгеноспектральным анализом [Barton et al., 1978; Нестеренко и др., 1984; Брадинская и др., 1990; Некрасов, 1992; Castor, Sjoberg, 1993; Warmada et al., 2003]. По данным А.В. Альшевского [2001], петровскаит иногда содержит мельчайшие включения ютенбогаардтита, акантита и высокопробного золота. Многие авторы [Брадинская и др., 1990; Marcoux et al., 1993] при описании характера ассоциаций ютенбогаардтита и акантита указывают на наличие структур распада. Неоднородность синтезированных ютенбогаардтита и петровскаита отмечена в работах [Graf, 1968; Folmer et al., 1976; Некрасов и др., 1990; Sakai et al., 1991; Osadchii, Rappo, 2004].

Таким образом, результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о возможности образования Au-Ag сульфидов из расплавов $Ag_{2-x}Au_xS$. В результате отжига происходит упорядочение структуры сульфидов золота и серебра, образование низкотемпературных полиморфных модификаций — акантита, ютенбогаардтита и петровскаита, а также Au-Ag-сульфидных твердых растворов с разными соотношениями Au/Ag, отличающимися от исходного состава расплава. Нестехиометричность составов природных ютенбогаардтита, петровскаита и Au-содержащего акантита может быть связана с неоднородным строением минеральных зерен или присутствием в сростании с ними метастабильных твердых растворов Au-Ag сульфидов. Возможно, нахождение микровключений сульфидов золота и серебра в сульфидных рудах позволит понять одну из причин образования «трудноизвлекаемого» золота.

Авторы признательно благодарят сотрудников Аналитического центра (ИГМ СО РАН) Н.С. Карманову, А.Т. Титову и Е.Н. Нигматулиной за выполненную работу, а также В.И. Белеванцеву и А.С. Борисенко за ценные замечания и предложения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-05-00233а).

ЛИТЕРАТУРА

Альшевский А.В. Сульфидные минералы золота на Северо-Востоке России: нахождение, особенности состава и генезиса // Проблемы геологии и металлогении Северо-Востока Азии на рубеже тысячелетий. Т. 2. Металлогения. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН, 2001, с. 135—138.

Анисимова Г.С., Кондратьева Л.А., Лескова Н.В. Сульфидные соединения золота и серебра в золоторудных месторождениях Восточной Якутии // Отечественная геология, 2008, № 5, с. 24—32.

Белеванцев В.И. Обобщенный подход к химико-термодинамическому описанию растворов, гомогенных и гетерогенных процессов с участием форм // Журнал структурной химии, 1998, т. 39, № 2, с. 275—281.

Брадинская Е.М., Ущановская З.Ф., Баранкевич В.Г., Фомина В.А. Новая находка ютенбогаардита в СССР // Докл. АН СССР, 1990, т. 310, № 1, с. 183—188.

Гаськов И.В., Акимцев В.А., Ковалев К.Р., Сотников В.И. Золотосодержащие минеральные ассоциации месторождений медно-рудного профиля Алтае-Саянской складчатой области // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (9), с. 996—1005.

Конеев Р.И. Наноминералогия золота. СПб., DELTA, 2006, 220 с.

Конеев Р.И., Чеботарев Г.М., Байбеков Э.Ф. Золото-серебряный сульфид из зоны окисления рудопоявления Караулхана (Западный Узбекистан) // Зап. Узб. отд. ВМО, 1986, вып. 39, с. 5—8.

Конеев Р.И., Гертман Ю.Л., Халмухамедов Т.Р. Новые данные о минералогии зоны гипергенеза золоторудных месторождений Восточного Узбекистана // Узб. геол. журн., 1996, № 1, с. 39—44.

МИНКРИСТ. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов. 2009, <http://database.iem.ac.ru/mincryst>

Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М., Наука, 1992, 332 с.

Некрасов И.Я., Самусиков В.П., Лескова Н.В. Первая находка сульфида $AgAuS$ — аналога петровскаита // Докл. АН СССР, 1988, т. 303, № 4, с. 944—947.

Некрасов И.Я., Лунин С.Е., Егорова Л.Н. Рентгенографическое изучение соединений системы $Au-Ag-S-Se$ // Докл. АН СССР, 1990, т. 311, № 4, с. 943—946.

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

Пальянова Г.А. Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидро-термального рудообразования. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2008, 221 с.

Пальянова Г.А., Савва Н.Е. Сульфиды золота и серебра: состав, минеральные ассоциации, условия образования // Химическая технология, 2007, т. 8, № 9, с. 411—421.

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., Сереткин Ю.В., Кох К.А., Савва Н.Е. Петровскаит и другие сульфиды золота и серебра: состав, морфологические и структурные особенности, условия образования // Материалы Всероссийской конференции «Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований». М., ИГЕМ РАН, 2010, т. II, с. 129—131.

Петровская Н.В., Сафонов Ю.Г., Шер С.Д. Формации золоторудных месторождений // Рудные формации эндогенных месторождений. Т. 2. Формации эндогенных месторождений золота, колчеданов, свинца, цинка и ртути. М., Наука, 1976, с. 3—110.

Савва Н.Е. Принцип эволюционной систематики минералов серебра. Магадан, СВ НЦ ДВО РАН, 1995, 49 с.

Савва Н.Е. Электрум-акантит-ютенбогаардитовый минеральный тип золото-серебряного оруденения в трубчатых неках риолитов // Минералогия и генетические особенности месторождений золота и серебра. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН, 1996, с. 66—81.

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.

Самусиков В.П., Некрасов И.Я., Лескова Н.В. Золото-серебряный сульфоселенид $(AgAu)_2(S,Se)$ из месторождения «Якутское» // Зап. ВМО, 2002, № 6, с. 61—64.

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». М., ИГЕМ РАН, 2002, 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: типо-

морфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований». М., ИГЕМ РАН, 2010, 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, 2010, т. II, с. 229—232.

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. Uytenbogaardtite, a new silver-gold sulfide // *Canad. Miner.*, 1978, v. 16, p. 651—657.

Boyle R.W. The geochemistry of silver and its deposits // *Canad. Geol. Surv. Bull.* 160, 1968, 264 p.

Boyle R.W. The geochemistry of gold and its deposits. *Canad. Geol. Surv. Bull.* 280, 1979, 584 p.

Castor S.B., Sjöberg J.J. Uytenbogaardtite, Ag_3AuS_2 , in the Bullrog mining district, Nevada // *Canad. Miner.*, 1993, v. 31, p. 89—98.

Chen Zhen-jie, Guo Yong-fen, Zen Ji-liang, Xu Wen-yuan, Wang Feng-ge. On discovery and investigation of liujinyinite // *Kexue Tongbao*, 1979, 24, p. 843—848.

Folmer J.C.W., Hofman P., Wieggers G.A. Order-disorder transitions in the system $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$ ($0 < x < 1$) // *J. Less-Common Metals*, 1976, v. 48, p. 251—268.

Graf R.B. The system Ag_3AuS_2 — Ag_2S // *Amer. Miner.*, 1968, v. 53, p. 496—500.

Greffié C., Bailly L., Milési J.-P. Supergene alteration of primary ore assemblages from low-sulfidation Au-Ag epithermal deposits at Pongkor, Indonesia, and Nazareño, Perú // *Econ. Geol.*, 2002, v. 97, № 3, p. 561—571.

Hirsch H., Cugnac A., Gadet M., Pouradier J. Crystallographie du sulfure aures // *Comput. Rend. Acad. Sci. Ser.*, 1966, B 263, p. 1328—1330.

Marcoux E., Mulesi J.-P., Sohearto S. & Rinawan R. Noteworthy mineralogy of the Au-Ag-Sn-W (Bi) epithermal ore deposit of Cirotan, West Java, Indonesia // *Canad. Miner.*, 1993, v. 31, p. 727—744.

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. Physicochemical modeling of the coupled behavior of gold and silver in hydrothermal processes: gold fineness, Au/Ag ratios and their possible implications // *Chem. Geol.*, 2008, v. 255, p. 399—413.

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.

Sakai H., Ando M., Ichiba S., Maeda Yu. ^{197}Au Mossbauer spectroscopic study of the ternary systems $(\text{Au,Ag})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}$ and Se) // *Chem. Lett.*, 1991, p. 223—226.

Selected Powder Diffraction Data for Education and Training. Search Manual and Data Cards. JCPDS, ICDD, USA, Pennsylvania, 1999.

Sheets R.W., Craig J.R., Bodnar R.J. Composition and occurrence of electrum at the Morning Star deposit, San Bernardino County, California evidence for remobilization of gold and silver // *Canad. Miner.*, 1995, v. 33, p. 137—151.

Vikent'ev I.V. Precious metal and telluride mineralogy of large volcanic-hosted massive sulfide deposits in the Urals // *Miner. Petrol.*, 2006, № 87, p. 305—326.

Warmada I.W., Lehmann B., Simandjuntak M. Polymetallic sulfides and sulfosalts of the Pongkor epithermal gold-silver deposit, West Java, Indonesia // *Canad. Miner.*, 2003, v. 41, № 1, p. 185—200.

*Рекомендована к печати 12 мая 2010 г.
Г.Н. Аношиным*

*Поступила в редакцию 31 августа 2009 г.,
после доработки — 11 мая 2010 г.*