

## МЕХАНИЗМЫ И ФОРМЫ ВХОЖДЕНИЯ ЗОЛОТА В КРИСТАЛЛЫ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ, СВИНЦА И ЖЕЛЕЗА

В.Л. Таусон, Н.В. Смагунов, В.В. Акимов, В.А. Датков

*Институт геохимии СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия*

Охарактеризованы механизмы и формы вхождения золота в кристаллы простых сульфидов. Использовалось понятие эндокриптии в его современной трактовке и вытекающая из него методология экспериментального исследования, базирующаяся на принципе фазового соответствия и варьирования параметров, задающих концентрации определяющих дефектов. Формы золота выделяются методом статистических выборок аналитических данных для монокристаллов (СВАДМ). Наиболее высокие пределы вхождения Au найдены для PbS и CdS в условиях высоких летучестей серы (соответственно  $2.4 \cdot 10^{-2}$  и  $7 \cdot 10^{-3}$  мас.% при 500 °С, давлении 1 кбар). Представлены свидетельства того, что в этих случаях определяющими дефектами являются металлические (Me) вакансии, а форма нахождения золота — донорно-акцепторная пара „вакансия Me—Au в междоузлии“. При низких летучестях серы вхождение Au может быть связано с вакансиями серы, его форма нахождения — пара „Au в позиции Me—вакансия S“; с ней связаны более низкие концентрации  $\leq \sim 10^{-3}$  мас.% Au. Тенденция к эндокриптии является важной особенностью кристаллохимии золота. Пределы его вхождения в сульфидные кристаллы (FeS<sub>2</sub>, CdS, PbS), составляющие при 450—500 °С от  $n \cdot 10^{-4}$  до  $n \cdot 10^{-2}$  мас.%, примерно на два порядка величины превышают „истинные“ изоморфные емкости этих кристаллов. В случае FeS предельное содержание Au не зависит от дефектов (вакансий Fe), причина этого пока не ясна. В целом полученные данные показывают, что не только кристаллохимические особенности, но и геохимические параметры среды рудообразования (прежде всего, температура и летучесть серы) являются важными факторами концентрирования золота в сульфидных минералах.

*Золото, формы вхождения, реальные кристаллы, галенит, гринокит, пирротин, пирит, эндокриптия, дефекты.*

## MECHANISMS AND SPECIES OF GOLD INCORPORATION INTO CRYSTALS OF CADMIUM, LEAD, AND IRON SULFIDES

V.L. Tauson, N.V. Smagunov, V.V. Akimov, and V.A. Datkov

The mechanisms and species of gold incorporation into crystals of simple sulfides are described. The concept of endocrypty in its modern treatment and the corresponding technique of experimental study were used. The technique is based on the principle of phase composition correlation and variation of parameters specifying the concentrations of active crystal defects. Gold species are determined with the method of statistical samples of analytical data for single crystals (SSADSC). The highest gold incorporation limits have been established for PbS and CdS under high sulfur fugacity ( $2.4 \cdot 10^{-2}$  and  $7 \cdot 10^{-3}$  wt.%, respectively) at 500°C and 1 kbar. It is shown that in this case, the main crystal defects are metal (Me) vacancies and the gold species is a donor-acceptor pair “Me vacancy– interstitial Au”. Under low sulfur fugacity, Au incorporation might be due to sulfur vacancies, and the gold species is a pair “Au in the Me position–S vacancy”; its concentrations are lower than those at high sulfur fugacity ( $\leq 10^{-3}$  wt.%). A specific feature of gold is a tendency to endocrypty. The estimated limiting contents of gold incorporated into sulfide crystals (FeS<sub>2</sub>, CdS, PbS) at 450–500°C vary from  $n \cdot 10^{-4}$  to  $n \cdot 10^{-2}$  wt.%, which is nearly two orders of magnitude higher than the “true” isomorphous capacities of these crystals. For FeS, the incorporation limit of Au does not depend on defects (Fe vacancies). This phenomenon has not been explained yet. In general, the data obtained show that not only the crystallochemical features but also geochemical parameters (first of all, temperature and sulfur fugacity) of the ore formation medium are the main factors for gold concentration in sulfide minerals.

*Gold, species, real crystals, galena, greenockite, pyrrhotite, pyrite, endocrypty, defects*

### ВВЕДЕНИЕ

Структурные механизмы, формы и пределы вхождения золота в минералы и неорганические кристаллы сульфидов и оксидов остаются практически неизученными. Экспериментальные исследования в этой области крайне немногочисленны. По-видимому, только в случае арсенопирита вопрос о пределе и форме вхождения золота считается решенным после опубликования работы К. Ву и Ф. Делбова [Wu, Delbove, 1989], получивших в гидротермальных условиях зональный арсенопирит с содержанием золота до 1.7 мас.% при 500 °С и давлении 2 кбар. Позднее М. Флит, А. Мумин [Fleet, Mumin, 1997] показали, что содержания золота в синтезированном гидротермально арсенопирите достигают 3.0 мас.% и связаны

с избытком As и дефицитом Fe. Таким образом, возможно участие в механизме вхождения Au конституционных вакансий арсенопирита, в отличие от простого механизма изоморфного замещения Fe на Au, предложенного [Wu, Delbove, 1989]. Заметим, что в обеих работах использовался электронно-зондовый микроанализ с тем ограничением в диагностике микронеднородности распределения золота, которое накладывает его пространственное разрешение (порядка нескольких микрон). Химическое состояние золота в этих работах не изучалось, хотя его содержания были уже достаточны для применения, например, методов электронной спектроскопии.

Эксперименты по оценке предела вхождения золота в пирит выполнены в работах [Таусон и др., 1998б; Tauson, 1999]. Получена величина  $(3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$  мас.% Au при 500 °С и давлении 1 кбар. Этими же авторами дается предел вхождения Au в гринокит ( $\alpha$ -CdS) при тех же параметрах —  $5 \cdot 10^{-3}$  мас.% Au. Эти данные в настоящее время, по-видимому, считаются наиболее надежными. Во всяком случае, в своей недавней статье М. Рейч с коллегами [Reich et al., 2005] указали на соответствие полученной ими зависимости растворимости золота в мышьяковистом пирите от содержания мышьяка „нулевой точке“ из цитированных выше статей.

Максимальные содержания золота в ряде минеральных кристаллов были установлены в гидротермальных экспериментах по их синтезу в присутствии радиоизотопа  $^{195}\text{Au}$  в работах А.Г. Миронова с соавторами [Миронов, Гелетий, 1978, 1979; Миронов и др., 1987]. Методологическая основа этих работ (прямая сокристаллизация минерала и золота) не позволяла получить достаточно точные оценки пределов вхождения как физико-химических характеристик соответствующих систем, на что указывал впоследствии [Tauson, 1999].

Разброс мнений, базирующихся на различных экспериментальных и природных данных и разных аналитических методах, можно продемонстрировать на примере пирита ( $\text{FeS}_2$ ). По пределу вхождения — это от  $\leq 10^{-6}$  до  $\sim 1$  мас.%, т. е. 6(!) порядков величины [Миронов, Гелетий, 1978; Fleet, Mumin, 1997; Таусон и др., 1998б; Tauson, 1999; Besten et al., 1999]. По химической форме Au — практически все возможные его валентные формы:  $\text{Au}^{1-}$ ,  $\text{Au}^0$ ,  $\text{Au}^{1+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$  [Войцеховский и др., 1975; Cook, Chryssoulis, 1990; Arehart et al., 1993; Friedl et al., 1995; Таусон и др., 1996; Simon et al., 1999a,b; Li et al., 2003; Palenik et al., 2004; Смагунов и др., 2004a; Reich et al., 2005; Лаптев, Розов, 2006], включая такую необычную форму, как  $\text{Au}^{1-}$ , в которой золото существует в интерметаллических соединениях со щелочными металлами [Parish, 1988]. Надо заметить, что большие химические сдвиги Au в мессбауэровских спектрах, характерные для этой формы, могут быть связаны и с катионами золота в окружении некоторых органических лигандов. Приведенные выше данные по пределу вхождения золота в пирит показали, что наиболее вероятное значение приходится на середину этого интервала. Кроме того, если учесть современные взгляды на процессы поглощения примесных элементов реальными кристаллами [Таусон, 1999a,б, 2005], то полученные ранее данные могут быть еще уточнены и конкретизированы. Дело в том, что в указанных работах [Таусон и др., 1998б; Tauson, 1999] также не проведено разделение между структурной примесью Au (безотносительно к механизму ее вхождения) и примесью чисто изоморфной, в классическом понимании явления изоморфизма. Если речь идет о микроэлементе ( $< 0.1$  мас.%), то разница между этими понятиями и соответствующими им концентрациями примеси может быть огромной, что детально обосновывается в монографии [Урусов и др., 1997]. В соответствии с теорией поглощения микроэлементов реальными кристаллами [Таусон, 1999a,б, 2005], изоморфная емкость кристалла в отношении микроэлемента может быть определена при условии равенства нулю концентрации так называемых определяющих дефектов, т. е. дефектов структуры кристалла, от которых зависит вхождение в него данной примеси. Для полной характеристики вхождения золота в кристаллы неорганических и минеральных веществ необходимо: установить тип определяющих дефектов; найти пределы вхождения (при максимальной или заданных концентрациях определяющих дефектов); найти изоморфную емкость (при нулевой концентрации определяющих дефектов). Задача выглядит крайне сложной, если иметь в виду уровни концентраций золота в сульфидных кристаллах и обилие неструктурных, фазовых его форм, прежде всего, элементной формы (в том числе наночастиц). Следует признать, что даже применение наиболее современных аналитических методов исследования вещества, включая микропучковую технику, не дает надежной информации о формах и пределах вхождения золота в кристаллы. Тем не менее разработанные нами экспериментальные и аналитические подходы [Таусон и др., 2001, 2002], в частности метод СВАДМ [Смагунов и др., 2004б], позволяют подойти к решению этой проблемы, пусть пока с некоторыми оговорками и допущениями.

## МЕТОДОЛОГИЯ

Главными методическими приемами в эксперименте по изучению вхождения золота в минералы и неорганические кристаллы является использование принципа фазового соответствия [Перчук, Рябчиков, 1976] (или закона распределения элемента между фазами) и варьирование внешних параметров, задающих концентрацию определяющих дефектов [Таусон, 1999a]. Особенности распределения микроэлементов в случае реальных кристаллов детально рассмотрены в монографии [Урусов и др., 1997]. Принцип фазового

соответствия обосновывает закономерное сопряженное изменение составов сосуществующих минералов под влиянием температуры, давления и других факторов равновесия [Перчук, Рябчиков, 1976]. Дефекты структуры кристаллов влияют на фазовое соответствие. Дефекты, обеспечивающие вхождение примеси в структуру кристалла, вызывают увеличение не только ее предела вхождения [Таусон, 1999а], но и коэффициента межфазного распределения. В отношении точечных дефектов это было впервые обосновано в работе [Урусов, Кравчук, 1978], после чего распространено и на другие типы дефектов [Урусов и др., 1997]. Было предложено различать в подобных системах истинное фазовое соответствие, относящееся к изоморфной (в строгом смысле) примеси в кристалле, и кажущееся фазовое соответствие, характеризующееся повышенным коэффициентом ее распределения вследствие взаимодействия с дефектами [Таусон, 1989]. В первом случае коэффициент распределения может быть вычислен по термодинамическим данным для соответствующих изоморфных смесей, во втором подобный расчет возможен только с учетом свойств определяющих дефектов [Урусов и др., 1997]. Ясно, что и величина так называемого эффекта улавливания [Урусов, Кравчук, 1978], т. е. относительного увеличения коэффициента распределения, может быть различной в зависимости от природы и концентрации дефектов, по-разному реагирующих на изменения внешних и внутренних параметров состояния системы.

Для анализа пределов и форм вхождения элементов в минералы предложено два варианта экспериментальной стратегии [Таусон, 1999б]. В первом — предел вхождения определяется как максимальное содержание рассеянной в структуре минерала-хозяина примеси элемента при данных  $P, T$ -условиях, т. е. той составляющей валовой концентрации элемента в минерале, которая остается неизменной с возрастанием его содержания в сосуществующей с минералом флюидной фазе. Варьируя физико-химические условия таким образом, чтобы они способствовали генерации в кристаллах определенного типа дефектов, можно проследить за соответствующим изменением содержания структурно связанной примеси и, таким образом, установить механизм и предел ее вхождения. Второй вариант связан с изучением фазового соответствия при распределении изучаемого элемента между исследуемым минералом и так называемым минералом сравнения. Последний отвечает требованию достаточно высокого и надежно установленного предела вхождения данного элемента в его структуру. В этом случае, независимо от механизма вхождения (с помощью дефектов или без таковой), существует интервал концентраций элемента, в котором выполняется закон распределения в той же качественной форме (отражающей закон действующих масс), что и для обычных изоморфных смесей. При этом должны фиксироваться параметры, задающие концентрацию определяющих дефектов, что соответствует условиям кажущегося фазового соответствия. Используя константу распределения и величину предела вхождения элемента в минерал сравнения, можно найти этот предел и для исследуемого минерала [Таусон, 1999б]. Руководствуясь вторым сценарием, делаем вывод, что в условиях равновесия химический потенциал золота должен быть одинаковым во всех сосуществующих в рассматриваемой системе фазах (в гидротермальной системе — в растворе и растущих из него минеральных фазах). Если в одной из сосуществующих твердых фаз известна форма нахождения примесного компонента (например изоморфная), и она остается доминирующей при изменении концентрации данного компонента в системе, то эту фазу удобно рассматривать как фазу (минерал) сравнения, по которой определяется химический потенциал компонента в системе. Контролировать химический потенциал можно было бы и по составу флюидной фазы, но на практике осуществить это сложно, поскольку пришлось бы определять состав флюида *in situ* во время роста твердых фаз и при  $P, T$ -параметрах гидротермального процесса. Значительно проще и надежнее использовать минерал сравнения, состав которого не изменится после быстрого охлаждения системы и отразит концентрацию микроэлемента во флюидной фазе.

Изучение форм, пределов и механизмов вхождения золота в минералы связано с трудноразрешимой задачей выделения малых концентраций равномерно распределенных форм элемента на фоне высоких концентраций неравномерно распределенных форм. Метод гидротермальной термоградиентной сокристаллизации позволяет получать кристаллы золотосодержащих фаз и минералов, оптимальные по размеру, качеству и числу индивидов в опыте для применения статистического метода разделения форм нахождения золота и выделения его структурной формы. Для повышения концентрации золота и насыщения им твердых фаз используются так называемые элементы-„проводники“ золота, реальные (As, Se) или формальные (комплексные частицы типа  $HS^-$ ) элементы, повышающие растворимость золота в среде кристаллизации и, следовательно, в кристаллизующихся из нее твердых фазах. Равномерно распределенные по кристаллам формы золота могут быть выделены методом статистических выборок аналитических данных для монокристаллов (СВАДМ) [Таусон и др., 2002; Смагунов и др., 2004б]. Суть метода в том, что путем последовательного „просеивания“ достаточно больших выборок данных анализа единичных кристаллов выделяются составляющие полной концентрации элемента, отвечающие определенным формам его нахождения. При экспериментальных исследованиях распределения микроэлементов метод можно применять в разных версиях, в зависимости от цели и характеристик, полученных в опытах кристаллических фаз. В наиболее полном (но и самом трудоемком) варианте метода анализируются различные размерные фракции кристаллов, после чего данные экстраполируются к нулевой поверхности. Но

возможно и получение данных для оптимальных по размеру кристаллов (в случае гидротермальных сульфидов и магнетита с золотом ~2 мм [Таусон и др. 2000]). Метод СВАДМ используется совместно с высокоточным и чувствительным методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией элемента (ААС ЭТА). Используются две модификации этого метода: 1) с предварительным кислотным разложением кристаллов и определением Au в жидкой фазе — растворе и 2) без разложения, т. е. прямое определение из твердого образца. Анализ кристаллов с относительно высокими содержаниями золота ( $>5 \cdot 10^{-3}$  мас.%) более рационально проводить по первой методике, в то время как при исследованиях очень мелких кристаллов (массой  $<0.5$  мг) и кристаллов с низкими содержаниями Au (порядка  $1 \cdot 10^{-4}$  мас.%) предпочтительно использовать вторую методику [Таусон и др., 2001]. Техника анализа, аппаратура и метрологические характеристики представлены в наших предыдущих работах [Таусон и др., 2001, 2002]. Золото является одним из сложных для анализа элементов по причине, прежде всего, неравномерности распределения его форм и отсутствия надежных стандартных образцов, для которых представительные навески не слишком велики и близки по составу к анализируемым минералам. В статье [Таусон и др., 2002] показано, что существующие стандарты рудных минералов не отвечают этим требованиям. Поэтому была применена специальная концепция „микростандарта“, она предполагает использование синтетических кристаллов с равномерным (дисперсия как у структурной примеси) распределением золота. Такой „микростандарт“ ведется в каждой серии измерений для контроля правильности анализа и, кроме того, позволяет определить надежность и воспроизводимость результатов. В упомянутой выше работе получены следующие характеристики метрологии анализа при использовании метода ААС ЭТА в первом варианте: предел обнаружения  $3 \cdot 10^{-8}$  мас.%, точность  $\pm 12$  отн.%. В последнее время метрология метода СВАДМ явилась предметом специального исследования с контролем форм нахождения золота прямым методом (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) [Таусон, Лустенберг, 2008]. При этом для структурной формы золота получены следующие характеристики: точность  $\pm 13$  отн.%, воспроизводимость  $\pm 30$  отн.%

## ЭКСПЕРИМЕНТЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

### Фаза (минерал) сравнения для изучения фазового соответствия при распределении золота

В настоящей работе, вслед за успешными исследованиями по пириту [Таусон и др., 1998б; Таусон, 1999], в качестве фазы сравнения использовался сульфид кадмия, минерал гринокит, гексагональный  $\alpha$ -CdS со структурой вюртцита ( $\alpha$ -ZnS). Не будем обсуждать основания, по которым это было сделано; они достаточно подробно изложены в указанных работах. Заметим только, что для гринокита характерно равномерное распределение золота, свойственное структурной примеси, что было подтверждено специальными исследованиями [Таусон и др., 2002]. Предел вхождения Au в гринокит определен как  $(5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$  мас.% при 500 °C и давлении 1 кбар [Таусон и др., 1998а; Таусон, 1999].

В серии специальных опытов в системе CdS—Fe—S—As(Se)—Au—NH<sub>4</sub>Cl—H<sub>2</sub>O был установлен предел вхождения (ПВ) Au в кристаллы железистого гринокита, Fe-содержащего  $\alpha$ -CdS, образующегося в системе Fe—S—CdS при 450 °C и 1 кбар [Смагунов и др., 2004б]. Для этого гринокит был синтезирован в присутствии Fe и добавок As или Se, составивших 1 или 2 мас.%. Несмотря на высокие валовые содержания золота, подтверждающие действие As и Se как элементов-„проводников“ Au, концентрация равномерно распределенной (структурной в нашем понимании) формы элемента оставалась приблизительно постоянной и составляла  $(10 \pm 2) \cdot 10^{-4}$  мас.% независимо от железистости гринокита в интервале 0—15.6 мол.% FeS. Таким образом, предел вхождения золота в  $\alpha$ -CdS при давлении 1 кбар составляет  $(5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$  мас.% при 500 °C и  $(1 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$  мас.% при 450 °C, что отражает более сильное влияние температуры на смесимость по сравнению с регулярным твердым раствором [Смагунов и др., 2004б].

### Распределение золота между галенитом (PbS) и гринокитом ( $\alpha$ -CdS)

Опыты выполнены по стандартной методике гидротермальной сокристаллизации сульфидов свинца и кадмия в условиях градиента температуры при 500—520 °C и давлении 1 кбар, задаваемом коэффициентом заполнения 10%-го раствора NH<sub>4</sub>Cl. Первые трое суток выдерживали изотермический режим, после чего в течение 7 сут поддерживали постоянный температурный перепад на автоклавах. В шихту добавляли золотую фольгу и элементы-„проводники“ золота — As и Se (табл. 1). Эксперименты завершали закалкой автоклавов в холодной проточной воде.

Полученные кристаллы галенита с характерным металлическим блеском в основном были представлены кубическими формами, иногда с развитыми гранями октаэдра и достигали по ребру 3 мм. Они также образовывали на пробке вкладыша сплошные корки с плохо различимыми границами между индивидами. Кристаллы CdS размером до 4 мм по длинной оси имели обычную для гринокита оранжево-

Таблица 1. Результаты экспериментов по распределению структурной примеси золота между гринокитом и галенитом в системе PbS—CdS—Au—(As, Se) при 500 °С и давлении 1 кбар в 10-м% растворе NH<sub>4</sub>Cl

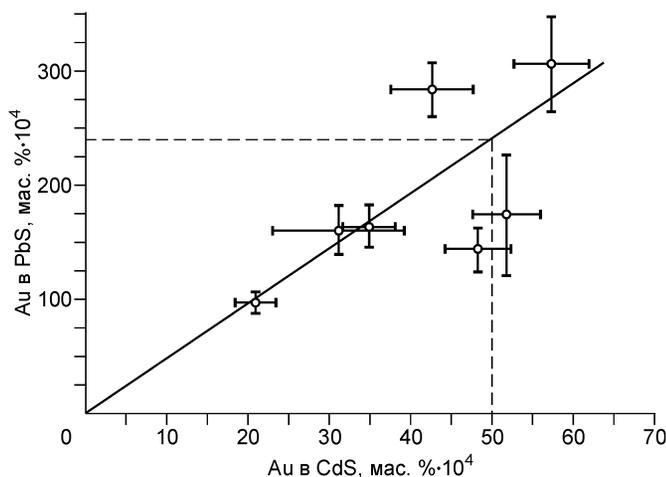
№ опыта	Состав исходной шихты, мас. %					Полученные фазы	$\bar{C}_{Au}$ , мас. % · 10 <sup>4</sup>		Au, мас. % · 10 <sup>4</sup> ( $\bar{x}_2 \pm \Delta$ )	
	PbS	CdS	As	Se	Au		Gn	Gr	Gn	Gr
1	49.5	49.5	—	—	1	Gn, Gr	129	32	97.6 ± 9.2	20.8 ± 2.5
2	49.4	49.4	0.2	—	1	Gn, Gr	252	42	160.7 ± 21.6	31.0 ± 8.1
3	49.3	49.3	0.4	—	1	Gn, Gr	270	70	174.1 ± 52.7	51.6 ± 4.2
4	49.15	49.15	0.7	—	1	Gn, Gr	201	45	164.3 ± 18.1	34.7 ± 3.2
5	49.4	49.4	—	0.2	1	Gn, Gr	250	49	143.4 ± 18.5	48.2 ± 4.0
6	49.3	49.3	—	0.4	1	Gn, Gr	401	83	306.2 ± 41.7	57.2 ± 4.7
7	49.15	49.15	—	0.7	1	Gn, Gr	362	62	283.6 ± 23.8	42.5 ± 5.1

Примечание. Gn — галенит, PbS; Gr — гринокит, CdS.  $\bar{K}_{Au}^{Gn/Gr} = 4.7 \pm 1.1$ .  $\bar{C}_{Au}$  — среднее содержание Au в выборке.  $\bar{x}_2$  — параметр метода СВАДМ, среднее содержание равномерно распределенного Au [Таусон и др., 2001, 2002; Смагунов и др., 2004б].

желтую или красноватую окраску и образовывали гексагональные призмы, пирамиды и дипирамиды. Для анализа на золото отбирали наиболее совершенные и крупные монокристаллы, которых, несмотря на обилие кристаллического материала в каждом опыте, оказывалось не так много. Результаты изучения кристаллов и их обработки по процедуре СВАДМ представлены в табл. 1. Диаграмма фазового соответствия дана на рис. 1. В среднем коэффициент распределения Au между PbS и CdS составляет  $4.7 \pm 1.1$ , что позволяет оценить предел вхождения золота в PbS величиной  $2.4 \cdot 10^{-2}$  мас. %. Распределение структурной примеси золота в фазах, за небольшими исключениями (Gn в опыте 3, Gr в опыте 2), достаточно однородное. Коэффициент вариации  $\bar{x}_2$  составляет в среднем 10—13 %, что является очень высоким показателем для структурных примесей в гидротермально синтезированных кристаллах [Таусон и др., 2001]. Можно также заметить, что насыщение кристаллов обеих фаз золотом происходит в этой системе уже при добавке 0.4 мас. % элемента-„проводника“, и ее дальнейшее увеличение до 0.7 мас. % практически не влияет на содержание структурного золота (можно даже отметить небольшое снижение). Интересно отметить, что среднее содержание Au в исходной выборке из 20 кристаллов закономерно возрастает от 0 до 0.4 % элемента-„проводника“, а затем тоже несколько снижается (см. табл. 1). Причина этого явления нами не выяснялась.

### Механизм вхождения золота в сульфид кадмия

Эксперименты по изучению фазового соответствия в системе CdS—Ag<sub>2</sub>S—Au при 450 °С и давлении 1 кбар показали, что при распределении золота между гринокитом и аргентитом коэффициент распределения  $K_{Au}^{Gr/Agst}$  увеличен примерно в  $10^3$  раз по сравнению с тем коэффициентом, который должен наблюдаться для истинно изоморфной примеси [Таусон и др., 2007]. Существует ряд косвенных доказательств того, что улавливание золота связано с тепловыми дефектами CdS — вакансиями кадмия, с образованием ассоциатов  $v'_{Cd} - Au_i$ . На это указывают снижение коэффициента распределения Au между пирротинитом и гринокитом при росте летучести серы, что можно объяснить увеличением концентрации  $v'_{Cd}$  в гриноките, сильная зависимость предела вхождения Au в CdS от температуры, а также литературные данные по энергии образования дефектов, их типам и концентрациям в халькогенидах кадмия, суммированные в работе [Таусон и др., 2007]. Здесь и далее дефекты обозначаются в системе Ф. Крёгера [1969], согласно которой  $A_i$  обозначает атом А в



указанных дефектах, суммированные в работе [Таусон и др., 2007]. Здесь и далее дефекты обозначаются в системе Ф. Крёгера [1969], согласно которой  $A_i$  обозначает атом А в

### Диаграмма фазового соответствия системы CdS—PbS—Au при 500 °С и давлении 1 кбар.

Коэффициент распределения  $\bar{K}_{Au}^{Gn/Gr} = 4.7 \pm 1.1$ . Предел вхождения (ПВ) золота в гринокит (минерал сравнения) оценивается в  $50 \cdot 10^{-4}$  мас. %. Соответствующая ему величина ПВ золота в галенит составляет  $240 \cdot 10^{-4}$  мас. %.

междоузлия,  $v_B$  — вакансию в узле атома В. Индексы штрих и точка указывают соответственно на эффективный отрицательный и положительный заряды, не совпадающие с формальными зарядами, если соединение не является чисто ионным.

### Уточнение пределов вхождения золота в CdS

В работах [Таусон и др., 1998б; Tauson, 1999] изучено распределение Au между пиритом и гринокитом, и найден предел вхождения золота в пирит  $(3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$  мас.% Au и в гринокит  $(5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$  мас.% при 500 °С и давлении 1 кбар. В этих экспериментах был получен ряд данных при активности серы максимально возможной при данных условиях (в равновесии с  $S^0$ ) и для более низких (но точно не известных) активностей серы. При этом было показано, что в присутствии элементной серы коэффициент распределения Au между гринокитом и пиритом повышается с 18 до 23. Это связывали с ограничением при высокой активности серы вхождения Au в пирит по механизму «акцептор  $Au'_{Fe}$  — донор  $v'_S(HS'_S)$ », т. е. с замещением одновалентным золотом двухвалентного железа с компенсацией заряда вакансиями серы или гидросульфид-ионами. Однако в свете приведенных выше данных этот эффект, скорее всего, связан с увеличением предела вхождения Au в CdS вследствие роста концентрации вакансий Cd, которая в равновесии с  $S^0$  должна быть максимальной. При этом из-за низкого предела вхождения Au в  $FeS_2$  влияние активности серы не выходит за пределы воспроизводимости данных, даже если этот эффект имеет место и для пирита тоже. В случае CdS предел вхождения заметно возрастет. Если принять предел вхождения Au в  $FeS_2$   $3 \cdot 10^{-4}$  мас.%, то по указанному выше коэффициенту распределения находим предел вхождения Au в CdS  $(3 \cdot 23) \cdot 10^{-4} \approx 7 \cdot 10^{-3}$  мас.%. Таким образом, предел вхождения Au в CdS при максимально возможной концентрации определяющих дефектов (вакансий кадмия) при 500 °С и давлении 1 кбар составляет  $\sim 7 \cdot 10^{-3}$  мас.%. Комплексный дефект (форма нахождения Au) —  $v'_{Cd} - Au'_i$ .

Как показали данные по фазовому соответствию при распределении золота в системе CdS—Ag<sub>2</sub>S—Au (см. выше), имеет место улавливание примеси Au вакансиями Cd, в результате чего коэффициент распределения повышается не менее чем в  $10^3$  раз. Концентрация „истинно“ изоморфного Au (атом Au замещает атом Cd в рамках одной правильной системы точек и единого мотива структур CdS и гипотетического «AuS») должна быть, следовательно, на уровне  $(\sim 10^{-3} \text{ мас.} \% : 10^3) = \sim 10^{-6}$  мас.% (при 450 °С и 1 кбар). В этой связи большой интерес представляют данные, полученные для систем CdS—FeS—Au и FeS—CdS—Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>—Au [Смагунов, Таусон, 2003; Смагунов и др., 2004а] при низких активностях серы (до  $\lg f_{S_2} = -16.2$  бар). Они показывают, что в этих условиях концентрация Au не  $\sim 10^{-6}$  мас.%, как ожидалось бы при нулевом содержании определяющих дефектов («истинно» изоморфное Au), а  $\sim 10^{-3}$  мас.%. Поскольку специальными опытами было показано (см. выше), что эта величина практически не зависит от содержания железа в гриноките, остается предполагать, что меняется тип определяющих дефектов, и при низких летучестях серы ими, скорее всего, становятся вакансии серы, а комплексным дефектом —  $v'_S - Au'_{Cd}$ . Предел вхождения Au по данному механизму  $\sim 10^{-3}$  мас.% при 450 °С и давлении 1 кбар.

### Определение изоморфной емкости $\alpha$ -CdS и PbS в отношении Au

Концентрация вакансий кадмия как определяющих дефектов должна быть близка к нулю при низких активностях серы. Эксперименты в системе CdS—FeS при 450 °С [Смагунов, Таусон, 2003; Смагунов и др., 2004а] отвечают в случае стехиометрического пирротина наиболее низкой летучести серы ( $\lg f_{S_2} = -16.2$  бар). При этом роль определяющих дефектов переходит, по-видимому, к вакансиям серы. Для оценки изоморфной емкости CdS по Au мы выбрали систему CdS—PbS—Pb—Au. PbS практически не растворяется в CdS, хотя растворимость, наоборот, CdS в PbS составляет около 2 мол.% при 500 °С [Bethke, Barton, 1971]. При той же температуре фугитивность серы для системы PbS—Pb составляет  $\lg f_{S_2} = -13$  бар [Бартон, Скиннер, 1970], что на 3 порядка выше достигнутой в опытах с FeS. Опыты по сокристаллизации CdS и PbS проводили так же, как описано выше, но с добавлением в шихту металлического свинца. Результаты опытов представлены в табл. 2. При получении данных по среднему содержанию равномерно распределенного Au (параметр метода СВАДМ) применяли атомно-абсорбционный электротермический анализ как растворенных кристаллов, так и твердых образцов [Таусон и др., 2001]. Приведены усредненные данные по двум методам (см. табл. 2), они показывают, что содержания структурного Au в гриноките и галените практически не зависят от концентрации элемента-„проводника“ (использовали добавки 0.2 и 0.5 % As) и гораздо ниже, чем при более высоких активностях серы (см. табл. 1). Отношение этих концентраций, т. е. коэффициент распределения, также ниже, чем полученный ранее, и составляет в среднем по трем опытам  $2.7 \pm 0.7$ . Если в этих опытах было достигнуто насыщение, то „истинные“ изоморфные емкости CdS и PbS в отношении золота можно оценить как  $1.3 \cdot 10^{-4}$  и  $3.6 \cdot 10^{-4}$  мас.% Au соответственно. Говоря о насыщении, мы имеем в виду то обстоятельство, что концент-

Таблица 2. Результаты экспериментов по распределению структурной составляющей примеси золота между гринокитом и галенитом в системе PbS—CdS—Pb ( $\lg f_{S_2} = -13$  бар) при 500 °С и давлении 1 кбар в 10%-м растворе NH<sub>4</sub>Cl

№ опыта	Состав исходной шихты, мас.%						Полученные фазы	Au, мас.%·10 <sup>4</sup> ( $\bar{x}_2 \pm \Delta$ )		$K_{Au}^{Gn/Gr}$
	Pb	PbS	CdS	As	Se	Au		PbS	CdS	
1	33.0	33.0	33.0	—	—	1.0	Gn, Gr	4.7 ± 1.2	1.4 ± 1.0	3.4
2	32.93	32.93	32.93	0.2	—	1.0	Gn, Gr	3.8 ± 0.8	1.3 ± 0.4	2.9
3	32.83	32.83	32.83	0.5	—	1.0	Gn, Gr	2.2 ± 1.5	1.3 ± 0.4	1.7

Примечание. Gn — галенит, PbS; Gr — гринокит, CdS.

рация золота во флюиде, несмотря на присутствие элемента-„проводника“ (As), из-за низкой активности серы могла оказаться недостаточной. Но с другой стороны, данные по системе FeS—CdS—Au при экстремально-низкой летучести серы показывают, что и в этих условиях нет препятствий для насыщения фаз золотом (хотя, возможно, по другому механизму). Напомним, что когда мы говорим об „истинных“ изоморфных емкостях, то имеем в виду, что эти величины относятся только к классическому изоморфному замещению, и если они получены по принципу фазового соответствия, то оно также относится только к этой форме элемента.

Переходя к галениту, вернемся к данным по системе CdS—PbS—Au, показавшим высокие содержания равномерно распределенного (структурного) золота в галените и коэффициент его распределения  $K_{Au}^{Gn/Gr} \approx 5$ . Предел вхождения Au в галенит оценен как  $2.4 \cdot 10^{-2}$  мас.%. Известно, что сульфид свинца может содержать как избыток серы, так и избыток свинца, что устанавливается по соответствующим концентрациям носителей (дырок и электронов соответственно) [Chou et al., 1969]. При температуре наших опытов в этой системе (500 °С) концентрация избыточной серы (вакансий свинца) может достигать  $4 \cdot 10^{-3}$  ат.% или  $7 \cdot 10^{-3}$  мас.%, что несколько ниже полученного нами предела вхождения Au в PbS. Следует иметь в виду, что не все вакансии могут быть электрически активны в реальных кристаллах. Поэтому (и учитывая гораздо более низкую концентрацию в присутствии металлического свинца —  $3.6 \cdot 10^{-4}$  мас.% Au) можно предположить, что золото может входить в сульфид свинца по такому же механизму, что и в CdS. Конечно, это лишь предположение, которое нуждается в дальнейшей тщательной проверке в более широкой области условий эксперимента.

### Об „истинной“ изоморфной емкости пирита в отношении золота

Оценка изоморфной емкости пирита по золоту может быть выполнена по данным об аналогичной величине для гринокита, считая, что коэффициент распределения остается тем же, что и в случае фазового соответствия для кристаллов с дефектами. Это предположение едва ли правомерно, судя по приведенным выше данным по распределению Au между галенитом и гринокитом, но, исходя из тех же данных, оценка порядка величины все-таки может быть сделана. С учетом коэффициента распределения  $K_{Au}^{Gr/Py} = 18$  [Tauson, 1999] и „истинной“ изоморфной емкости CdS  $1.3 \cdot 10^{-4}$  мас.% Au, получаем значение  $\sim 7 \cdot 10^{-6}$  мас.%. Данная оценка существенно ниже величины предела вхождения золота в гидротермальный пирит при 500 °С ( $3 \cdot 10^{-4}$  мас.%) и вплотную приближается к наименьшим из известных оценок растворимости золота в пирите (см. Введение).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее было показано, что для полной характеристики вхождения золота в кристаллы необходимо: установить тип определяющих дефектов, предел вхождения (при максимальной или заданных концентрациях определяющих дефектов) и изоморфную емкость (при нулевой концентрации определяющих дефектов). В табл. 3 сравниваются данные по значениям пределов вхождения и изоморфных емкостей (в случаях, когда такие оценки получены). В отношении точности оценок не может быть особых иллюзий, и нельзя рассчитывать на большее, чем на правильное представление о порядках величин. Получение более точных данных потребует дополнительных экспериментальных и аналитических исследований.

Также указываются предполагаемые механизмы вхождения, степень достоверности которых различна (см. табл. 3). В случае CdS мы располагаем достаточно серьезными основаниями для принятия гипотезы о вакансиях Cd как определяющих дефектах и комплексе  $v'_{Cd} - Au_i$  как основной форме нахождения золота (по крайней мере, для не слишком низких активностей серы, когда вакансии кадмия исчезают). В отличие от этого, механизм вхождения Au в пирротин остается дискуссионным. Как показали результаты работы [Тausон и др., 2005], величина предела вхождения Au в пирротин практически не зависит от его состава, а следовательно, и от концентрации вакансий. Возможно, что в данном случае из-за высокой

Таблица 3. Предполагаемые механизмы, пределы вхождения и „истинные“ изоморфные емкости по золоту сульфидов кадмия, свинца и железа

Вещество	Тип определяющих дефектов	Условия			Предел вхождения, мас.% Au	Изоморфная емкость, мас.% Au
		$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ кбар}$	$\lg f_{\text{S}_2}, \text{ бар}$		
CdS	$v'_{\text{Cd}}$	500	1	-1.1	$7 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$
	—	500	1	-13.0	$1.3 \cdot 10^{-4}$	
	$v'_S$	450	1	-16.2	$10^{-3}$	
PbS	$v'_{\text{Pb}}$	500	1	$\sim -4^*$	$2.4 \cdot 10^{-2}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$
	—	500	1	-13.0	$3.6 \cdot 10^{-4}$	
FeS	?	450	1	-16.2	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$
$\text{Fe}_{0.87}\text{S}$	?	450	1	-5.3	$2.1 \cdot 10^{-3}$	
$\text{FeS}_2$	$v'_S(\text{HS}'_S)^{**}$	500	1	$\leq -2.4$	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$

\* Косвенная оценка среднего значения в опытах путем сопоставления с системой PbS—FeS—ZnS, изученной в тех же условиях (расчет проводили по составу сфалерита).

\*\* По данным [Таусон и др., 1998б; Таусон, 1999].

степени металличности связи в пирротине вхождение золота на место железа не требует участия дефектов и вообще какой бы то ни было зарядовой компенсации, т. е. мы автоматически получаем истинную изоморфную емкость. Это объясняет пассивное поведение вакансий железа, присутствующих в очень высоких концентрациях, в улавливании золота. Однако, почему в таких же условиях и в полном соответствии с теорией улавливается, например, кадмий [Акимов и др., 2002], остается неясным. Данная проблема нуждается в дополнительном исследовании.

Полученные данные (см. табл. 3) говорят об очень важной особенности кристаллохимии золота, а именно о том, что оно является элементом с очень сильной тенденцией к эндокриптии, т. е. к вхождению в структуры неорганических кристаллов и минералов с помощью присущих им дефектов. При относительно высоких летучестях серы такими дефектами являются вакансии в металлической подрешетке, и с ними связаны наибольшие пределы вхождения золота ( $\sim 10^{-2}$  мас.% Au (CdS, PbS)), присутствующего в кристаллах в форме донорно-акцепторных пар  $v'_{\text{Me}} - \text{Au}'_i$ . При низких летучестях серы определяющими дефектами, по-видимому, становятся вакансии серы. С ними связаны более низкие пределы вхождения —  $\leq 10^{-3}$  мас.% Au в предположительной форме  $\text{Au}'_{\text{Me}} - v'_S$ . Видно (см. табл. 3), что за исключением FeS, позиция золота в котором остается неясной, пределы вхождения Au примерно на два порядка величины превышают „истинную“ изоморфную емкость кристалла (CdS, PbS,  $\text{FeS}_2$ ).

## ВЫВОДЫ

1. Метод гидротермальной термоградиентной сокристаллизации позволяет получать кристаллы золотосодержащих сульфидов, оптимальные по размеру, качеству и числу индивидов в опыте для применения статистических методов разделения форм нахождения Au. Для повышения концентрации золота и насыщения им твердых фаз служат элементы-„проводники“ золота: реальные (As, Se) или формальные (например,  $\text{HS}^-$ ) элементы, повышающие растворимость золота во флюидной фазе. Влияние реальной структуры кристаллов сосуществующих минералов моделируется с использованием принципа кажущегося фазового соответствия и фазы (минерала) сравнения. Равномерно распределенные по кристаллам формы золота выделяются методом статистических выборок аналитических данных для монокристаллов (СВАДМ), используемым совместно с методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией.

2. Важной особенностью кристаллохимии золота является его сильная тенденция к эндокриптии, т. е. к вхождению в структуры кристаллов сульфидных минералов с помощью присущих им дефектов. Пределы вхождения Au в сульфидные кристаллы ( $\text{FeS}_2$ , FeS, CdS, PbS) составляют при 450—500 °C от  $n \cdot 10^{-4}$  до  $n \cdot 10^{-2}$  мас.%. Они примерно на два порядка величины превышают „истинные“ изоморфные емкости этих кристаллов. Исключение составляет FeS, в котором предельное содержание золота не зависит от дефектов. В общем случае, предельная концентрация золота в кристаллах минеральных сульфидов зависит не только от кристаллохимических особенностей минерала, но и от геохимических параметров среды минералообразования, прежде всего, от температуры и летучести серы в системе.

Авторы глубоко признательны Т.М. Пастушковой за помощь в аналитической части работы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 06-05-64171) и интеграционного проекта СО РАН № 96.

## ЛИТЕРАТУРА

**Акимов В.В., Таусон В.Л., Пархоменко И.Ю., Непомнящих К.В., Меньшиков В.И.** Вхождение примеси кадмия в кристаллы пирротина различного состава // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2002, № 6, с. 31—37.

**Бартон П.Б., Скиннер Б.Дж.** Устойчивость сульфидных минералов // Геохимия гидротермальных рудных месторождения. М., Мир, 1970, с. 211—285.

**Войцеховский В.Н., Берковский Б.П., Ящуржинская О.А., Чугаев О.А., Никитин М.В.** К вопросу о форме нахождения „невидимого“ золота в арсенипирите и пирите // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1975, № 3, с. 60—65.

**Крёгер Ф.** Химия несовершенных кристаллов. М., Мир, 1969, 654 с.

**Лаптев Ю.В., Розов К.Б.** Взаимодействие золота с поверхностью сульфидов как фактор его концентрирования в „невидимой“ форме при гидротермальном рудообразовании // Докл. РАН, 2006, т. 410, № 5, с. 663—667.

**Миронов А.Г., Гелетий В.Ф.** Изучение распределения золота в синтетических пиритах с помощью радиоизотопа  $^{195}\text{Au}$  // Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 6, с. 1428—1431.

**Миронов А.Г., Гелетий В.Ф.** Экспериментальное исследование распределения золота в сульфидах // Докл. АН СССР, 1979, т. 247, № 1, с. 218—222.

**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.

**Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д.** Фазовое соответствие в минеральных системах. М., Недра, 1976, 287 с.

**Смагунов Н.В., Таусон В.Л.** Магнетит и пирротин как потенциальные концентраторы золота в условиях низкой активности серы // Докл. РАН, 2003, т. 392, № 2, с. 235—238.

**Смагунов Н.В., Таусон В.Л., Овчинникова О.В.** Распределение золота в кристаллах пирротина, растущих в гидротермальных условиях // Кристаллография, 2004а, т. 49, № 2, с. 356—363.

**Смагунов Н.В., Таусон В.Л., Пастушкова Т.М., Непомнящих К.В.** Особенности фазового соответствия при распределении золота между совместно растущими кристаллами гринокита и пирротина // Геохимия, 2004б, № 11, с. 1203—1212.

**Таусон В.Л.** Проблема фазового соответствия реальных кристаллов в минеральных системах // Минералогия: докл. советских геологов на 28 сессии МГК. М., Наука, 1989, с. 77—84.

**Таусон В.Л.** Изоморфизм и эндокриптия: новые подходы к изучению поведения микроэлементов в минеральных системах // Геология и геофизика, 1999а, т. 40 (10), с. 1488—1494.

**Таусон В.Л.** Эндокриптия: современное содержание понятия и методы исследования // Геохимия, 1999б, № 6, с. 665—668.

**Таусон В.Л.** Систематика процессов поглощения рассеянных элементов реальными кристаллами минералов // Геохимия, 2005, № 2, с. 213—219.

**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.

**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., Миронов А.Г., Бугаева Н.Г., Пастушкова Т.М.** Метод оценки пределов вхождения золота в структуры минералов // Геология и геофизика, 1998а, т. 39 (5), с. 621—626.

**Таусон В.Л., Пастушкова Т.М., Бессарабова О.И.** О пределе и форме вхождения золота в гидротермальный пирит // Геология и геофизика, 1998б, т. 39 (7), с. 924—933.

**Таусон В.Л., Овчинникова О.В., Бессарабова О.И., Смагунов Н.В., Пастушкова Т.М.** Распределение золота, осажденного при восстановительной адсорбции из раствора  $\text{HAuCl}_4$  на кристаллах магнетита, сфалерита и галенита // Геология и геофизика, 2000, т. 41 (10), с. 1480—1483.

**Таусон В.Л., Салихов А., Матшуллаат Й., Смагунов Н.В., Бессарабова О.И., Меньшиков В.И., Пархоменко И.Ю.** О возможности аналитического определения структурной составляющей примеси золота в сульфидных минералах // Геохимия, 2001, № 9, с. 951—960.

**Таусон В.Л., Бессарабова О.И., Кравцова Р.Г., Пастушкова Т.М., Смагунов Н.В.** О разделении форм нахождения золота в пиритах путем исследования статистических выборок аналитических данных // Геология и геофизика, 2002, т. 43 (1), с. 57—67.

**Таусон 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.

**Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Датков В.А., Пастушкова Т.М.** О механизме вхождения золота в сульфид кадмия (по данным распределения Au между  $\text{CdS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) // Геохимия, 2007, № 11, с. 1239—1244.

**Урусов В.С., Кравчук И.Ф.** Эффект улавливания микропримеси дефектами кристаллической решетки и его геохимическое значение // *Геохимия*, 1978, № 7, с. 963—978.

**Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В.** Геохимия твердого тела. М., ГЕОС, 1997, 500 с.

**Arehart G.B., Chryssoulis S.L., Kesler S.E.** Gold and arsenic in iron sulfides from sediment-hosted disseminated gold deposits: implication for depositional processes // *Econ. Geol.*, 1993, v. 88, № 1, с. 171—185.

**Besten den J., Jamieson D.N., Ryan Ch.G.** Lattice location of gold in natural pyrite crystals // *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B*, 1999, v. 152, p. 135—144.

**Bethke P.M., Barton P.B.** Sub-solidus relations in system PbS—CdS // *Amer. Miner.*, 1971, v. 56, № 11—12, p. 2034—2039.

**Chou N., Komarek K., Miller E.** Retrograde solubility of PbS, PbSe and PbTe // *Trans. Metal. Soc. AIME*, 1969, v. 245, № 7, p. 1553—1560.

**Cook N.J., Chryssoulis S.L.** Concentrations of „invisible gold“ in the common sulfides // *Canad. Miner.*, 1990, v. 28, p. 1—16.

**Fleet M.E., Mumin A.H.** Gold-bearing pyrite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis // *Amer. Miner.*, 1997, v. 82, p. 182—193.

**Friedl J., Wagner F.E., Wang N.** On the chemical state of combined gold in sulfidic ores: conclusions from Mossbauer source experiments // *Neues Jahrb. Miner. Abh.*, 1995, v. 84, p. 1071—1079.

**Li J., Qi F., Xu Q.** A negatively charged species of gold minerals — further study of chemically bound gold in arsenopyrite and arsenian pyrite // *Neues Jahrb. Miner. Mh.*, 2003, № 5, p. 193—214.

**Palenik C.S., Utsunomiya S., Reich M., Kesler S.E., Wang L., Ewing R.C.** „Invisible“ gold revealed: direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit // *Amer. Miner.*, 2004, v. 89, p. 1359—1366.

**Parish R.V.** Structure and bonding in gold compounds // *Hyperfine Interact.*, 1988, v. 40, p. 159—170.

**Reich M., Kesler S.E., Utsunomiya S., Palenik C.S., Chryssoulis S.L., Ewing R.C.** Solubility of gold in arsenian pyrite // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, v. 69, № 11, p. 2781—2796.

**Simon G., Huang H., Penner-Hahn J.E., Kesler S.E., Kao L.** Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite // *Amer. Miner.*, 1999a, v. 84, p. 1071—1079.

**Simon G., Kesler S.E., Chryssoulis S.** Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada: implications for deposition of gold in Carlin-type deposits // *Econ. Geol.*, 1999b, v. 89, p. 405—422.

**Tauson V.L.** Gold solubility in the common gold-bearing minerals: experimental evaluation and application to pyrite // *Eur. J. Miner.*, 1999, v. 11, № 6, p. 937—947.

**Wu X., Delbove F.** Hydrothermal synthesis of gold-bearing arsenopyrite // *Econ. Geol.*, 1989, v. 84, № 7, p. 2029—2032.

*Рекомендована к печати 16 ноября 2007 г.  
Г.Н. Аношиньм*

*Поступила в редакцию  
22 мая 2007 г.*