

# Особенности кристаллической структуры природных золотосеребряных твердых растворов

Палажченко В.И. ([veronika@ascnet.ru](mailto:veronika@ascnet.ru)), Неронский Г.И.

Амурский комплексный научно-исследовательский институт ДВО РАН

Изучению структуры золотосеребряных твердых растворов посвящено большое количество работ, но интерес к этой системе не утихает и особенно это касается изучения природных объектов. Из анализа диаграмм плавкости Au-Ag системы [1] и многочисленных экспериментальных работ, принято, что эта система представляет собой непрерывный ряд твердых растворов, так как периоды их решеток меняются незначительно от 4,08 до 4,07 Å, а атомные диаметры почти равны [2]. Несмотря на это некоторые исследователи отмечали трудности в получении гомогенных твердых растворов в области богатой серебром. Так при изучении зависимости электросопротивления и эффекта Холла от процентного содержания компонентов Н.В. Грум-Гржимайло [3] обнаружил разрыв непрерывности при составах, отвечающих химическим соединениям  $Ag_3Au$ ,  $Ag_3Au_2$  и  $AgAu_3$ .

Из анализа результатов исследования изменения кристаллической структуры отожженных золотосеребряных образцов, полученных прямым сплавлением, проведенных различными авторами, можно сделать следующие выводы (рис. 1):

- изменение параметров кристаллической решетки от состава не является линейным, а имеет форму кривой выпуклой к оси абсцисс;
- изменения параметров кристаллической решетки, в виду близости кристаллических структур исходных компонентов, незначительны – от 4,0863 Å для чистого серебра до 4,0786 Å для чистого золота;
- в области эквиатомных растворов (по другим данным при 65–70 ат.% Au) кривая имеет минимум 4,0763 Å.

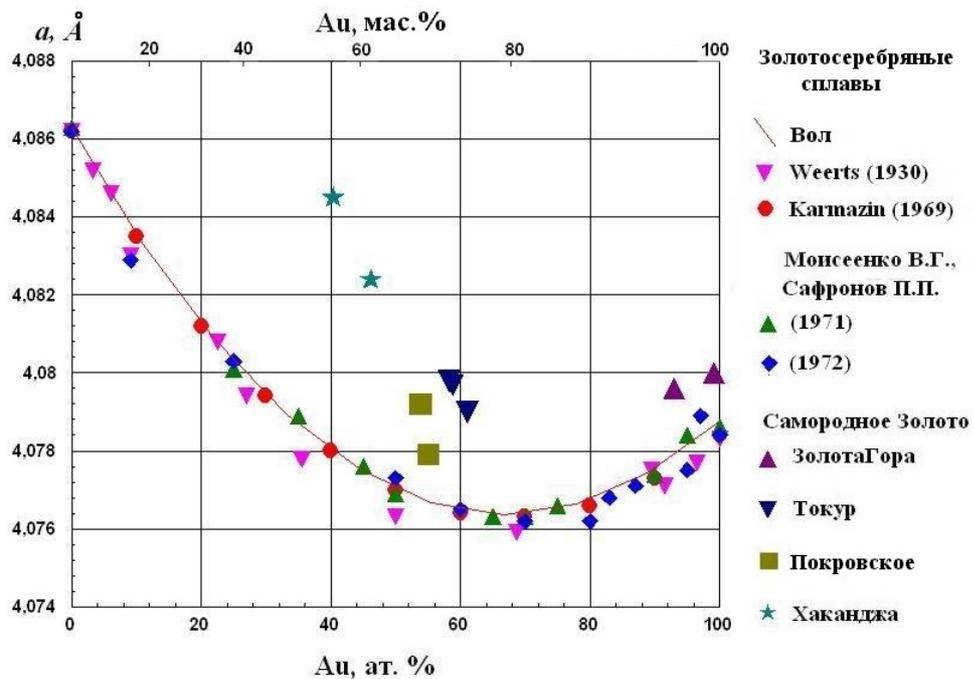


Рис. 1 Изменение параметра кристаллической ячейки Au-Ag сплавов и природных твердых растворов.

Самородное золото всегда содержит то или иное количество серебра, и по существу является природным твердым раствором. В зависимости от условий образования содержание серебра варьирует, и величина его определяет пробу золота. В общем случае, увеличение глубины формирования руд, сопровождаемое ростом температуры и давления, обуславливает увеличение пробы золота. По аналогии с золотосеребряными сплавами принято, что и природное золото относится к непрерывному ряду Au-Ag системы. Однако по последним данным природный ряд Au-Ag состоит из областей твердых растворов с различной степенью упорядоченности [4]. Наиболее устойчива область с массовой концентрацией до 20-22 % серебра, а с повышением его содержания наблюдаются процессы распада. Анализ статистических данных пробыности самородного золота показал, что наибольшее распространение в природе имеет золото с пробой 860-920‰, часто встречаемое – 720-780‰, реже – 640-660‰ и только спорадически с пробой ниже 500‰ [5], а разновидности с содержанием 1-20% золота в природе почти не встречаются [6].

На основании этих данных можно предположить, что природные золотосеребряные твердые растворы склонны к упорядочению и формированию стехиометрических соединений, состав которых характеризуется обобщенной формулой –  $Ag_nAu_{2n+2}$  [7].

Изучение структурных особенностей и параметров кристаллической решетки проведено на зернах самородного золота из золоторудных месторождений, сформированных в различных условиях, и имеющего различную пробу, напрямую зависящую от глубины образования (табл. 1).

Таблица 1

## Характеристика самородного золота

Месторождение, формационный тип	Проба золота, ‰	Экспериментальные результаты			
		Среднее содержание Au		Среднее значение параметра элементарной ячейки, $a \text{ \AA}$	Среднее значение объема элементарной ячейки, $V \text{ \AA}^3$
		мас. %	ат. %		
Золотая гора Формация больших глубин	927-997	94,28	90,025	4,0798	67,907
Токур Формация больших глубин	673-803	72,77	59,41	4,0795	67,805
Покровское Формация малых глубин	625-736	68,57	54,44	4,0785	67,858
Хаканджа Формация малых глубин	609-774 532-563	56,01	41,08	4,0835	68,089

К типоморфным признаком, отражающим условия образования самородного золота, относятся химический состав, микроассоциации, особенности морфологии, микроструктуры, степени кристалличности, внутреннего строения, и тонкой кристаллической структуры. Все эти данные в совокупности несут информацию о генезисе и последующих процессах метаморфизма.

Для решения поставленных задач использовался комплекс методов изучения структуры, охватывающий методы рентгеновской дифракции – рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный анализы (РСА), методы прямого наблюдения фазовой микронеоднородности с применением растровой электронной микроскопии высокого разрешения (РЭМ), энергодисперсионный микроанализ (ЭДМ), а для изучения взаимного

влияния элементов в самородном золоте метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии с применение спектрометра с дисперсией по длине волны.

Так как в результате влияния электронного пучка на образец происходит искажение структуры, при этом линии на рентгенограмме размываются, зерна самородного золота вначале исследованы методом РФА, без разрушения в камере Дебая–Шеррера рентгеноструктурной установки УРС–2.0 на  $\text{Cu K}\alpha$  – излучении с Ni–фильтром. Съемка образцов проведена фотометодом, при напряжении на трубке 25 кВ и токе 20 мА с экспозицией 2 часа. Идентификация выполнена по рентгенометрической картотеке JCPDS. Параметры элементарной ячейки определены методом центроида, расчет выполнен методом наименьших квадратов с последующими итерациями с учетом ошибок, рассчитанных по погрешностям и отклонению экспериментальных углов от вычисленных. Оценка результатов определена из отношения расчетной дисперсии углов  $2\theta$  к среднеквадратичной экспериментальной погрешности.

Изучение фазовой микронеоднородности проводилось на полированных срезах образцов, предварительно запрессованных в эпоксидную смолу с нанесением токопроводящего углеродного слоя методом термического распыления в вакууме, на растровом электронном микроскопе LEO-1420 (Англия). Определение элементного состава выявленных фаз проведено с применение энергодисперсионного спектрометра RONTES. Изучение тонкой структуры спектров осуществлялось на спектрометре с дисперсией по длине волны SDS-35, интегрированном с растровым электронным микроскопом JSM-35C JEOL. Индикация спектра осуществлялась на экране ЭЛТ с одновременной съемкой на фотокамеру при неподвижном электронном пучке и перемещающимся со скоростью 0,5 мм/мин кристаллом, с фиксацией спектра в диапазоне 0,2 Å. Как наиболее информативные использовались спектры от линий  $\text{Ag L}\alpha$  и  $\text{Au M}\alpha$ .

Для проведения анализа структурных изменений от состава по форме и характеру смещения рентгеновских эмиссионных спектров, а также для проведения количественного электронно-зондового микроанализа в работе исследованы искусственные эталонные сплавы, полученные прямым сплавлением элементов в диапазоне концентраций от 99,99 ат.% Au до 99,99 ат.% Ag с последующим гомогенизирующим отжигом.

Все исследованные природные образцы золота имеет кристаллическую структуру кубической сингонии пространственной группы  $O_h^5 = Fm\bar{3}m$ .

В таблице 2 приведены расчеты рентгенограмм, полученных от образцов самородного золота из месторождения Золотая гора с крайними значениями содержания серебра. Все зафиксированные линии по набору межплоскостных расстояний ( $d/n$ ) отвечают основной фазе – неупорядоченному твердому раствору Au-Ag. Параметры элементарной ячейки  $a$  колеблются в пределах – 4,0796–4,0800 Å.

Интерференционная картина характеризуется уширением симметричных дифракционных пиков для всех кристаллографических направлений. Дублет (333, 511), вследствие размытия, расщеплен слабо. Дифракционное уширение рефлексов, обусловленное уменьшением блоков когерентного рассеяния, начинается при размерах кристаллитов менее  $10^3$  Å. Используя метод, основанный на извлечении из графического представления зависимости интенсивности от длины волны линейчатого оптического спектра, полученного путем сканирования рентгенограмм и последующее его сохранение в виде полнопрофильного двухкоординатного описания [8], установлено, что пики, полученные от малоугловых отражений, имеют симметричную форму, а уширение пропорционально тангенсу дифракционного угла отражения, что свидетельствует о дисперсности исследуемого золота. Симметрия пиков нарушается при переходе к большеугловым отражениям, что является следствием напряженного состояния кристаллической решетки образцов. Линии с индексами Миллера ( $hkl$ )  $h=k$  аппроксимируются гауссовыми кривыми, что также указывает на высокую дисперсность.

Уширение симметричных дифракционных пиков свидетельствует о микроискажениях на межблочных границах и коррелированном ансамбле дефектов.

Таблица № 2

Результаты расчета рентгенограмм самородного золота месторождения Золотая Гора.

Образец 1				Образец 2			
Измеренные		Расчетные		Измеренные		Расчетные	
I/I <sub>0</sub>	d/n	d/n	hkl	I/I <sub>0</sub>	d/n	d/n	hkl
10	2,3571	2,3554	111	10	2,3630	2,3556	111
9	2,0403	2,0398	200	9	2,0350	2,0400	200
8	1,4423	1,4424	220	8	1,4471	1,4425	220
9	1,2305	1,2300	311	9	1,2300	1,2302	311
5	1,1779	1,1777	222	5	1,1757	1,1778	222
3	1,0182	1,0199	400	3	1,0185	1,0200	400
7	0,9361	0,9359	331	7	0,9361	0,9360	331
7	0,9116	0,9122	420	7	0,9117	0,9123	420
4	0,8323	0,8327	422	4	0,8327	0,8328	422
4	0,7853	0,7851	511,333	4	0,7853	0,7852	511,333
$a=4.0796\pm 0.0006\text{Å}$				$a=4.0800\pm 0.0006\text{Å}$			

Исследованиями фазовой микро неоднородности методом растровой электронной микроскопии установлено, что в зернах самородного золота имеется большое количество включений с размерами микронного и субмикронного уровня. По составу микровключения относятся к сульфидным (пирротин Fe – 61,89 мас.%, S – 38,11 мас.%), оксидным (гематит Fe – 75,28 мас.%) и различным силикатным фазам (рис. 2). Данные микровключения могут быть генераторами избыточного напряженного состояния кристаллической структуры образцов, выявленного рентгеноструктурными исследованиями.

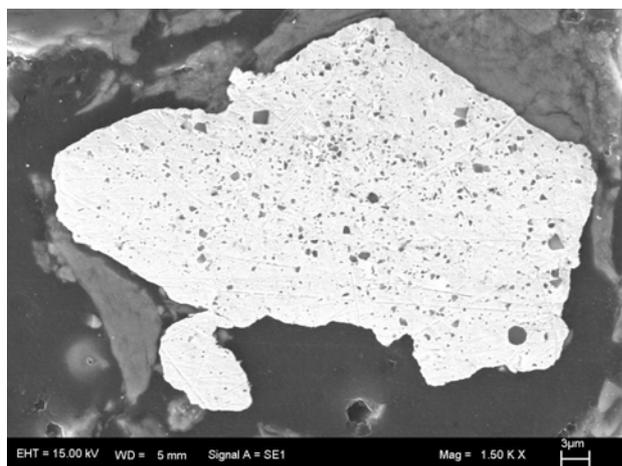


Рис. 2 Фазовая микро неоднородность самородного золота месторождения Золотая Гора.

В таблице 3 представлены расчеты рентгенограмм самородного золота месторождения Токур, все зафиксированные линии относятся к фазе твердого раствора Au-Ag. В диапазоне измеренных углов для большей части образцов не зафиксирована линия отражения от плоскости (400) вследствие ее малой интенсивности и размытия линий. Параметры элементарной ячейки золота  $a$  колеблются в пределах – 4.0790 – 4.0798 Å. При этом следует отметить, что нижнему пределу соответствуют образцы с интерференционной картиной характеризующейся четкими линиями и расщепленным дублетом, индекс асимметрии линий близок к единице (образец 2), а образцы с параметрами решетки близкими к верхнему пределу характеризуются уширением симметричных дифракционных

пиков и нерасщепленным дублетом (333, 511), индекс асимметрии пиков отклоняется от 1 в сторону увеличения начиная от отражения от плоскости (331), что указывает как на дисперсность, так и на напряженное состояние исследуемого золота (образец 1,3).

Таблица № 3

Результаты расчета рентгенограмм самородного золота месторождения Токур

Образец 1				Образец 2				Образец 3			
Измеренные		Расчетные		Измеренные		Расчетные		Измеренные		Расчетные	
I/I <sub>0</sub>	d/n	d/n	hkl	I/I <sub>0</sub>	d/n	d/n	hkl	I/I <sub>0</sub>	d/n	d/n	hkl
10	2,3666	2,3554	111	10	2,3654	2,355	111	10	2,3523	2,3555	111
9	2,0368	2,0398	200	9	2,0273	2,0395	200	9	2,0264	2,0399	200
8	1,4435	1,4424	220	8	1,4407	1,4421	220	8	1,4383	1,4424	220
9	1,2316	1,2301	311	9	1,2289	1,2299	311	9	1,2292	1,2301	311
5	1,1800	1,1777	222	5	1,1795	1,1775	222	5	1,1746	1,1777	222
		1,0199	400	3	1,0221	1,0197	400			1,0199	400
7	0,9362	0,9359	331	7	0,9371	0,9358	331	7	0,9353	0,936	331
7	0,9109	0,9122	420	7	0,9107	0,9121	420	7	0,9114	0,9123	420
4	0,8323	0,8328	422	4	0,8324	0,8326	422	4	0,8323	0,8328	422
4	0,7852	0,7851	511,333	4	0,7851	0,785	511,333	4	0,7855	0,7852	511,333
$a = 4.0797 \pm 0.0006 \text{ \AA}$				$a = 4.0790 \pm 0.0005 \text{ \AA}$				$a = 4.0798 \pm 0.0006 \text{ \AA}$			

На микронном уровне самородное золото месторождения Токур также полифазное (рис. 3). Преобладающим типом включений является кварц и более крупные включения арсенопирита (Fe ~ 37,2 мас.%, As ~ 40,8 мас.%, S ~ 22 мас.%). Более крупные включения с размерами 3-5 мкм имеют геометрические очертания, более мелкие сглажены. Плотность размещения включений не постоянна, однако, какой-либо корреляционной зависимости в их расположении не прослеживается. Причиной напряженного состояния, зафиксированного методами рентгеновской дифракции также могут являться искажения кристаллической структуры золота на границах с включениями.

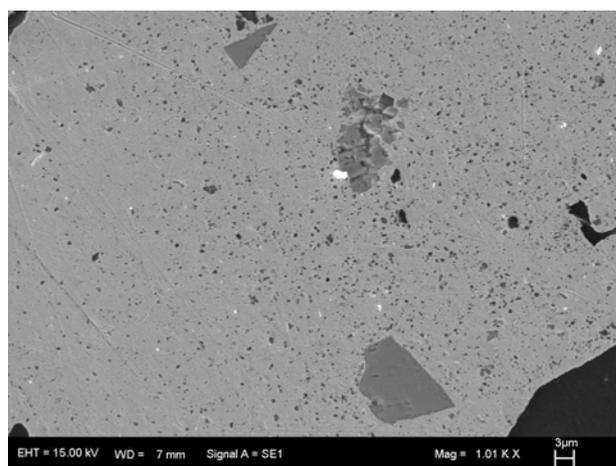


Рис. 3 Микрофазовая неоднородность самородного золота месторождения Токур.

Наиболее интенсивные линии на рентгенограммах образцов месторождения Покровское принадлежат фазе SiO<sub>2</sub>. В качестве второй основной фазы зафиксированы линии, отвечающие фазе неупорядоченного твердого раствора Au-Ag. В таблице 4 приведены расчеты линий, характеризующих Au-Ag фазу. В диапазоне измеренных углов не зафиксирована линия отражения от плоскости (400), так как интенсивность ее мала. Параметры элементарной ячейки золота  $a$  колеблются в пределах – 4.0779 – 4.0792 Å.

Интерференционная картина характеризуется тонкими четкими линиями и расщеплением дублета (333, 511), что указывает на увеличение блоков когерентного рассеяния ( $\sim 10^4$ - $10^3$  Å) в сравнении с исследуемым золотом месторождения Золотая гора. Пики имеют симметричную форму, линии с  $(hkl)$   $h=k$  аппроксимируются кривыми Лоренца.

Таблица № 4

Результаты расчета рентгенограмм самородного золота Покровского месторождения

Образец 1				Образец 2			
Измеренные		Расчетные		Измеренные		Расчетные	
I/I <sub>0</sub>	d/n	d/n	hkl	I/I <sub>0</sub>	d/n	d/n	hkl
10	2,3476	2,3544	111	10	2,3453	2,3551	111
9	2,0238	2,0389	200	9	2,0394	2,0396	200
8	1,4371	1,4418	220	8	1,4439	1,4422	220
9	1,2284	1,2295	311	9	1,2327	1,2299	311
5	1,1779	1,1772	222	5	1,1793	1,1776	222
		1,0195	400			1,0198	400
7	0,9337	0,9355	331	7	0,9352	0,9358	331
7	0,9104	0,9118	420	7	0,9117	0,9121	420
4	0,8314	0,8324	422	4	0,8321	0,8327	422
4	0,7852	0,7848	511,333	4	0,7852	0,785	511,333
$a = 4.0779 \pm 0.0006 \text{ \AA}$				$a = 4.0792 \pm 0.0006 \text{ \AA}$			

Самородное золото Покровского месторождения характеризуется малыми размерами индивидов в ассоциации с кварцем. Средний размер частиц золота составляет 100-200 мкм, нередко встречаются сфероидальные частицы с размерами менее 500 нм (рис. 4). На микронном уровне частицы золота характеризуются незначительным количеством включений кварца.

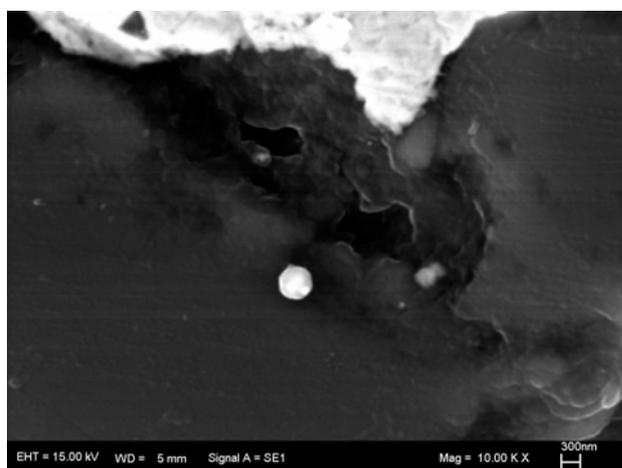


Рис. 4 Субмикронные сфероиды самородного золота в кварце из Покровского месторождения.

Набор линий на рентгенограммах образцов самородного золота месторождения Хаканджа характеризуется двумя фазами: пирит  $\text{FeS}_2$  и Au-Ag твердый раствор. Фаза пирита монокристаллична. Расчет зафиксированных линий, отвечающих фазе – твердого раствора Au-Ag, представлен в таблице 5. Вследствие малой интенсивности не проявлена линия отражения от плоскости (400). Параметры элементарной ячейки золота  $a$  в сравнении с рассчитанными ранее для более глубоких месторождений максимальны и колеблются в пределах –  $4.0824 - 4.0845 \text{ \AA}$ .

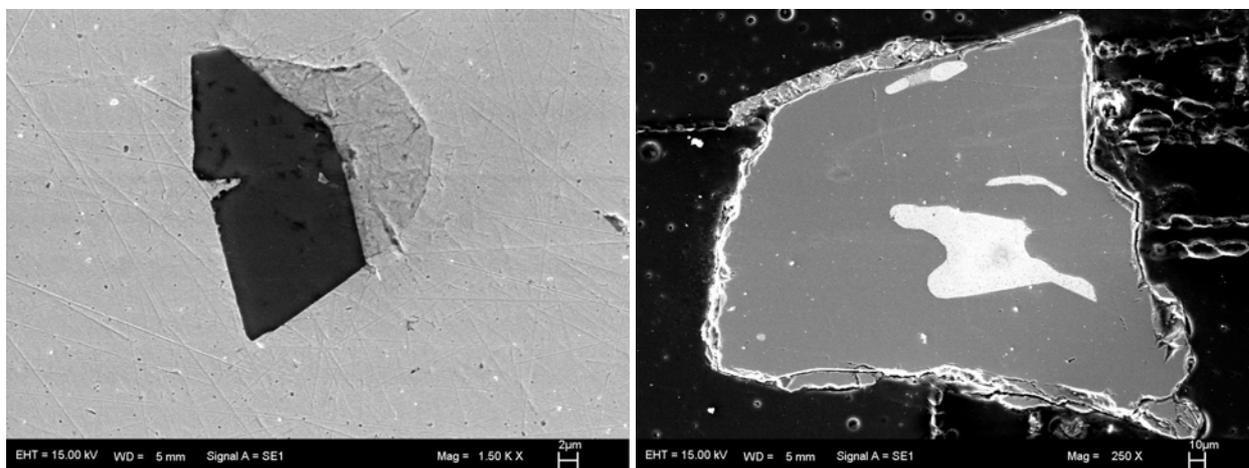
Таблица № 5

Результаты расчета рентгенограмм самородного золота месторождения Хаканджа

Образец 1				Образец 2			
Измеренные		Расчетные		Измеренные		Расчетные	
I/I <sub>0</sub>	d/n	d/n	hkl	I/I <sub>0</sub>	d/n	d/n	hkl
10	2,3488	2,3570	111	10	2,3535	2,3582	111
9	2,0178	2,0412	200	9	2,0298	2,0423	200
8	1,4395	1,4433	220	8	1,4411	1,4441	220
9	1,2305	1,2309	311	9	1,2313	1,2315	311
5	1,1776	1,1785	222	5	1,1783	1,1791	222
		1,0206	400			1,0211	400
7	0,9374	0,9366	331	7	0,9377	0,937	331
7	0,9128	0,9129	420	7	0,9129	0,9133	420
4	0,8330	0,8333	422	4	0,8330	0,8337	422
4	0,7858	0,7857	511,333	4	0,7863	0,7861	511,333
$a=4.0824\pm 0.0006\text{Å}$				$a=4.0845\pm 0.0006\text{Å}$			

Интерференционная картина характеризуется тонкими линиями с наличием удлиненных более интенсивных штрихов поверх и расщеплением дублета (333, 511), что указывает на увеличение блоков когерентного рассеяния ( $\sim 10^5\text{Å}$ ) и переход в монокристаллическое состояние.

Электронно-микроскопические исследования внутренней структуры образцов самородного золота месторождения Хаканджа показали, что на микронном уровне золотосодержащая фаза однородна. Обнаружены редкие одиночные включения с размерами более 10 мкм пирита, имеющих кристаллографическую огранку (Fe – 48,04 мас.%, S – 51,94 мас.%) в сростке с золотосодержащей высокосеребристой по сравнению с матрицей фазой (Ag – 55,35 мас.%) (рис. 5а). Кроме того, имелись отдельные зерна, идентифицированные методом рентгенофазового анализа, как пирит, линий золота на рентгенограммах не обнаружено. Исследование фазовой микронеоднородности таких зерен показало наличие включений золотосеребряной фазы (рис. 5б.) с содержанием серебра выше, нежели в зернах самородного золота (Ag – 50,54 мас.%).



а.

б.

Рис. 5 Фазовая микронеоднородность самородного золота месторождения Хаканджа (а), включения самородного золота в пирите (б).

Определение химического состава фазы самородного золота проведено методом энергодисперсионного микроанализа с уточнением содержания золота путем пересчета интегральной интенсивности под рентгеновским эмиссионным пиком Au  $M_{\alpha 1}$ . Используя полученную зависимость (рис. 6) изменения интегральной интенсивности под эмиссионными пиками Au  $M_{\alpha 1}$  для сплавов были уточнены количественные содержания элементов для природных твердых растворов.

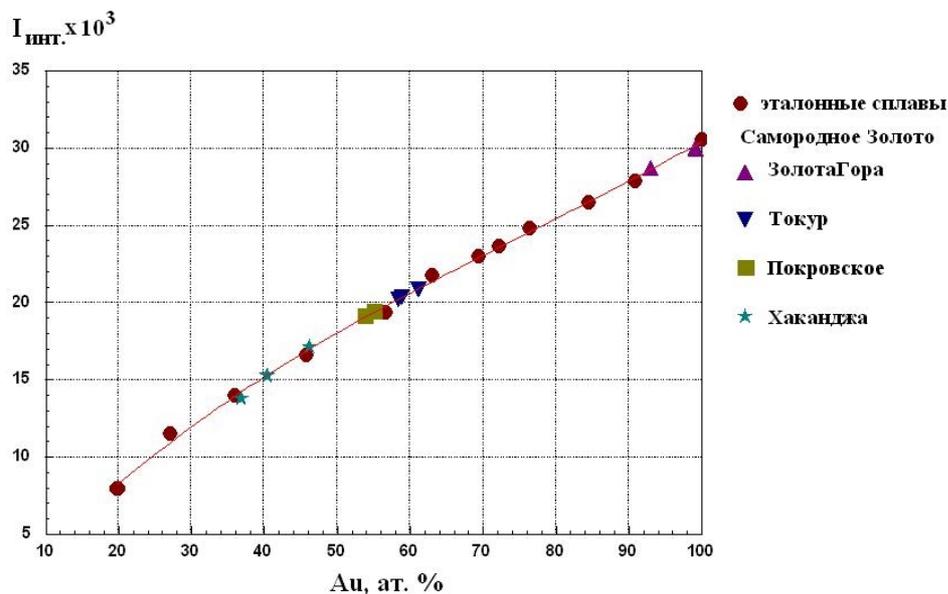


Рис. 6 Изменение интегральной интенсивности РЭС с составом Au-Ag .

Значения параметров кристаллической решетки для искусственных сплавов системы Au-Ag (см. рис. 1) и полученные значения для природных твердых растворов (см. рис. 1, табл.1) не идентичны. Для природных твердых растворов эти значения более высокие, однако, общий ход кривой, исключая значения параметров кристаллической ячейки самородного золота из месторождения Хаканджа, аналогичен. Высокие значения параметров кристаллической решетки для образцов месторождения Хаканджа, скорее всего, обусловлены переходом в монокристаллическое состояние и упорядочением структуры вблизи эквиатомного состава. И в отличие от других более высокопробных золотин, имеющих высокую плотность микровключений сульфидного и силикатного состава, накладывающих деформационный эффект, золото из месторождения Хаканджа на микронном уровне чистое.

При остывании руд самородное золото в сростках с другими минералами, имеющими более низкую величину коэффициента линейного расширения по сравнению с золотом, возникают значительные упругие напряжения [9]. Минеральные включения, законсервированные в золоте, сжимаются меньше, чем окружающая их матрица, а так как плотность этих включений велика и удельная величина контактной поверхности значительна, то это вызывает значительные искажения, наблюдаемые на рентгенограммах.

Исследования тонкой структуры рентгеновских эмиссионных пиков атомов серебра от эталонных сплавов (Рис.7) и от природных твердых растворов (Рис.8) показало наличие особенности в форме и положения пика. Рентгеновские эмиссионные спектры атомов серебра в сплавах с понижением его содержания имеют тенденцию к смещению в низкоэнергетическую длинноволновую область относительно стабильного состояния, характерного для химически чистого серебра (на рисунках 7,8 положение рентгеновского эмиссионного пика  $AgL_{\alpha 1}$  отмечено вертикальной чертой). Ширина линии характеристического спектра рентгеновского излучения равна сумме ширин верхнего и

нижнего уровня атома. Теоретическая форма линии имеет симметричный вид относительно максимума интенсивности. И для самородного золота коэффициент асимметрии пика максимально приближается к единице. Для золотосеребряных сплавов форма линии несимметрична, и характеризуется индексом асимметрии  $a$ , равным отношению длинноволнового отрезка  $\alpha$  полуширины линии к коротковолновому отрезку  $\beta$ . С понижением содержания серебра в сплаве индекс асимметрии все больше отклоняется от единицы.

Изменения положения и формы рентгеновского эмиссионного пика  $AgL_{\alpha 1}$  в сплавах Au-Ag характеризуют изменение плотности  $ds$ -состояния в валентной зоне.  $d$ -состояния в серебре находятся глубже по отношению к уровню Ферми, чем в золоте. Так как заполненные  $d^{10}$ -конфигурации не являются связующими, а  $d$ -электроны осуществляют функцию связи посредством нарушения  $d^{10}$ -состояний ( $sd$ -гибридизации), связующая стабильность валентных подоболочек меняется в противоположном атомной стабильности направлении.

Перечисленные выше эффекты, наблюдаемые на искусственных сплавах и обусловленные, вероятно, их метастабильным состоянием, не характерны для самородного золота. Форма их рентгеновских эмиссионных пиков имеет почти симметричный вид относительно максимума интенсивности и не зависимо от содержания серебра смещений положения пика не наблюдается.

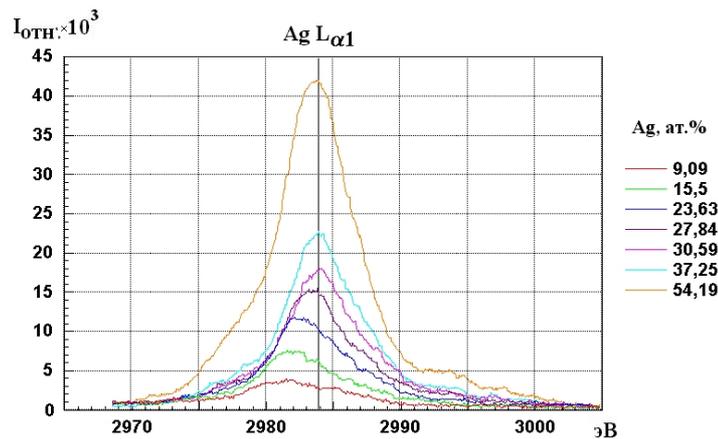


Рис. 7 Рентгеновские эмиссионные спектры Ag L для сплавов Au-Ag.

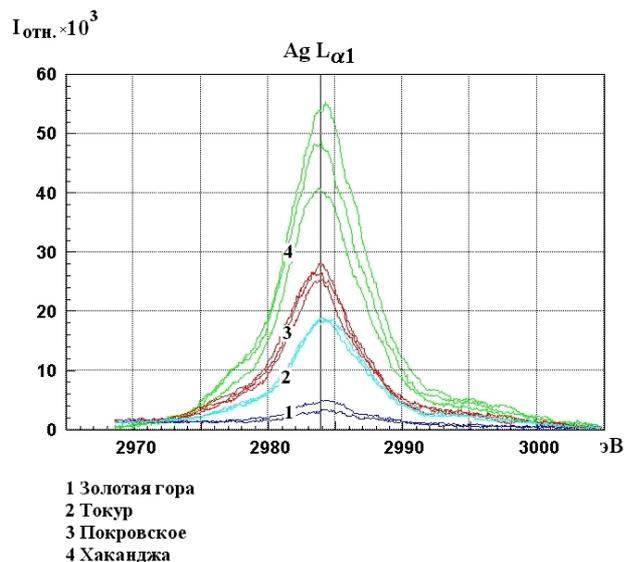


Рис. 8 Рентгеновские эмиссионные спектры Ag L для природных Au-Ag твердых растворов.

Таким образом, в результате изучения кристаллической структуры самородного золота с различной пробой из месторождений различных формационных типов установлено, что параметры кристаллической решетки природных твердых растворов отличаются от сплавов аналогичного состава более высокими значениями, хотя характер хода кривой сохраняется, и область с минимальными значениями для сплавов и природных твердых растворов совпадают. Эта область характеризуется максимальной энергией связи атомов в кристаллической решетке. Вероятно, по этой причине в природе наиболее часто встречается золото с таким или близким к такому составу, как наиболее устойчивая разновидность. Что соответствует правилу А.Е. Ферсмана [10] об изоморфном замещении одних атомов другими, как один из способов достижения более устойчивых энергетических комплексов. С повышением содержания серебра происходит структурное упорядочение атомов вплоть до перехода в монокристаллическое состояние. Существенное влияние на структурную стабилизацию золотосеребряных твердых растворов оказывает фактор времени, заключающийся в длительности геологических процессов.

Работа выполнена при поддержке гранта ДВО РАН 2004 год по III разделу № 04-03-Ж-02-008 «Физико-химические свойства природных минералов платиновой группы и самородного золота в месторождениях различного генезиса».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойство двойных металлических систем. М.: Наука. Т.3. 1976. 816 с.
2. Гинье В.А. Неоднородные металлические твердые растворы. Атомно-кристаллическое строение, свойства и методы рентгенографического исследования. М.: Изд-во иностранной литературы. 1962. 158 с.
3. Грум-Гржимайло Н.В. Электросопротивления и холл-эффект сплавов золота и серебра. //Неорганическая химия. вып. 9. №1. 1956. С. 2049-2051.
4. Юшко-Захарова О.Е., Иванов В.В., Соболева Л.Н., Дубакина Л.С., Щербачев Д.К., Куличихина Р.Д., Тимофеева О.С. Минералы благородных металлов: Справочник. М.: Недра. 1986. – 272 с.
5. Вернадский В.И. Самородные металлы. Избранные сочинения. Т.2. М.: Изд-во АН СССР. 1955. С. 128-131.
6. Моисеенко В.Г., Сафронов П.П. Состав самородного золота и параметры кристаллической решетки сплавов золота с серебром. //Генетические типы и закономерности размещения месторождений золота Дальнего Востока. Новосибирск: Наука. 1976. с. 58-64.
7. Волков Ю.А., Хамрабаев И.Х. Особенности состава золота некоторых золоторудных месторождений Узбекистана. //Узбекский геологический журнал. №6. 1976. с.28-31
8. Палажченко В.И., Стафеев Р.А. Компьютерная обработка и расчет дебаегрaмм. //Региональной конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике. 5-6 декабря 2002 г. – Владивосток: Изд-во Дальневост.ун-та. 2002. с.14-15.
9. Амосов Р.А., Васин С.Л. Онтогенезис самородного золота России. М.: ЦНИГРИ. 1995. 151 с.
10. Ферсман А.Е. Геохимия. М.: Гостехиздат. Т.4. 1939. 355 с.