

РАСТВОРИМОСТЬ ЗОЛОТА В ОСНОВНЫХ МИНЕРАЛАХ-КОНЦЕНТРАТОРАХ БЛАГОРОДНОГО МЕТАЛЛА

В.Л. Таусон, С.В. Липко

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН,
664033, Иркутск, ул.Фаворского, 1а, Россия*

Обобщены авторские и литературные данные по вхождению Au в его основные минералы-концентраторы (пирит, арсенопирит, пирротин, халькопирит, борнит, галенит, сфалерит, магнетит). Оценена растворимость Au в минералах, отождествляемая с пределом вхождения элемента в реальный кристалл. Представлены данные по распределению золота между сосуществующими минералами. Получение достоверных данных по растворимости Au предполагает выделение структурной формы элемента, корректное разделение форм Au между поверхностью и объемом, что не всегда выполняется ввиду малого размера и низкого качества кристаллов (дефекты, развитые внутренние поверхности). Также необходимо присутствие ограничивающей вхождение Au фазы (отдельной или неавтономной) либо сопоставление в рамках принципа фазового соответствия с минералом сравнения с достоверно установленной структурной формой Au. Наиболее надежные и согласованные оценки для гидротермальной области параметров (450—500 °С, 1 кбар) составили (мкг/г): сфалерит — 0.7, высокожелезистый сфалерит — 5, магнетит — 1, пирит — 3, марганцовистый и медистый пирит — 10, пирротин — 21, халькопирит — 110, борнит — 140, галенит — 240. Арсенопирит является бесспорным лидером по растворимости Au (до 30 000 мкг/г), но, возможно, это метастабильная смесимость, возникшая вследствие нестационарных условий роста кристаллов или действия механизма роста кристалла посредством поверхностной неавтономной фазы. Аналогичные причины могут вызывать пересыщение пирита примесью Au при невысоких температурах. Причина двойственности поведения Au в пирротине и магнетите иная — в восстановительных условиях минералы могут содержать субмикроскопическую элементную форму Au, не отличимую от структурной. Рассмотрены формы нахождения Au и связь растворимости благородного металла с металличностью химической связи в минералах.

Золото, растворимость, пирит, арсенопирит, пирротин, халькопирит, борнит, галенит, сфалерит, магнетит

SOLUBILITY OF GOLD IN COMMON GOLD-CONCENTRATING MINERALS

V.L. Tauson and S.V. Lipko

The paper is a summary of the authors' and published data on the occurrence of Au in common gold-concentrating minerals (pyrite, arsenopyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, bornite, galena, sphalerite, and magnetite). The solubility of gold in minerals is evaluated through identification of the limiting element incorporation into the real crystal. The distribution of gold between coexisting minerals is considered. Obtaining reliable data on the gold solubility involves discrimination of the structural form of the element and correct separation of Au forms between the surface and the volume, which is not always possible because of the small size and low quality of crystals (defects and highly developed internal surfaces). It is also necessary to have a phase (individual or nonautonomous) limiting the incorporation of Au or to compare the mineral under study (within the framework of the principle of phase composition correlation) with a reference mineral with a reliably established structural form of Au. The most reliable and consistent estimates for the hydrothermal parameters (450–500 °C, 1 kbar) are as follows (μg/g): sphalerite — 0.7, highly ferrous sphalerite — 5, magnetite — 1, pyrite — 3, manganese and copper-containing pyrite — 10, pyrrhotite — 21, chalcopyrite — 110, bornite — 140, and galena — 240. The highest solubility of gold (up to 30,000 μg/g) is established in arsenopyrite, but it is likely to be a metastable miscibility caused by the nonstationary conditions of crystal growth or by the crystal growth at the expense of the surficial nonautonomous phase. The same factors can cause supersaturation of pyrite with Au admixture at low temperatures. The dual behavior of Au in pyrrhotite and magnetite is for a different reason: Under reducing conditions, these minerals can contain a submicroscopic elemental form of Au indistinguishable from the structural one. We consider the forms of Au occurrence and the relationship between the solubility of gold and metallicity of chemical bond in minerals.

Gold, solubility, pyrite, arsenopyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, bornite, galena, sphalerite, magnetite

ВВЕДЕНИЕ

Со времени опубликования первых работ по методам и результатам определения растворимости и форм нахождения золота в сульфидных минералах прошло более 30 лет [Миронов, Гелетий, 1979; Миронов и др., 1987, 1989]. Последовавшие за этими исследованиями попытки разобраться в проблеме носили фрагментарный характер. Обобщение и анализ результатов, за редкими исключениями [Таусон и др., 1996; Tauson, Lipko, 2015], отсутствовали, несмотря на всю мощь новых аналитических методов. Похоже, это тот случай, который во многом объясняется соображением С.П. Капицы [1991, с. 10]: «Если компьютер непревзойден в своих способностях к переработке чисел и информации, то пока мы не определим исходные понятия и не научимся их измерять, вся мощь искусственного интеллекта будет не способна помочь немощи нашего естественного сознания». Это особенно актуально для геологических наук, где все еще в недостаточной степени используются универсальные закономерности и выражающие их численные характеристики. Цель предлагаемой вашему вниманию работы — на основе современных представлений, методов и методологических подходов рассмотреть закономерности и факторы вхождения золота в структуры рудных минералов. Не подлежит сомнению значение именно структурной формы Au, поскольку она дает возможность делать сравнительные оценки содержания металла в рудообразующих флюидах, формирующих золоторудные месторождения, на основе экспериментальных данных по коэффициенту распределения минерал — гидротермальный раствор [Tauson et al., 2018]. Только она может быть корректно использована как индикатор активности элемента в гидротермальном растворе. В настоящее время появилась настоятельная необходимость собрать воедино наши результаты по вхождению Au в его основные минералы-концентраты и сопоставить их с существующими оценками и мировыми данными, полученными самыми современными методами. Это позволит объективно оценить состояние проблемы и наиболее важные в теоретическом и практическом отношении направления дальнейших исследований. Настоящая работа основывается в большей мере на данных эксперимента. Природные данные по содержаниям Au в минералах едва ли могут существенно помочь в решении вопроса о пределах вхождения в них золота ввиду весьма приблизительных представлений об условиях и механизмах их образования и постростовой истории.

ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ, МЕТОДОЛОГИЯ

В настоящей статье используется система понятий, предложенная в работах [Таусон, 1999, 2005] на основе представлений геохимии твердого тела [Урусов и др., 1997]. Многие авторы полагают, что растворимость Au в минерале определяется присутствием в системе элементного золота. Это обычно стенка реакционного сосуда — золотой ампулы, которая «обеспечивает обильный источник Au и буферит активность Au близко к единице» [Fraley, Frank, 2014, p. 408]. Отсюда делается вывод, что определяемые значения содержания Au в находящихся в такой системе минералах (например, сульфидах) «...представляют собой растворимость золота в этих сульфидах при условиях эксперимента и активности золота 0.94 ± 0.01 » [Jugo et al., 1999, p. 580]. Вместе с тем непонятно, какое отношение имеет активность Au в сплаве на основе Au или чистом материале Au к состоянию элемента в сульфиде. Такой выбор стандартного состояния некорректен, поскольку Au находится в структуре сульфида не в форме Au⁰, как в сплаве или чистом материале, а в ионной форме (Au⁺, Au³⁺, возможно Au⁻). Конечно, некоторая часть нейтральных атомов Au может присутствовать и в структуре минерала, и для нее такой выбор стандартного состояния формально допустим. Но в общем случае содержание Au в минерале будет определяться активностью золота в равновесном с ним флюиде, которая может быть разной в одной и той же золотой ампуле, но при разном составе системы (флюида, расплава).

Рассмотренный выше подход к понятию растворимости (S) Au в минерале обычно приводит к недоопределению этой величины, если только в системе не достигается такая активность растворенных форм Au, которая отвечает насыщению в отношении фазы Au (реальной или виртуальной), ограничивающей его вхождение в структуру минерала. Однако если содержание структурной формы Au определено верно, результат может расцениваться как минимальное значение растворимости при заданных условиях опыта ($S_{T, P, [a_{Au}]_{фл.}}^{\min} \leq ПВ$). Под растворимостью мы понимаем предел вхождения (ПВ) Au в структуру независимо от его механизма — изоморфного (ПВ = ИЕ, т. е. изоморфной емкости) или с участием дефектов кристаллической структуры матрицы — как собственных, так и примесных [Таусон, 1999, 2005]. В случае, когда в процессе вхождения примеси участвуют дефекты, существенным параметром, дополнительно к основным $T, P, [a_{Au}]_{фл.}$, становится концентрация так называемых определяющих дефектов (ОД). Они непосредственно взаимодействуют с атомами (ионами) примеси, образуя донорно-акцепторные пары и более сложные комплексы, и их концентрации, в свою очередь, зависят от интенсивных параметров, включающих уже не только $[a_{Au}]_{фл.}$, но и, например, aS_2 , если эти дефекты — вакансии серы в структуре сульфида. ПВ может быть определен как константа только при максимально возможной в данных условиях концентрации ОД, а ИЕ, напротив, при отсутствии ОД. Это относится и к «внеш-

ним», т. е. примесным дефектам, с которыми нередко связывают гетеровалентный изоморфизм Au. Поэтому для сопоставления и оценки воспроизводимости данных эксперимента необходимо указывать, относительно какой фазы (принятой за «стандартное» состояние) рассматривается насыщение минерала золотом, и какой механизм вхождения и тип ОД предполагается. Эту фазу будем в дальнейшем называть референтной, т. е. фазой сравнения. Как показано выше, металлическое Au таковой являться не может. Одна из целей настоящей работы — провести рассмотрение имеющихся экспериментальных данных с учетом указанных выше особенностей.

Другим источником неопределенности в отношении ПВ Au является нередко применяемый экспериментаторами прием осаждения *in situ* частиц минерала в присутствии растворенного Au, обычно при невысоких температурах (≤ 200 °C). В случае пирита при этом образуются мелкие (~10—40 мкм), неоднородные и сильно дефектные частицы осадков. Не всегда понятно, каким образом авторам удается провести в них анализ Au и корректно разделить объемную и поверхностную составляющие содержания Au (см. ниже). При этом может проявляться эффект двойственности коэффициента распределения, благодаря которому коэффициент распределения Au между твердой фазой (пиритом, Py) и водным раствором *aq* ($D_{Au}^{Py/aq}$) сохраняет относительное постоянство, но отличается от истинного, отвечающего структурной форме [Таусон и др., 2011]. Для осадков пирита, полученных в присутствии As, $D_{Au}^{Py/aq}$ варьирует от 50 до 1800 [Kusebauch et al., 2019]. В отсутствие As он изменяется более чем в 2 раза [Kusebauch et al., 2019, table S2]. Подобные вариации говорят о том, что не выполняется также и принцип «кажущегося» фазового соответствия [Урусов и др., 1997], и система не подчиняется закону Генри даже формально. С проблемой размера и совершенства кристаллов целевой фазы связана также необходимость отделения формы Au⁰, т. е. элементного золота, находящегося в кристаллическом агрегате или на поверхности кристалла в виде микро- или наночастиц. Данная проблема достаточно сложна и в большинстве работ игнорируется.

Одним из возможных вариантов поглощения примеси несовместимого элемента в структурной форме является механизм роста кристалла посредством поверхностной неавтономной фазы (ПНФ), который может приводить к значительному локальному обогащению рудных минералов благородными, редкоземельными металлами и другими микроэлементами [Tauson et al., 2018, 2019; Таусон и др., 2018, 2019]. Этот механизм может как затруднить, так и облегчить определение растворимости Au в минералах. Усложнение задачи в том, что присутствие ПНФ требует четкого разделения концентрации элемента на объемную (структурную) и поверхностную составляющие. Положительная сторона определяется свойством ПНФ выступать в качестве референтной фазы. Ситуацию можно представить следующим образом [Таусон и др., 2019]. При кристаллизации в равновесии с раствором находится не объем кристалла, а его поверхностный слой. Равновесие понимается в смысле равенства химических потенциалов с учетом избыточного химического потенциала $\Delta\mu$, необходимого для роста, т. е. как вынужденное равновесие под действием внешнего вынуждающего фактора [Tauson, Akimov, 1997]. Этот слой структурно реконструирован и химически модифицирован в ПНФ, неотделимую от матричного кристалла. Измененное состояние слоя объясняется тем, что твердая фаза в равновесии с пересыщенным раствором характеризуется более высоким значением химического потенциала по сравнению с твердой фазой в насыщенном растворе [Ахумов, 1987]. Избыток μ может проявиться как в изменении структуры поверхностной фазы, так и в изменении ее химического состава (например, поглощении примеси, несовместимой с объемной структурой). С увеличением толщины слоя ПНФ наступает момент, когда теряется диффузионная связь прилегающих к матричной поверхности участков слоя с пересыщенным раствором, и тогда часть слоя трансформируется по типу когерентного или полукogerентного твердофазного превращения в структуру матричного кристалла. При этом в структуру войдет лишь столько элемента, сколько она сможет принять согласно величине его растворимости при данных условиях. Элемент находится в ПНФ в гораздо более высокой концентрации, чем в матричном кристалле и в «подходящей» химической (ионизованной) форме (по крайней мере, частично). Это позволяет считать ПНФ носителем свойств референтной фазы. Толщина слоя ПНФ варьирует в зависимости от условий и среды роста кристалла, но не превышает 1 мкм. Содержания в слое несовместимых элементов превосходят их объемные концентрации в тысячи раз (золото в пирите и магнетите [Таусон и др., 2011, 2012]). Проблема в том, что ПНФ, поскольку именно она находится в локальном равновесии с флюидом, также должна быть максимально насыщена данным элементом. С этой целью предложено использовать так называемые элементы-проводники (ЭП), повышающие содержание элемента во флюиде [Таусон и др., 1998; Tauson, 1999]. В случае Au использовали As и Se: варьируя добавки в систему этих элементов, получали зависимости $C_{Au}^{кр.} - C_{ЭП}^{кр.}$ между содержанием структурной примеси Au в кристалле и содержанием в нем ЭП. Пологий участок этой кривой, отвечающий насыщению кристалла Au, экстраполировали на нулевое содержание ЭП, получая таким образом ПВ Au в «чистый» минерал. Такую операцию можно осуществить и с зависимостью $C_{Au}^{кр.} - C_{Au}^{фл.}$, но определение содержания Au во флюиде требует применения техники пробоотбора, не всегда достаточно надежной. Роль референтной фазы может вы-

полнять и автономная фаза, являющаяся в этом случае так называемым минералом сравнения (МС) [Tauson, 1999], в котором достаточно хорошо изучены формы и предел вхождения в его структуру изучаемого элемента. Полагая, что система сосуществующих (совместно растущих) минералов подчиняется закону Генри и принципу фазового соответствия, можно оценить ПВ примесного элемента в исследуемый минерал путем экстраполяции данных по межфазному распределению к ПВ в минерал сравнения. Мы использовали гринокит (α -CdS) в качестве минерала сравнения при изучении вхождения Au в некоторые минералы-концентраторы. Гринокит не относится к основным концентраторам Au в природе. При относительно высокой летучести серы определяющими дефектами для вхождения Au в гринокит являются вакансии в металлической подрешетке [Desnica-Frankovic et al., 1999], образующие донорно-акцепторные пары с междоузельными атомами золота ($v'_{Cd} - Au_i$). С ними связан максимальный ПВ золота, составляющий ~ 70 мкг/г при $lgf_{S_2} = -1.1$ бар, 500 °C и давлении 1 кбар. При более низких $lgf_{S_2} \leq -2.4$ бар, он составляет 50 ± 10 мкг/г при тех же P, T -параметрах [Тausон и др., 2008]. Минимум растворимости Au в CdS соответствует бездефектному кристаллу и ассоциируется с традиционным понятием изоморфной емкости, т. е. пределом смесимости CdS и гипотетического соединения AuS со структурой α -CdS (вюртцита).

Учитывая сказанное выше, необходимо рассматривать эксперименты по растворимости (пределу вхождения) золота в минералы с учетом ряда факторов. Это условия опыта, метод определения структурной формы Au (принимая во внимание размер фазы, важный при диагностике и разделении форм нахождения Au), тип референтной фазы, механизм вхождения Au и природу определяющих дефектов. В отсутствие ясности в отношении референтной фазы, будем использовать сформулированное выше понятие минимальной оценки растворимости ($S^{min} \leq PV$). Будут также привлечены данные по коэффициентам распределения Au между изучаемым минералом и минералами сравнения, включая экстраполяцию концентрации Au к ПВ в минерал сравнения, согласно принципу фазового соответствия. Представление всего комплекса известных нам данных по отдельным минералам предваряется оригинальными авторскими разработками, дополняющими и уточняющими некоторые полученные ранее результаты.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ С Au-СОДЕРЖАЩИМИ МИНЕРАЛЬНЫМИ АССОЦИАЦИЯМИ

Постановка задачи. Необходимость проведения дополнительных опытов связана с тем, что отдельные оценки ПВ были получены косвенным путем — через коэффициенты распределения Au между сосуществующими сульфидами [Миронов и др., 1987, 1989; Таусон и др., 1996], качественным методом сопоставления автордиограмм [Миронов и др., 1989, с. 141]. Впоследствии ПВ Au в некоторые из них (галенит, пирротин) были уточнены [Таусон и др., 2008], но с появлением возможности анализа методом ЛА-ИСП-МС повысилась точность определения низких содержаний Au, поэтому возникла необходимость повторить опыты по синтезу полифазных ассоциаций минералов — концентраторов этого металла.

Методика эксперимента и анализа. Опыты выполнены при 450 °C и давлении 1 кбар по стандартной методике термоградиентного гидротермального синтеза с использованием внутреннего пробоотбора для определения состава высокотемпературного флюида [Таусон и др., 2011, 2013; Tauson et al., 2018]. Опыты проведены в пассивированных титановых (ВТ-8) вкладышах в течение 24 сут, причем в первые 4 сут поддерживали изотермический режим для гомогенизации системы, а в последующие 20 сут создавали температурный перепад 15 °C по внешней стенке автоклава. Реальный градиент температуры в титановых реакционных контейнерах был не более 0.1 град/см. Опыты заканчивали закалкой сосудов в холодной проточной воде. Сразу же после вскрытия вкладышей элементы полностью извлекали из ловушки с помощью промывания ее царской водкой и анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборах Perkin-Elmer M503, M403 (США). Диагностика полученных фаз проводилась методом рентгенофазового анализа на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Брукер, Германия). Кристаллы в полиминеральных ассоциациях (табл. 1) имели размеры от долей миллиметра до $2-3$ мм, для анализа отбирали наиболее крупные и совершенные из них.

Особое внимание было обращено на определение Au, которое проводили с двумя стандартными образцами — лабораторным сульфидным стандартом МА4-1 (45 ± 3 г/т Au) и стандартным образцом стекла NIST 612 (4.9 ± 0.3 г/т Au). Измерения выполнены на масс-спектрометре Agilent 7500se с платформой лазерной абляции New Wave Research UP-213 (Agilent Tech., США). Предел обнаружения Au составил 0.12 мкг/г. Основные параметры анализа: мощность плазмы 1400 Вт, скорость потока несущего газа 1.22 л/мин, плазмообразующего газа 15 л/мин, мощность лазера 90 %, длина волны 213 нм, частота 20 Гц, диаметр пятна 55 мкм, количество каналов на массу 3 , время сканирования одного канала 0.15 с, время прожига 10 с. Было отснято по $3-4$ точки в $5-6$ кристаллах, причем контролировали содержания всех присутствующих в системе минералообразующих элементов, что позволяло отсеивать случаи попадания точки на включение другой (сосуществующей) фазы.

Таблица 1. Условия и результаты гидротермальных экспериментов по синтезу полифазных ассоциаций и изучению распределения Au при 450 °С и 100 МПа

№ опыта	Состав шихты, мас. %*					Состав раствора, мас. %	Раствор в ловушке		Полученные фазы
	ZnS	PbS	Cu ₂ S	Fe	S		pH	Au, мкг/мл	
D28-1	30	30	20	20	—	5 NH ₄ Cl	7.9	1.0	Sph, Mt, Bn, Gn, Cpy
D28-2	30	30	20	20	—	10 NH ₄ Cl	7.5	0.62	Sph, Mt, Bn, Cpy, Gn
D28-3	30	30	20	20	—	10 NH ₄ Cl+2 K ₂ Cr ₂ O ₇	7.6	Не опр.	Sph, Mt, Gn
D28-4	30	30	10	15	15	5 NH ₄ Cl	6.5	1.94	Sph, Cpy, Py, Gn
D28-5	30	30	10	15	15	10 NH ₄ Cl	6.5	2.56	Sph, Py, Gn, Bn

Примечание. Sph — сфалерит, Mt — магнетит, Bn — борнит, Gn — галенит, Cpy — халькопирит, Py — пирит. Не опр. — не определено из-за малого объема захваченного в ловушку флюида.

*Навеска сульфидной части шихты 6 г. Добавлено элементное Au в виде фольги (20 мг).

Результаты и обсуждение. Условия опытов и данные анализа фаз приведены в табл. 1, 2. Содержание Au в сфалерите, хотя и находится вблизи предела обнаружения, положительно коррелирует с содержанием Au в галените; принцип фазового соответствия выполняется и при распределении элемента между галенитом и борнитом (рис. 1). Это говорит о структурном характере примеси Au, причём, скорее всего, изоморфном, поскольку трудно ожидать одинаковое поведение ОД в столь разных структурах. Другая ситуация наблюдается в опытах, где появляется пирит. Отмечается очень высокое содержание Au в галените (оп. D28-4, см. табл. 2), значительно превосходящее установленный для него предел вхождения 240 мкг/г [Таусон и др., 2008]. Внимательное рассмотрение полученных в этом опыте кристаллов галенита обнаруживает интересное явление. Кристаллы обладают высокой блочностью, фактически представляя собой гетероэпитаксиальные (синтаксические) структуры, в которых на спайных сколах галенита присутствуют нанопленки халькопирита и, возможно, других фаз меди; они прекрасно видны даже в обычный микроскоп из-за характерной побежалости. По-видимому, эти границы оказываются высокоактивными в поглощении золота, подобно тому, как действуют дислокационные скопления, вызывая эффект улавливания микропримеси [Урусов и др., 1997]. В данном случае мы, скорее всего, имеем дело с явлением, когда особенности роста реального кристалла оказывают критическое влияние на поглощение и распределение захваченных при кристаллизации примесных элементов. Следствием этого является отсутствие фазового соответствия между галенитом и пиритом, но в оп. D28-5 мы фиксируем и другую особенность — довольно высокое содержание Au в пирите при относительно низких его содержаниях в сосуществующих галените и борните. При этом во всех трех минералах Au распределено очень однородно (коэффициент вариации 2 %!). Объяснение мы видим в том, что в пирите в данном опыте наблюдается также однородное распределение меди (0.20 ± 0.07 мас. %). Если она образует в нем структурную примесь, то распределение Au будет зависеть от ее содержания и не будет подчиняться закону Нернста так же (с таким же коэффициентом распределения), как обычная изоморфная примесь. Au может входить в пирит по механизму $Au^{3+} + Cu^+ = 2 Fe^{2+}$ [Chouinard et al., 2005], но ввиду некоторого понижения параметра элементарной ячейки пирита из этого опыта мы допускаем и вхождение Au с образованием нейтральной вакансии: $Au^+ + Cu^+ = Fe^{2+} + V_{Fe}$, тем более что этот механизм, по-видимому, начинает действовать при немного более высокой активности серы (см. табл. 2). Используя ранее указанный

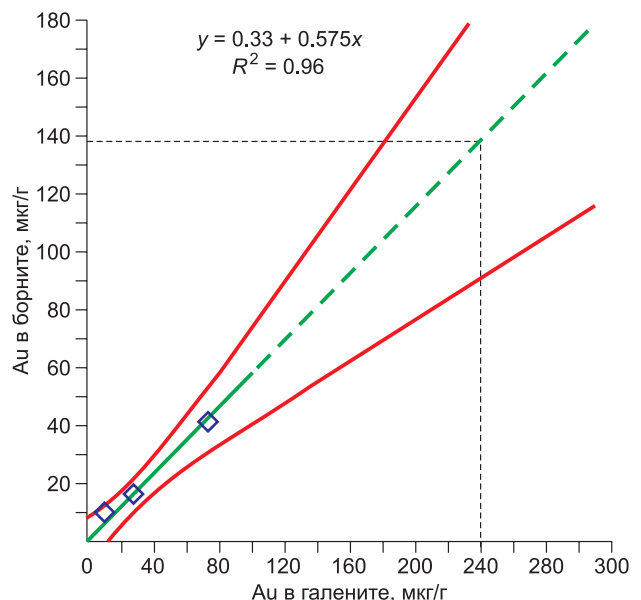


Рис. 1. Диаграмма фазового соответствия галенит—борнит (распределение Au), построенная по данным гидротермальных экспериментов.

ПВ Au в борните оценивается как ~140 мкг/г.

Таблица 2.

Результаты ЛА-ИСП-МС анализа Au в сосуществующих минералах, синтезированных в гидротермальных экспериментах при 450 °С и 1 кбар

№ опыта	lgf _{S₂} , бар	Fe в Sph, мас. % (AAC)	Содержание Au ± σ, мкг/г (ЛА-ИСП-МС) ¹					
			Sph	Mt	Gn	Cpy	Bn	Py
D28-1	<-2.7 ²	2.8	0.16 ± 0.02	0.15 ± 0.02	73 ± 5	Не опр.	42 ± 10	—
D28-2	<-2.7 ²	3.4	0.11 ± 0.02	≤0.1	28 ± 1	13 ± 5	17 ± 3	—
D28-3	—	4.1	0.14 ± 0.03	0.12 ± 0.02	47 ± 2	—	—	—
D28-4	-4.0 ³	1.8	≤0.1	—	(600 ± 30) ⁴	15 ± 2	—	2 ± 2
D28-5	-3.7 ³	1.3	≤0.1	—	9.9 ± 0.3	—	10.2 ± 0.2	9.7 ± 0.2 ⁵

Примечание. Прочерк — отсутствует фаза в ассоциации.

¹ 1σ при доверительной вероятности 95 %.

² По равновесию Cpy = Bn + Py.

³ По составу сфалерита в поле пирита.

⁴ Пояснение см. в тексте.

⁵ Равномерно распределенная Cu в пирите – 0.20 ± 0.07 мас. %.

Таблица 3. **Растворимость Au в минералах относительно галенита как минерала сравнения, по данным гидротермальных экспериментов при 450 °С, 1 кбар**

Минерал	S _{Au} , мкг/г	S̄ _{Au} , мкг/г
Сфалерит	0.5	0.7 ± 0.3
	0.9	
	0.7	
Магнетит	0.5	0.6
	0.6	
Халькопирит	110	110
Борнит	138	140
	146	

предел вхождения Au в галенит, выполним соответствующие оценки растворимости элемента в остальных минералах полученных ассоциаций (табл. 3, см. рис. 1). Ситуация с пиритом будет подробно рассмотрена ниже.

ДАнные ПО РАСТВОРИМОСТИ ЗОЛОТА В МИНЕРАЛАХ

Арсенопирит. В работах с использованием метода гидротермального синтеза при температурах 400—500 °С и давлениях 1.5—2.0 кбар (табл. 4) получены неоднородные по составу зональные кристаллы арсенопирита. Они были исследованы методом РСМА. В работе [Wu, Delbove, 1989] представлены усредненные данные для обогащенных Au (1800—8000 мкг/г) и обедненных им (≤ ПО = 500 мкг/г) зон кристаллов. Обогащенные Au зоны характеризуются несколько более высоким отношением As/S по сравнению с обедненными Au зонами (в среднем 1.16 и 1.11 соответственно). В пределах единичного кристалла отмечена отрицательная корреляция атомных содержаний Fe и Au (рис. 2, а), что позволило авторам предположить замещение Fe на Au в структуре арсенопирита. Но, возможно, вхождению Au способствует также увеличение содержания As, хотя корреляция Au—As выражена менее четко. Близкие по условиям и результатам гидротермальные опыты были позднее выполнены в работе [Fleet, Mumin, 1997] (см. табл. 4). Содержания Au в арсенопирите достигали 3.0 мас. % (0.85 ат. %) в опыте при 400 °С, 1.5 кбар, 57 сут. Как и в предыдущей работе, авторы отмечают неоднородность и химическую зональность кристаллов, несмотря на их небольшой размер (около 10 мкм). Состав по основным компонентам также непостоянен: As варьирует от 27.2 до 41.5, S от 26.6 до 39.6 ат. %. Данные РСМА по содержаниям Au в разных зонах роста идиоморфных зерен арсенопирита обнаружили дефицит Fe и отрицательную корреляцию Au и Fe (см. рис. 2, б). Это позволило авторам предположить механизм вхождения золота на место Fe с вакансией в позиции металла — (Fe, Au, □)As_{1-x}S_{1+x} [Fleet, Mumin, 1997]. Большинство точек с повышенным содержанием Au отвечает As/S от 1.11 до 1.47, но однозначного соответствия не наблюдается: одно и то же содержание Au может отвечать обоим указанным выше значениям As/S. В рассматриваемых работах зависимость Fe—Au более сильная, чем при замещении «атом на атом» (см. рис. 2, а, б), и предполагает либо замещение Fe мышьяком при вхождении Au, либо появление вакансий Fe.

Таблица 4.

Данные по растворимости Au в арсенопирите

№ п/п	Условие эксперимента	Размер кристаллов, мкм	Метод определения Au ¹	Растворимость Au, мкг/г ²	Предполагаемый механизм вхождения, тип ОД	Литературный источник
1	Гидротермальный синтез, 500 °С, 2 кбар, Fe ₂ O ₃ —As—S—NaCl(HCl)—AuCl ₃ —H ₂ O	10—800	РСМА	17 000	Au↔Fe, As↔S ²³	[Wu, Delbove, 1989]
2	Гидротермальный синтез, 400—500 °С, 1.5 кбар, FeS—As—NaCl—H ₂ O—Au (амп.)	≤ 10	»	30 000	Au↔Fe, As↔S ²³ + V _{Fe}	[Fleet, Mumin, 1997]
3	«Сухая» система, 300—600 °С, 2—3 кбар, природный материал	Не указан	ЛА-ИСП-МС	2.4—4.7	—	[Tomkins, Mavrogenes, 2001]
4	Солевые расплавы, 580—520 °С, элементы — Fe и S, сульфиды, арсениды, Au-фольга	≤ 5—200 (по фото)	ЛА-ИСП-МС, РАС	23±14	Au↔Fe, Au ^o	[Trigub et al., 2017]
5	Солевые расплавы, 450—400 °С, 550—500 °С, элементы — Fe, As, S, сульфиды, арсениды — FeS ₂ , FeAs, Au-проволока	До 1000 (по фото)	РСМА	30 000	Au↔Fe	[Ковальчук и др., 2019]

¹ РСМА – рентгеноспектральный микроанализ, ЛА-ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией, РАС — рентгеновская абсорбционная спектроскопия.

² В отсутствие определенности с референтной фазой значения отвечают $S^{\min} \leq \text{ПВ}$ (см. текст).

³ Отрицательная корреляция Au и Fe, по данным РСМА в монокристалле; избыток As и дефицит S в зонах с повышенным содержанием Au.

Анализируя рассмотренные материалы, мы склонны согласиться с мнением [Wu, Delbove, 1989; Wu et al., 1990] о существовании некоторого особого механизма кристаллизации арсенопирита в гидротермальных условиях, приводящего к высоким содержаниям химически связанного (растворенного) в нем золота, необычной игольчатой морфологии и четко выраженной зональности кристаллов, что авторы связывают с неравновесным процессом роста. «Невидимое» Au коррелирует с избыточным As в большинстве природных и синтетических арсенопиритов [Fleet, Mumin, 1997]. Это объясняют поглощением Au из рудного флюида путем хемосорбции на поверхностных центрах, содержащих избыток As и дефицит Fe, и вхождением Au в состав метастабильного твердого раствора. Но почему эта поверхностная структура сохраняется при продолжающемся росте и каким образом она переходит с объем кри-

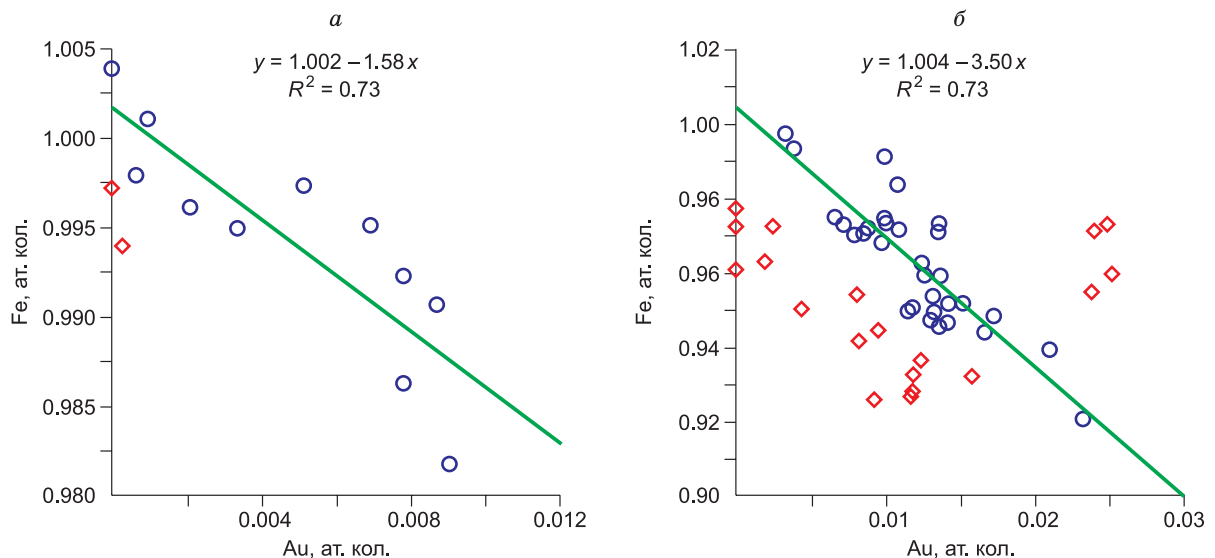


Рис. 2. Зависимость между атомными количествами Au и Fe в синтезированных кристаллах арсенопирита, по данным работ [Wu, Delbove, 1989] (а) и [Fleet, Mumin, 1997] (б).

Точки, показанные ромбами, не использовались при построении аппроксимирующей прямой, поскольку они заметно снижают коэффициент детерминации.

сталла, вызывая зональность в распределении As и Au, из этой модели неясно. Нам представляется более логичной не хемосорбция, которая может отвечать только за поверхностное накопление элемента, а рост кристаллов арсенопирита посредством ПНФ, в результате чего поверхностная структура переходит в объем кристалла [Таусон и др., 2019].

Экспериментальное моделирование поведения «невидимого» золота в метаморфических реакциях между арсенопиритом, пирротинитом и леллингитом показало, что повышенные содержания элемента связаны исключительно с последним из перечисленных минералов (407 ± 119 мкг/г Au при 550—700 °С, 2—5 кбар). Переход леллингита и пирротина в арсенопирит высвобождает «невидимое» золото из леллингита, но в арсенопирит оно практически не входит (2.4—4.7 мкг/г, см. табл. 4). Опыт с природным арсенопиритом, содержащим «невидимое» золото, в присутствии H₂O в золотой ампуле при 600 °С и 3 кбар привел в выделению из него Au в форме идиоморфных кристаллов. Хотя есть основания сомневаться в достижении равновесия в этих опытах, что отмечали и авторы работы [Tomkins, Mavrogenes, 2001], полученные в ней результаты представляют интерес с точки зрения возможности использования леллингита как минерала сравнения при изучении вхождения Au в арсенопирит и пирротин.

В последние годы появились работы по синтезу арсенопирита и других сульфидов в солевых эвтектических расплавах в присутствии Au [Trigub et al., 2017; Ковальчук и др., 2019]. При температуре ~520 °С арсенопирит удалось насытить золотом до ~23 мкг/г (см. табл. 4), причем авторы сделали вывод о нейтральной форме Au, замещающего Fe. Е.В. Ковальчук с соавторами [2019] подтвердили взаимосвязь Au и Fe и показали возможность не только дефицита Fe в арсенопирите, как в экспериментах [Fleet, Mumin, 1997], но и его избытка (до 2.1 ат. %). Для обоих составов арсенопирита, обогащенного и обедненного железом, выдерживаются отрицательные корреляционные зависимости между Au и Fe, но их коэффициенты детерминации низки. Тем не менее эти результаты подтверждают, что формально один атом Fe замещается более чем на один атом Au. Это может означать, что часть Au внедряется в междоузлия как Au_i⁺ или на место As⁻ как Au⁻, а при дефиците железа замещение Au ↔ Fe сопровождается образованием вакансии Fe или замещением Fe на As.

По условиям рассматриваемых экспериментов в ампуле создавался стационарный температурный градиент ~4.5 °С/см (см. Приложения к статье [Trigub et al., 2017]). Ампула располагалась в печи горизонтально, что практически исключало конвекционное выравнивание температуры, и в этих условиях указанный градиент является довольно большим. Градиент температуры может вызвать метастабильность и пересечение твердых растворов. Появление неоднородных и зональных кристаллов арсенопирита говорит о значительной нестабильности ростовых условий. Например, в одном из образцов содержание Au варьировало от < ПО до 1.42 мас. %, в другом — от < ПО до 3 мас. %. Вариации состава по основным компонентам также существенны (2—4 ат. %).

В природном арсенопирите значения концентрации Au, превышающие 1 мас. % (до ~1.7 мас. %) [Cabri, 1992], не являются исключением. Если в пирите при высоких содержаниях «невидимого» Au нередко присутствуют две его формы — химически связанная (структурная) и элементная (самородная), представленная нано- или микрочастицами свободного металла [Yang et al., 1998; Palenik et al., 2004], то в арсенопирите, за редкими исключениями [Генкин и др., 2002], преобладает структурная форма [Cabri et al., 1989]. Ее распределение крайне неоднородно. У арсенопирита из месторождения Ле Шателье (Франция) электронно-зондовый микроанализ обнаруживает обогащение золотом от ядра к периферии кристалла от < ПО до 1.22 мас. % [Marcoux et al., 1989]. Столь высокая неоднородность и зональность кристаллов объясняются захватом Au при быстрой неравновесной кристаллизации и меняющихся параметрах T , P , f_{O_2} [Wu et al., 1990].

Пирит. Работы по синтезу золотосодержащего пирита и изучению концентрирования им дисперсного Au проводятся начиная с 40-х годов прошлого столетия [Kuranti, 1941; Масленицкий, 1944; и др.]. Остановимся на результатах, полученных с использованием количественных методов и подходов (табл. 5). Данные таблицы позволяют сделать вывод, что высокие значения растворимости Au в пирите, превосходящие первые грамм на тонну, отмечаются только в работах, где отсутствовало отделение структурной формы Au от поверхностно-связанной. Особенно это относится к опытам при невысоких температурах в присутствии As (№ 4, 12, см. табл. 5), в которых образовывались мелкие частицы FeS₂, а валовые содержания Au достигали $(4—6) \cdot 10^3$ мкг/г. От этих данных, полученных на низкоразмерных, по сути дела, дисперсных фазах, резко отличаются результаты ростовых экспериментов, в которых размеры кристаллов были на уровне миллиметров, что позволяло разделить объемную и поверхностную составляющие концентрации Au (№ 1, 5, 7, 8, 13, см. табл. 5). Крайне важно ограничение, налагаемое присутствием референтной фазы — собственным сульфидом Au и Ag (№ 9, см. табл. 5): $C_{Au} < 240$ мкг/г.

Уже первые опыты по кристаллизации пирита и Au в условиях роста кристаллов показали, что равномерно распределенное Au отсутствует в теле кристалла в сколько-нибудь значительном количестве, а располагается в тонком поверхностном слое, который «...не превышает $n \cdot 10^{-5}$ см» [Миронов, Гелетий, 1978, с. 1429], т. е. нескольких сотен нанометров. Этот результат впоследствии подтвердили

Таблица 5.

Данные по растворимости Au в пирите

№ п/п	Условия эксперимента				Размер кристаллов, мкм	Метод определения Au	Растворимость Au, мкг/г ¹	Референтная фаза или MC	Предполагаемый механизм, форма вхождения	Литературный источник
	T, °C	P, кбар	lgf _{S₂} , бар	Среда						
1	500	1	—	2M NH ₄ Cl	(1—8)·10 ³	АРГ ¹⁹⁵ Au	≤ 0.01	ПНФ? ²	—	[Миронов, Гелетий, 1978]
2	600	1.4	-2.2	1m KCl	(3—5)·10 ²	ААС	2.0 ± 0.4 ³	—	—	[Cygan, Candela, 1995]
	700	1.4	-0.4	»	(3—5)·10 ²	»	6 ± 1 ³	—	—	
3	450	1	≥ -5.6	10 % NH ₄ Cl, доб. As, Se, Te	n·10 ³	РСМА, ААС	550 ± 300 ³	ПНФ?	Au↔Fe, Au ³⁺	[Таусон, Смагунов, 1997]
4	405	1.5	—	KCl + H ₂ O, доб. As	≤ 10	РСМА	3700 ³	—	Au ⁰ или Au ⁺	[Fleet, Mumin, 1997]
5	500	1	≤ -2.4	10 %-й NH ₄ Cl	(1—5)·10 ³	ААС-СВАДМ, АРГ ¹⁹⁵ Au	3 ± 1	α-CdS	Au _{Fe} ' - v _S '(HS _S ') [*]	[Tauson, 1999]
6	200	0.2	—	H ₂ S + NaOH + H ₂ O + Au(p-p)	1—2	ААС, РФЭС	3000 ³	—	Au(I)	[Лаптев, Розов, 2006]
7	450	1	—	NH ₄ Cl ± Na ₂ S ± ± HCl + H ₂ O	(1—2)·10 ³	ААС-СВАДМ	1.2—3.6	ПНФ	—	[Таусон и др., 2011]
8	450	1	-5.6	10 %-й NH ₄ Cl	≤ 10 ³	ААС-СВАДМ, РФЭС	1.0—7.3 ⁴	ПНФ, α-CdS	Au ⁺ +Mn ³⁺ = = 2Fe ²⁺	[Таусон и др., 2013]
9	500	10 ⁻⁷	-4.3	«Сухая» система	< 10	РСМА	< 240 ³	AgAuS	—	[Pal'yanova et al., 2015]
10	450	1	-1.4... -2.8	FeS + S + H ₂ O	< 10	ИСП-МС, РАС	86 ³	—	Au↔Fe, Au ⁺	[Trigub et al., 2017]
11	450	0.7	—	0.5mK ₂ S ₂ O ₃ + + 0.3m KOH	< 10—40	РСМА, РФА, РАС, ЛА-ИСП-МС, СЭМ	204 ³	—	S-Au-S	[Pokrovski et al., 2019]
	350	0.37	—	0.49m K ₂ S ₂ O ₃ + + 0.14m HCl			1664 ³			
12	200	Нас. пар	-16	FeCO ₃ +0.05m H ₂ S	10—40	ЛА-ИСП-МС	1928 ± 777 ³ 5657 ³ (с As)	—	Au ⁺	Kusebauch et al., 2019
13	450	1	-4.0	5%-й NH ₄ Cl	n·10 ³	ЛА-ИСП-МС	2 ± 2	ПНФ, PbS	—	[Настоящая работа, см. табл. 2]
			-3.7	10 %-й NH ₄ Cl			9.7 ± 0.2 ⁵			

Примечание. Здесь и в табл. 6, 7: АРГ — автордиография, ААС — атомно-абсорбционная спектрометрия, РСМА — рентгеноспектральный микроанализ, СВАДМ — статистические выборки аналитических данных для монокристаллов [Таусон и др., 2013; Tauson et al., 2018], РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ЛА-ИСП-МС — масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией, РАС — рентгеновская абсорбционная спектроскопия, РФА — рентгенофлуоресцентный анализ, СЭМ — сканирующая электронная микроскопия. Прочерк — данные отсутствуют. М — молярность, m — моляльность.

¹ В отсутствие референтной фазы или минерала сравнения значения отвечают $S^{\min} \leq \text{ПВ}$ (см. текст).

² Знак вопроса означает, что ПНФ должна была образоваться по условиям опыта, но специально в работе не изучалась.

³ Валовое содержание: отделение структурной формы Au от поверхностной не производилось.

⁴ Значение 7.3 отвечает повышенному содержанию примеси Mn в пирите — 0.3 мас. %.

⁵ Пирит содержит равномерно распределенную (структурную) примесь меди (0.20 ± 0.07 мас. %).

наши ростовые эксперименты, показавшие присутствие на поверхности растущих кристаллов пирита поверхностных неавтономных фаз такой толщины (~500 нм), способных поглощать Au (как, впрочем, и другие микроэлементы) в концентрациях на 3 порядка более высоких, чем в объеме кристалла [Таусон и др., 2011; Tauson et al., 2018]. Таким образом, данные ростовых экспериментов не оставляют сомнения в том, что Au в «гидротермальной» области температур и давлений на всем интервале устойчивости пирита от его равновесия с S⁰ до границы с пирротинном не входит в структуру пирита в концентрациях

Таблица 6. Данные по растворимости Au в FeS – пирротине (Po) и троилите (Tr)

№ п/п	Фаза	Условие эксперимента				Размер кристаллов, мкм	Метод определения Au	Растворимость Au, мкг/г ¹	Референтная фаза или МС	Литературный источник
		T, °C	P, кбар	lgf _{S₂} , бар	Среда					
1	Po	500	1	-4.3	2M NH ₄ Cl, доб. Te, Se	(5—8)·10 ³	АРГ ¹⁹⁵ Au	25 (доб. Te) ³ 196(доб. Se) ³	ПНФ? ²	[Миронов и др., 1989]
2	»	600	1.4	-2.2	1m KCl	(3—5)·10 ²	ААС	7 ± 1 ³	—	[Cygan, Candela, 1995]
		700	1.4	-0.4	»	(3—5)·10 ²	»	9 ± 2 ³	—	
3	»	450	1	-5.6	10 %-й NH ₄ Cl	n·10 ³	РСМА	700	ПНФ?	[Таусон, Смагунов, 1997]
4	Po (Fe _{0.81} Cu _{0.09} S)	850	1	-1±0.7	0.15 M NaCl+0.15 M KCl+0.02 M HCl+0.02 M CuCl	—	»	470 ± 100 ³	ПТР	[Jugo et al., 1999]
5	Po (Tr) (Fe _{1.0} S)	450	1	-16.2	10 %-й NH ₄ Cl, доб. As, Se	(1—2)·10 ³	ААС-СВАДМ	25 ± 9	α-CdS	[Смагунов и др., 2004]
6	Po (Fe _{0.87} S)	450	1	-5.6	10 %-й NH ₄ Cl, доб. As, Se	(2—3)·10 ³	»	21	ПНФ	[Таусон и др., 2005]
7	Po	1050	10 ⁻²	-1.3	«Сухая» система с силик. и сульф. расплавами	< 200	ЛА-ИСП-МС	800 ³	—	[Simon et al., 2008]
8	Po (Fe _{0.88} S)	450	1	-5.6	10 %-й NH ₄ Cl	1.5·10 ³	ААС-СВАДМ	4 ± 1	ПНФ, α-CdS	[Таусон и др., 2013]
9	Po (Fe,Cu)S	800—1000	2	-2...+0.2	H ₂ S + H ₂ O + силикатный расплав	—	ЛА-ИСП-МС	10—270 ³	—	[Zajacz et al., 2013]
10	Po (Fe,Cu)S	600	1	-2 ± 1	NaCl + KCl + HCl + H ₂ O	—	РСМА	500 ± 100 ³	ПТР	[Fraleay, Frank, 2014]
		700	1	-0.2...+0.4				300—400 ³		
11	Po	500	10 ⁻⁷	-4.3	«Сухая» система	< 10	»	<240 ³	AgAuS	[Pal'yanova et al., 2015]
	Tr	500	10 ⁻⁷	-15				400 ± 130 ³	—	

Примечание. ПТР — сосуществующий с Po промежуточный твердый раствор Cu—Fe—S с содержанием Au много выше, чем в пирротине, мог играть роль референтной фазы, хотя его состав непостоянен. ¹, ², ³ — см. примечание к табл. 5.

выше 1—3 мкг/г. Предел вхождения Au в пирит может несколько возрасти (до ~10 мкг/г) при появлении в его структуре других примесных элементов (Mn, Cu, № 8, 13, табл. 5, возможно, As). По-видимому, не существует явления ретроградной растворимости Au в пирите [Deditius et al., 2014; Trigub et al., 2017]; оно лишь следствие неправильной интерпретации результатов экспериментов, в которых не производили или некорректно выполняли разделение форм Au между поверхностью и объемом кристаллов ввиду малого размера и низкого качества последних (дефекты, развитые внутренние поверхности). Если суммировать экспериментальные и природные данные по растворимости Au в пирите, можно получить интервал концентраций как минимум в 4 порядка величины. В большинстве относительно высокотемпературных орогенных, магматогенно-гидротермальных и гидротермально-метаморфогенных месторождений, образовавшихся при температурах от ~300 до 500 °C, содержания «невидимого» Au в пирите находятся на уровне «равновесных» концентраций структурной формы золота, установленных в наших экспериментах [Tauson et al., 2019]. Это полностью согласуется с определенными методом СВАДМ (статистических выборок аналитических данных для монокристаллов [Таусон и др., 2013]) содержаниями в пирите структурной формы Au (≤ 5 мкг/г, погрешность ± 30 отн. %) на месторождениях разных

генетических типов на территории крупнейших золотоносных провинций России и Узбекистана (32 пробы пирита из 11 месторождений) [Таусон и др., 2014].

Расчеты из первых принципов, к сожалению, не дают количественных оценок по вхождению Au, хотя и подтверждают данные спектроскопии о зарядовом состоянии золота в пирите Au⁺ [Simon et al., 1999]. Наиболее вероятными оказываются модели внедрения атома золота в междоузельную позицию структуры пирита и замещения им атома серы [Chen et al., 2014]. Последнее не кажется странным ввиду высокой вероятности существования в пирите антиструктурных дефектов с энергией образования ~1.7 эВ [Tomm et al., 1995].

По вопросу о механизме поглощения пиритом «избыточного» Au нет общего мнения. Полагают, что вхождение Au(I) в пирит контролируется хемосорбцией полисульфидных комплексов [-S-Au-S-(S)_n]. Эти комплексы «...частично включены в дефекты и дислокации растущим кристаллом пирита, а частично удалены из структуры путем восстановления до Au(0) в последующей жизни пирита» [Pokrovski et al., 2019, p. 561]. Данная модель представляется неприемлемой по следующим соображениям. Во-первых, поверхностное обогащение на пирите испытывает не только золото, но и другие микроэлементы как в экспериментальных, так и в природных условиях [Таусон et al., 2018, 2019], что ставит под сомнение гипотезу о некоем едином комплексе, ответственном за химическое состояние Au. Во-вторых, высокие содержания Au в поверхности наблюдаются не только для пирита и сульфидов, но и для магнетита и гематита — оксидов, кристаллизующихся в отсутствие серы и, следовательно, сульфидных комплексов [Таусон и др., 2012, 2016; Таусон et al., 2018]. В-третьих, обогащенные примесями поверхностные слои кристаллов ведут себя в термодинамическом плане именно как фазы (ПНФ), а не как адсорбированные комплексы. Вопрос о химическом и координационном состоянии Au в ПНФ окончательно не решен, как и роль As в его концентрировании [Pokrovski et al., 2019]. Вместе с тем нет особых сомнений в том, что повышенные содержания Au (десятки, сотни и даже тысячи грамм на тонну, см. табл. 5) не связаны со структурной формой его нахождения в объеме кристалла пирита.

Пирротин и троилит. Ситуация с моносulfидом железа так же неоднозначна, как и с его дисulfидом (см. табл. 6), хотя вариации в оценке растворимости Au значительно меньше и составляют максимально 2 порядка величины. Видимо, причина расхождений иная, чем в случае пирита. Данные распадаются на два кластера — первый охватывает содержания Au 4—25 мкг/г (№ 2, 5, 6, 8), второй — 300—800 мкг/г (№ 3, 4, 7, 10, 11Тг, см. табл. 6); промежуточные положения занимают № 1, 9. Принадлежность к одному или другому кластеру, по-видимому, не зависит от температуры и активности серы в системе (а значит и состава пирротина). С чем связана такая двойственность поведения Au при его вхождении в пирротин, пока неясно. В работах, где использовался РСМА, часто отмечается неоднородность состава по Au, а содержания элемента близки к ПО, и получение корректных данных требует серьезного статистического анализа. По вопросу о механизме вхождения Au в пирротин высказывается предположение, что «Au содержится в вакансиях или междоузельных позициях в решетке пирротина и ограничено значением 400 ± 100 мкг/г» [Fraley, Frank, 2014, p. 416]. Вместе с тем представленные в табл. 6 данные свидетельствуют о том, что вхождение Au не связано с вакансиями Fe (сравните № 5, 6 и № 11 Ро, № 11 Тг). Возможно, из-за высокой степени металличности химической связи в пирротине, вхождение золота в его структуру на позицию железа не требует участия дефектов и соответствующей зарядовой компенсации, и в этом случае ПВ Au в стехиометрический пирротин становится «истинной» изоморфной емкостью FeS по Au [Таусон и др., 2008].

Халькопирит. Экспериментальные данные по растворимости Au в халькопирите ограничены. Несколько работ посвящено не самому халькопириту, а его «...высокотемпературному аналогу, промежуточному твердому раствору (ПТР)», который «может играть важную роль в удалении золота из расплава» [Jugo et al., 1999, p. 574]. Растворимость Au в ПТР оценена в указанной выше работе как 1.9 ± 0.4 мас. % при T = 850 °C и P = 1 кбар (№ 4, см. табл. 6), состав фазы — Cu₂Fe₃S₅. В области «гидротермальных» параметров оценка А.Г. Миронова с соавторами [1987] 250 мкг/г при 500 °C, 1 кбар, которая была использована для определения растворимости Au в других сульфидах [Таусон и др., 1996], получена методом автордиографии ¹⁹⁵Au. В свете результатов настоящей работы (см. табл. 2, 3), она представляется завышенной. Это подтверждают данные экспериментов [Simon et al., 2000], проведенных методом солевого флюса и твердофазного синтеза при 400, 500, 600 и 700 °C. При 500 °C получены концентрации Au в халькопирите от 5 до 16 мкг/г, что согласуется с данными табл. 2. В упомянутой выше работе для определения Au использовали ионно-зондовый микроанализ. Следует заметить, что нет оснований рассматривать полученные значения как растворимость Au, поскольку отсутствовала фаза, контролирующая в опытах насыщение, как не было в них и минерала сравнения. Как упоминалось выше, присутствие Au⁰ не является доказательством насыщения сульфидного твердого раствора в отношении химически связанного золота. Вместе с тем выявлена вполне четкая зависимость содержания Au от температуры в интервале 400—600 °C, которая может свидетельствовать об образовании золотом твердого раствора в CuFeS₂: 2—4 при 400, 5—16 при 500 и 100—125 мкг/г Au при 600 °C. В этой связи

полученный нами результат 110 мкг/г с использованием галенита как минерала сравнения (см. табл. 3), скорее всего, отвечает насыщению при данных параметрах (450 °С, 1 кбар).

Высокие содержания Au в ПТР подтверждают предположение [Миронов, Гелетий, 1979; Jugo et al., 1999], что Au изоморфно входит в халькопирит на позиции Cu. Действительно, средняя длина валентной связи Fe-S и Cu-S (2.01 Å) почти совпадает с этим параметром для связи Au-S (2.03 Å) [Brese, O'Keeffe, 1991]. Теоретический анализ и данные моделирования рентгеновских абсорбционных спектров указывают на сильное взаимодействие между гибридными Au s, p, d, S p и Cu p, d — орбиталями, вызывающее образование золотосодержащих твердых растворов в минералах системы Cu—Fe—S [Tagirov et al., 2016]. Видимо, по этой причине для халькопирита и ПТР не возникает таких расхождений в оценках растворимости Au, которые мы видели выше для пирита и пирротина.

Роль **борнита** как концентратора Au противоречива. Его определяют как неэффективный носитель Au [Cook et al., 2011], что не соответствует возможностям данного минерала по поглощению Au. Авторы работы [Simon et al., 2000] в экспериментах с солевыми расплавами показали, что при всех изученных температурах в интервале 400—700 °С борнит содержит на порядок больше Au, чем халькопирит (или ПТР). Содержания Au, определенные методом ионно-зондового микроанализа, максимальны в стехиометрическом борните и снижаются как при обогащении, так и при обеднении фазы медью. Это, по-видимому, свидетельствует в пользу того, что вхождение Au в борнит не связано со стехиометрическими вакансиями в его структуре, а является изоморфным ($Au^{+} \leftrightarrow Cu^{+}$). При этом достаточно четко выдерживается закономерность повышения содержания Au в стехиометрическом борните с температурой: 13—80 при 400, 235—364 при 500 и 1280—8200 мкг/г при 600 °С. Более низкую оценку дают Франк и др. [Frank et al., 2011] для условий 800 °С, 1 кбар в среде $NaCl + KCl + HCl + H_2O$; при $lgf_{S_2} = -1.5$ бар содержание Au в борните составило 300 ± 80 мкг/г. Однако в более поздней работе [Fraly, Frank, 2014] в той же системе, но при более низких летучестях серы, максимальные равновесные концентрации Au в борните, сосуществующем с ПТР, составили по данным РСМА 1000 ± 300 , 1500 ± 300 и 1800 ± 300 мкг/г при 500, 600 и 700 °С и $lgf_{S_2} = -11$, -8.3 и -6.0 бар соответственно. Авторы отмечают, что растворимость Au в борните возрастает с повышением как температуры, так и f_{S_2} , но разделить вклады каждого из этих параметров в величину растворимости не представляется возможным. Полученный в настоящей работе результат 140 мкг/г при 450 °С с использованием галенита как минерала сравнения и ЛА-ИСП-МС для анализа Au (см. табл. 3, рис. 1) не противоречит приведенным выше данным с учетом их точности и интервалов вариации.

Галенит. Этот минерал, насколько известно авторам, мало изучался экспериментально как концентратор золота. Но уже в ранних работах по гидротермальному синтезу золотосодержащих рудных сульфидов было показано, что в отличие от пирита и сфалерита, галенит содержит равномерно распределенное Au в теле кристалла, возможно, изоморфно замещающее свинец [Миронов, Гелетий, 1979; Миронов и др., 1989]. В этих работах приводится значение содержания Au 73 мкг/г для условий 500 °С, 1 кбар (синтез в 2.06 М растворе хлорида аммония), полученное с помощью контрастной автордиографии ^{195}Au . Каких-либо доказательств достижения предела вхождения в виде присутствия ограничивающей (референтной) фазы или минерала сравнения не представлено. В более поздней работе [Таусон и др., 2008] был применен принцип фазового соответствия с использованием минерала сравнения (гринокит) и ЭП (As и Se) при 500—520 °С, 1 кбар (синтез в 10 %-м NH_4Cl , летучесть серы на уровне $\sim 10^{-4}$ бар). Содержания структурной формы определены с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией и обработки данных по методу СВАДМ — статистических выборок аналитических данных для монокристаллов [Таусон и др., 2013]. ПВ Au в галенит составил 240 мкг/г. Изучение этой системы в других условиях (низкая f_{S_2}) и анализ дефектной структуры PbS позволили предположить, что полученный в этих опытах ПВ отвечает вхождению золота в галенит в составе донорно-акцепторных пар $v'_{Pb} — Au_i$ [Таусон и др., 2008].

Сфалерит. В работах [Миронов, Гелетий, 1979; Миронов и др., 1987, 1989] не зафиксировано вхождение Au в структуру сфалерита в концентрации выше ПО автордиографического метода, оцениваемого авторами как 0.01 мкг/г. Результаты ЛА-ИСП-МС анализа (см. табл. 2) подтверждают низкие, но все же значимые содержания Au (0.11—0.16 мкг/г) в сфалерите низкой железистости (5—7 мол. % FeS). Используя галенит как минерал сравнения, получаем ПВ Au в сфалерит такого состава 0.7 ± 0.3 мкг/г (см. табл. 3). Близкое к этому значение получено в экспериментах по гидротермальному синтезу железистого сфалерита (22 мол. % FeS) при 500 °С, 1 кбар — 1 мкг/г [Таусон и др., 1996]. Если соотношение растворимостей S^{min}/S для более железистого сфалерита сохраняется таким же, как и для мало-железистого, то по пропорции можно оценить предел вхождения в него Au как ~ 5 мкг/г. Механизм вхождения [Таусон и др., 1996] включает участие трехвалентного железа по схеме $Au^{+} + Fe^{3+} \leftrightarrow 2 Zn^{2+}$ (или $Zn^{2+} + Fe^{2+}$). Окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} сопровождается образованием вакансий в подрешетке металла и становится существенным для кристаллохимии сфалерита при содержании FeS выше 12 мол. %. Доля Fe^{3+} растет с увеличением f_{S_2} и составляет, по данным мессбауэровской спектроскопии, 5—7 % общего

железа в твердом растворе с 20 мол. % FeS при 700 °С [Lepetit et al., 2003]. Увеличение активности серы и повышение Fe в сфалерите — это антагонистические процессы, поэтому не исключено, что вхождение Au в сфалерит с низкой железистостью отчасти обязано тому же донорно-акцепторному механизму, что и для других подвижных примесей в соединениях $A^{IV}B^{VI} - v'_{Me} - Au_i$.

В последнее время проводились исследования состояния Au в In-сфалерите, полученном при высокой температуре (850 °С) методом химической транспортной реакции с градиентом температуры [Filimonova et al., 2019]. Применялись методы РСМА, ЛА-ИСП-МС, рентгеновской абсорбционной спектроскопии AuL_3 — края поглощения. Содержание Au достигало 0.5 мас. %, золото было представлено формой Au^+ и предположительно входило в состав твердого раствора $Zn_{1-2x}(Au, In)_xS$. По-видимому, при охлаждении системы он распадался, так что преобладающей формой золота в сфалерите оказывались нанокластеры Au_2S , хотя трудно понять, где такие кластеры могут находиться в плотноупакованной (алмазоподобной) структуре сфалерита. Тем не менее эти результаты позволяют объяснить появление наночастиц Au^0 как следствие неустойчивости сульфида золота, образовавшегося при трансформации первичной структурной формы (твердого раствора) Au в минерале в процессе охлаждения или изменения окислительно-восстановительных условий.

Магнетит, как и сфалерит, является уникальным геохимическим индикатором. Будучи «проходящим» минералом, он также обладает широкими изоморфными возможностями. Принадлежность магнетита к минералам-концентраторам Au дискуссионна [Миронов и др., 1989]. Мы исходим из того, что в отличие от пирита, Au в магнетите является совместимым элементом [Таусон и др., 2012], поэтому при низкой активности серы роль концентратора Au может перейти от пирита к магнетиту [Смагунов, Таусон, 2003]. Обзор данных растворимости Au в магнетите представлен в табл. 7. По фугитивности кислорода большинство данных таблицы относится к условиям вблизи кислородного буфера NNO либо Mn. В условиях, близких к магнетит-гематитовому буферу, проведена основная часть экспериментов с контролем структурной составляющей Au при 450 и 500 °С; поскольку в ряде опытов рентгенофазовым анализом диагностировали примесь гематита, летучесть кислорода в них была на уровне $lgf_{O_2} = -21.6$ и -19.2 бар соответственно [Таусон и др., 2016]. Учитывая значительный интервал температур и различия в химических условиях опытов (в некоторых использовались силикатные расплавы), их результаты обнаруживают хорошее согласие, несмотря на то, что в отдельных случаях данные получены методом

Таблица 7. Данные по растворимости Au в магнетите, титаномагнетите и манганомангнетите

№ п/п	Фаза	Условие эксперимента			Размер кристаллов, мкм	Метод определения Au	Растворимость Au, мкг/г ¹	Референтная фаза или МС	Литературный источник
		T, °С	P, кбар	Среда					
1	Mt	500	1.0	2.03 M NH ₄ Cl	(0.4—2.0)·10 ³	ААС	2.5 ³	ПНФ ²	[Миронов и др., 1989]
2	»	600	1.4	1 m KCl	(3—5)·10 ²	»	2.0 ± 0.4 ³	—	[Cygan, Candela, 1995]
		700	1.4	»	То же	»	3.0 ± 0.6 ³	—	
3	»	800	1.4	NaCl + KCl + HCl + H ₂ O	4—12	ЛА-ИСП-МС	2 ³	—	[Simon et al., 2003]
4	»	450	1.0	10 %-й NH ₄ Cl	n·10 ³	ААС-СВАДМ	117 ± 55	Fe-гринокит	[Смагунов, Таусон, 2003]
5	Mt-Ulv	800	1.0	5 %-й NaCl eq.	25	ЛА-ИСП-МС	16 ± 9 ³	—	[Simon et al., 2008]
6	Mt	450	1.0	10 %-й NH ₄ Cl ± HCl ± NaOH	(0.5—3)·10 ³	ААС-СВАДМ	0.5 ± 0.2	ПНФ	[Таусон и др., 2012]
7	Mt-Mn	450	1.0	10 %-й NH ₄ Cl	(1—2)·10 ³	ААС-СВАДМ*	0.1—4.7	ПНФ, гринокит	[Таусон и др., 2013]
8	Mt	500	1.0	»	(1—2)·10 ³	ААС-СВАДМ, ЛА-ИСП-МС	0.2	ПНФ	[Таусон и др., 2016]
	Mt-Mn	500	1.0	»	(0.5—1)·10 ³		1.0	—	
9	Mt	450	1.0	5 %-й NH ₄ Cl, 10 %-й NH ₄ Cl + 2 %-й K ₂ Cr ₂ O ₇	(0.5—1)·10 ³	ЛА-ИСП-МС	0.6	ПНФ, галенит	[Настоящая работа, см. табл. 3]

Примечание. Mt-Ulv — титаномагнетит (серия магнетит—ульвешпинель), Mt-Mn — манганомангнетит (серия магнетит—якобит).

*Использовали несколько версий метода СВАДМ. ¹, ², ³ — см. примечание к табл. 5.

Таблица 8. Растворимость Au в минералах в «гидротермальной» области параметров ($T = 450\text{—}500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P \approx 1\text{ кбар}$)

Минерал	Химическая формула	S_{Au} , мкг/г
Сфалерит	ZnS	0.7
Сфалерит высокожелезистый (марматит)	(Zn,Fe)S	5
Магнетит	Fe_3O_4	1
Пирит	FeS_2	3
Пирит-Mn,Cu	(Fe,Mn,Cu) S_2	10
Пирротин	Fe_{1-x}S	21
Халькопирит	CuFeS_2	110
Борнит	Cu_5FeS_4	140
Галенит	PbS	240
Арсенопирит	FeAsS	(30000)*

*Предположительно метастабильная смесимость.

ЛА-ИСП-МС на микрокристаллах (№ 3, 5, см. табл. 7) с размерами меньше диаметра лазерного пятна [Simon et al., 2003, 2008]. Очевидным исключением является результат № 4, на 2 порядка превосходящий остальные. Объяснение этого явления мы видим в том, что в этих экспериментах достигались высоковосстановительные условия, близкие по f_{O_2} к буферу MI, и в ассоциации с магнетитом кристаллизовался стехиометрический пирротин $\text{Fe}_{1,0}\text{S}$ [Смагунов, Таусон, 2003]. Это могло привести к образованию в магнетите равномерно распределенной субмикронно-размерной формы восстановленного золота Au^0 , которая неотличима от структурной формы методом СВАДМ. Таким образом, оценка ПВ Au в магнетит при 450—500 °C как ~1 мкг/г представляется оптимальной. С повышением температуры ПВ изменяется незначительно (см. табл. 7).

В таблице 8 просуммированы наиболее достоверные, по нашему мнению, результаты по растворимости Au, т. е. данные, полученные с выделением структурной формы Au при наличии какой-либо ограничивающей фазы (автономной или ПНФ) либо путем сопоставления с МС с достоверно установленной структурной формой Au. В подавляющем большинстве это результаты гидротермальных экспериментов по синтезу кристаллов фаз при 450—500 °C, согласованные (по крайней мере, не расходящиеся в пределах порядка величины) с данными более высокотемпературных опытов. В соответствии с новыми данными уточнена связь растворимости золота с таким кристаллохимическим параметром, как степень металличности химической связи в минерале [Миронов и др., 1987]. Металличность связи (m) характеризуется делокализованной долей ковалентного электронного облака; критерием абсолютной металличности является ширина запрещенной зоны соединения. Нами для расчета m использовалось уравнение С.С. Бацанова [1989], параметры которого рассчитывались ранее [Таусон и др., 1996].

Результаты представлены на рис. 3. Они в принципе подтверждают ранее намеченную тенденцию [Таусон и др., 1996] увеличения растворимости Au с ростом m , хотя, даже при близкой металличности связи, трудно ожидать одинакового поведения Au в неизоструктурных соединениях.

ВЫВОДЫ

1. Растворимость золота в минералах является многофакторной функцией и может быть корректно оценена только при соблюдении ряда условий. Ввиду влияния на распределение элемента поверхностных неавтономных фаз, необходимо контролировать размер и удельную поверхность кристаллов в

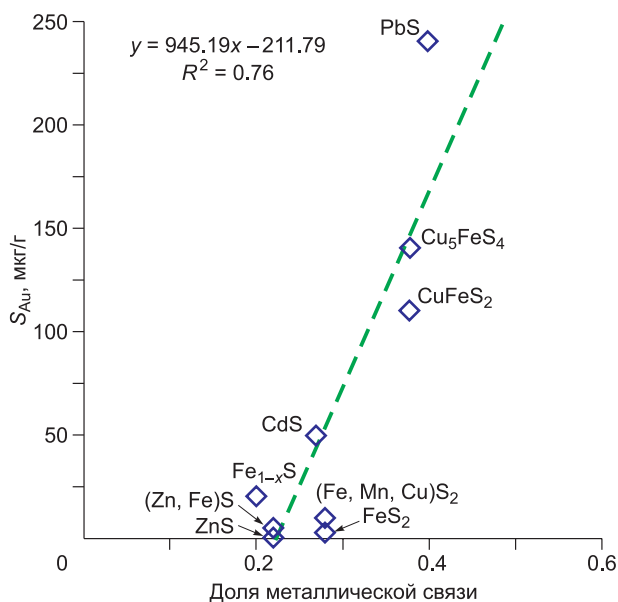


Рис. 3. Корреляция растворимости Au и степени металличности химической связи в сульфидах — концентраторах благородного металла.

опытах. Вхождение Au в структуру с помощью «внутренних» (собственных) и «внешних» (примесных) точечных дефектов вызывает необходимость контроля активностей серы и кислорода в системе и ее состава по элементам-примесям. Механизм роста кристалла в опытах, в частности, рост посредством ПНФ, может оказывать определяющее влияние на содержание Au, вызывая имитацию высокой растворимости Au в пирите, арсенопирите и галените (в наноростках с сульфидами меди). Его учет понижает наблюдаемую в некоторых экспериментах «ложную растворимость» Au на 1—3 порядка величины.

2. Низкие уровни S_{Au} характеризуют сфалерит, магнетит и пирит (~1—3 мкг/г), которые несколько повышаются при сопряженном с Au вхождении в минерал примесей (до ~5 мкг/г Au в Fe-сфалерите и ~10 мкг/г в Mn- и Cu-содержащем пирите и Ti-содержащем магнетите). Наибольшей устойчивостью отличаются данные для Cu-содержащих сульфидов (халькопирит, борнит), в которые Au, скорее всего, входит как истинно изоморфная примесь ($S_{Au} = 110$ и 140 мкг/г соответственно при 450—500 °С и 1 кбар). Двойственная ситуация с пирротинном (наличие наборов экспериментальных данных с содержаниями Au на уровне 4—25 и 300—800 мкг/г) пока не ясна, но однозначно не связана с вакансиями Fe в его структуре. При низких активностях серы и кислорода в восстановительных условиях возможно образование равномерно распределенной субмикроскопической формы Au⁰ в пирротине и магнетите, имитирующей структурную форму и неразделимой с ней аналитическими методами. Галенит ($S_{Au} = 240$ мкг/г) является наиболее благоприятной сульфидной матрицей для размещения атомов Au по причине высокой металличности связи, что подтверждает однородное распределение благородного металла и хорошо выдерживаемое фазовое соответствие с гринокитом и борнитом, для которых Au является структурной примесью.

3. Теоретически и экспериментально обосновано использование ПНФ в качестве референтной фазы при определении предела вхождения Au в минералы. Уточнена корреляционная зависимость между растворимостью Au и степенью металличности химической связи в минерале, которая отличается довольно высоким коэффициентом детерминации (0.76).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-15-50007.

ЛИТЕРАТУРА

Ахумов Е.И. Твердая фаза, равновесная с пересыщенным раствором // Журнал неорганической химии, 1987, т. 32, № 1, с. 248—250.

Бацанов С.С. Ширина запрещенной зоны и координационные числа атомов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1989, т. 25, № 8, с. 1292—1296.

Генкин А.Д., Вагнер Ф.Е., Крылова Т.Л., Цепин А.И. Золотоносный арсенопирит и условия его образования на золоторудных месторождениях Олимпиада и Ведуга (Енисейский Кряж, Сибирь) // Геология рудных месторождений, 2002, т. 44, № 1, с. 59—76.

Капица С.П. Антинаучные тенденции в Советском Союзе // В мире науки, 1991, № 10, с. 6—13.

Ковальчук Е.В., Тагиров Б.Р., Викентьев И.В., Чареев Д.А., Тюкова Е.Э., Никольский М.С., Борисовский С.Е., Бортников Н.С. «Невидимое» золото в синтетических и природных кристаллах арсенопирита (Воронцовское месторождение, Северный Урал) // Геология рудных месторождений, 2019, т. 61, № 5, с. 62—83.

Лаптев Ю.В., Розов К.Б. Взаимодействие золота с поверхностью сульфидов как фактор его концентрирования при гидротермальном рудообразовании // ДАН, 2006, т. 410, № 5, с. 663—667.

Масленицкий И.Н. О некоторых случаях образования дисперсных выделений золота из сульфидов железа // Докл. АН СССР, 1944, т. 45, № 9, с. 405—408.

Мионов А.Г., Гелетий В.Ф. Изучение распределения золота в синтетических пиритах с помощью радиоизотопа ¹⁹⁵Au // Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 6, с. 1428—1431.

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

Мионов 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.

Мионов А.Г., Альмухамедов А.И., Гелетий В.Ф., Глюк Д.С., Жатнуев Н.С., Жмодик С.М., Конников Э.Г., Медведев А.Я., Плюснин А.М. Экспериментальные исследования геохимии золота с помощью метода радиоизотопных индикаторов. Новосибирск, Наука, 1989, 281 с.

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

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, 2004, № 11, с. 1203—1212.

- Таусон В.Л.** Изоморфизм и эндокрипция: новые подходы к изучению поведения микроэлементов в минеральных системах // Геология и геофизика, 1999, т. 40 (10), с. 1488—1494.
- Таусон В.Л.** Систематика процессов поглощения рассеянных элементов реальными кристаллами минералов // Геохимия, 2005, № 2, с. 213—219.
- Таусон В.Л., Смагунов Н.В.** Влияние элементов-спутников золота на его поведение в системе Fe—S-водно-солевой раствор при температуре 450 °С и давлении 100 МПа // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (3), с. 667—674.
- Таусон В.Л., Миронов А.Г., Смагунов Н.В., Бугаева Н.Г., Акимов В.В.** Золото в сульфидах: состоящие 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, 1998, т. 39 (5), с. 621—626.
- 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., Акимов В.В., Датков В.А.** Механизмы и формы вхождения золота в кристаллы сульфидов кадмия, свинца и железа // Геология и геофизика, 2008, т. 49 (8), с. 784—793.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Краснощекова Т.С., Лустенберг Э.Е., Белозерова О.Ю.** Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал—гидротермальный раствор». I. Аккумуляция золота пиритом // Геохимия, 2011, № 6, с. 595—604.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Акимов В.В., Краснощекова Т.С., Липко С.В., Белозерова О.Ю.** Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал — гидротермальный раствор». II. Золото в магнетите // Геохимия, 2012, № 3, с. 251—270.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Акимов В.В., Липко С.В., Смагунов Н.В., Пархоменко И.Ю.** Микроэлементы как индикаторы физико-химических условий минералообразования в гидротермальных сульфидных системах // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (5), с. 687—706.
- Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Смагунов Н.В., Спиридонов А.М., Гребенщикова В.И., Будяк А.Е.** Структурное и поверхностно-связанное золото в пиритах месторождений разных генетических типов // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (2), с. 350—369.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Смагунов Н.В., Липко С.В., Воронова И.Ю., Меньшиков В.И., Брянский Н.В., Арсентьев К.Ю.** Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал — гидротермальный раствор». III. Благородные металлы (Au, Pd) в магнетите и манганомангнетите // Геохимия, 2016, № 2, с. 165—181.
- Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Кравцова Р.Г., Арсентьев К.Ю.** Особенности распределения и сегрегации редких элементов-примесей при росте кристаллов рудных минералов в гидротермальных системах: геохимические и минералогические следствия // Геология и геофизика, 2018, т. 59 (12), с. 2148—2165.
- Таусон В.Л., Липко С.В., Арсентьев К.Ю., Смагунов Н.В.** Рост кристалла посредством неавтономной фазы: следствия для распределения элементов в рудных системах // Кристаллография, 2019, т. 64, № 3, с. 465—476.
- Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В.** Геохимия твердого тела. М., ГЕОС, 1997, 500 с.
- Brese N.E., O'Keeffe M.** Bond-valence parameters for solids // Acta Crystallogr., 1991, v. B47, p. 192—197.
- Cabri L.J.** The distribution of trace precious metals in minerals and mineral products // Mineral. Mag., 1992, v. 56, № 384, p. 289—308.
- Cabri L.J., Chryssoulis S.L., De Villiers J.P.R., Laflamme J.Y.G., Buseck P.R.** The nature of «invisible» gold in arsenopyrite // Can. Mineral., 1989, v. 27, № 3, p. 353—362.
- Chen J., Li Y., Zhao C.** First principles study of the occurrence of gold in pyrite // Comput. Mater. Sci., 2014, v. 88, p. 1—6.
- Chouinard A., Paquette J., Williams-Jones A.E.** Crystallographic controls on trace-element incorporation in auriferous pyrite from the Pascua epithermal high-sulfidation deposit, Chile-Argentina // Can. Mineral., 2005, v. 43, p. 951—963.
- Cook N.J., Ciobanu C.L., Danyushevsky L.V., Gilbert S.** Minor and trace elements in bornite and associated Cu-(Fe)-sulfides: A LA-ICP-MS study // Geochim. Cosmochim. Acta, 2011, v. 75, p. 6473—6496.
- Cygan G.L., Candela P.A.** Preliminary study of gold partitioning among pyrrhotite, pyrite, magnetite, and chalcopyrite in gold-saturated chloride solutions at 600 to 700 °C, 140 MPa (1400 bars) // Magmas, fluids, and ore deposits. Mineral. Ass. Canada, 1995, v. 23, Chapter 6, p. 129—138.
- Deditius A.P., Reich M., Kesler S.E., Utsunomiya S., Chryssoulis S.L., Walshe J., Ewing R.C.** The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposit // Geochim. Cosmochim. Acta, 2014, v. 140, p. 644—670.

Desnica-Frankovic I.D., Desnica U.V., Stötzler A., Deicher M. Study of microscopic mechanisms of electrical compensation of donors in CdS by fast diffusors (Cu, Ag, or Au) // *Physica B*, 1999, v. 273—274, p. 887—890.

Filimonova O.N., Trigub A.L., Tonkacheev D.E., Nickolsky M.S., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Chaplygin I.V., Lafuerza S., Tagirov B.R. Substitution mechanism in In, Au, and Cu-bearing sphalerites studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic and natural minerals // *Mineral. Mag.*, 2019, v. 83, № 3, p. 435—451.

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

Fraley K.J., Frank M.R. Gold solubilities in bornite, intermediate solid solution, and pyrrotite at 500 °C to 700 °C and 100 MPa // *Econ. Geol.*, 2014, v. 109, № 2, p. 407—418.

Frank M.R., Simon A.C., Pettke T., Candela P.A., Piccoli P.M. Gold and copper partitioning in magmatic-hydrothermal systems at 800 °C and 100 MPa // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, v. 75, p. 2470—2482.

Jugo P.J., Candela P.A., Piccoli P.M. Magmatic sulfides and Au:Cu ratios in porphyry deposits: an experimental study of copper and gold partitioning at 850 °C, 100 MPa in a haplogranitic melt-pyrrotite-intermediate solid solution-gold metal assemblage, at gas saturation // *Lithos*, 1999, v. 46, p. 573—589.

Kuranti G. Synthetic study of gold-containing pyrite // *Suiyokway-Si*, 1941, v. 10, p. 419—424.

Kusebauch C., Gleeson S.A., Oelze M. Coupled partitioning of Au and As into pyrite controls formation of giant Au deposits // *Sci. Adv.*, 2019, v. 5, № 5.

Lepetit P., Bente K., Doering T., Luckhaus S. Crystal chemistry of Fe-containing sphalerites // *Phys. Chem. Miner.*, 2003, v. 30, № 4, p. 185—191.

Marcoux E., Bonnemaïson M., Braux C., Johan Z. Distribution de Au, Sb, As et Fe dans l'arsenopyrite aurifère du Châtelet de Villeranges (Creuse, Massif Central français) // *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1989, v. 308, p. 293—300.

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 // *Am. Mineral.*, 2004, v. 89, p. 1359—1366.

Pal'yanova G., Mikhlin Yu., Kokh K., Karmanov N. Experimental constraints on gold and silver solubility in iron sulfides // *J. Alloys Compd.*, 2015, v. 649, p. 67—75.

Pokrovski G.S., Kokh M.A., Proux O., Hazemann J.-L., Bazarkina E.F., Testemale D., Escoda C., Boiron M.-C., Blanchard M., Aigouy T., Gouy S., de Parseval P., Thibaut M. The nature and partitioning of invisible gold in the pyrite-fluid system // *Ore Geol. Rev.*, 2019, v. 109, p. 545—563.

Simon A.C., Pettke T., Candela P.A., Piccoli P.M., Heinrich C.A. Experimental determination of Au solubility in rhyolite melt and magnetite: Constraints on magmatic Au budgets // *Am. Mineral.*, 2003, v. 88, p. 1644—1651.

Simon A.C., Candela P.A., Piccoli P.M., Mengason M., Englander L. The effect of crystal-melt partitioning on the budgets of Cu, Au, and Ag // *Am. Mineral.*, 2008, v. 93, № 8—9, p. 1437—1448.

Simon G., Kesler S.E., Chrissyoulis S. Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada: Implications for deposition of gold in Carlin-type deposits // *Econ. Geol.*, 1999, v. 94, p. 405—422.

Simon G., Kesler S.E., Essene E.J. Gold in porphyry copper deposits: Experimental determination of the distribution of gold in the Cu—Fe—S system at 400° to 700 °C // *Econ. Geol.*, 2000, v. 95, № 2, p. 259—270.

Tagirov B.R., Trigub A.L., Kvashnina K.O., Shiryayev A.A., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Abramova V.D., Kovalchuk E.V. Covellite CuS as a matrix for «invisible» gold: X-ray spectroscopic study of the chemical state of Cu and Au in synthetic minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2016, v. 191, p. 58—69.

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

Tauson V.L., Akimov V.V. Introduction to the theory of forced equilibria: General principles, basic concepts, and definitions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, v. 61, № 23, p. 4935—4943.

Tauson V.L., Lipko S.V. Pyrite as a concentrator of gold in laboratory and natural systems: Structural incorporation and surface-related effect // *Horizons in Earth science research. V. 12 / Eds. B. Veress, J. Szigethy. NY, Nova Sci. Pub. Inc.*, 2015, Chapter 4, p. 87—120.

Tauson V.L., Lipko S.V., Smagunov N.V., Kravtsova R.G. Trace element partitioning dualism under mineral-fluid interaction: Origin and geochemical significance // *Minerals*, 2018, v. 8, № 7, art. 282.

Tauson V., Lipko S., Kravtsova R., Smagunov N., Belozeroва O., Voronova I. Distribution of «invisible» noble metals between pyrite and arsenopyrite exemplified by minerals coexisting in orogenic Au deposits of North-Eastern Russia // *Minerals*, 2019, v. 9, № 11, art. 660.

Tomkins A.G., Mavrogenes J.A. Redistribution of gold within arsenopyrite and löllingite during pro- and retrograde metamorphism: Application to timing of mineralization // *Econ. Geol.*, 2001, v. 96, № 3, p. 525—534.

Tomm Y., Schieck R., Ellmer K., Fiechter S. Growth mechanism and electronic properties of doped pyrite (FeS₂) crystals // *J. Cryst. Growth*, 1995, v. 146, p. 271—276.

Trigub A.L., Tagirov B.R., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Shiryaev A.A., Baranova N.N., Kovalchuk E.V., Mokhov A.V. X-ray spectroscopy study of the chemical state of “invisible” Au in synthetic minerals in the Fe—As—S system // *Am. Mineral.*, 2017, v. 102, p. 1057—1065.

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

Wu X., Delbove F., Touray J.C. Conditions of formation of gold-bearing arsenopyrite: a comparison of synthetic crystals with samples from Le Châtelet gold deposit, Creuse, France // *Miner. Deposita*, 1990, v. 25, p. S8-S12.

Yang S., Blum N., Rahders E., Zhang Z. The nature of invisible gold in sulfides from the Xiangxi Au-Sb-W ore deposit in northwestern Hunan, People’s Republic of China // *Can. Mineral.*, 1998, v. 36, p. 1361—1372.

Zajacz Z., Candela P.A., Piccoli P.M., Sanchez-Valle C., Wälle M. Solubility and partitioning behaviour of Au, Cu, Ag and reduced S in magmas // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, v. 112, p. 288—304.

*Рекомендована к печати 29 июня 2020 г.
В.С. Шацким*

*Поступила в редакцию 16 апреля 2020 г.,
после доработки — 4 июня 2020 г.*