

УДК 551.23:549.28

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЗОЛОТА В ПРОДУКТАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОВРЕМЕННЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗОВЫХ ФЛЮИДОВ ВУЛКАНА КУДРЯВЫЙ, КУРИЛЬСКИЕ ОСТРОВА

© 2003 г. М. А. Юдовская, В. В. Дистлер, И. В. Чаплыгин, А. В. Мохов, Н. В. Трубкин

Представлено академиком И.Д. Рябчиковым 05.03.2003 г.

Поступило 12.03.2003 г.

В продуктах кристаллизации высокотемпературных газовых флюидов вулкана Кудрявый установлены агрегаты и отдельные индивиды металлических твердых растворов (МТР) системы Cu–Au–Ag.

Анализ конденсатов высокотемпературных вулканических газов различных вулканических аппаратов показывает присутствие золота в концентрациях до 10 г/т [1], однако находки собственных минеральных форм золота довольно редки. Самородное золото установлено в возгонах вулкана Толбачик [2], в виде плоских гексагональных кристаллов размером до 0.3 мм. На вулкане Колима (Мексика) [1] кристаллы самородного золота размером 5–40 мкм были найдены в искусственных сублиматах в кварцевой трубке, установленной в канале выхода вулканического газа. Золото в виде плоских тригональных и пентагональных пластинок осадилось в узком температурном интервале 550–600°C в ассоциации с ванадийсодержащими сульфатами. Мельчайшие частички высокопробного самородного золота в виде аэрозоля наблюдались в газе вулкана Еребус [3]. В искусственных сублиматах фумарол вулкана Кудрявый ранее [4] отмечалось присутствие микронных частиц золота в ассоциации с хлоридами натрия и калия, вольфрамитом и сложным калий-рениевым оксидом, однако химический состав фаз не был определен.

Множество разноразмерных частиц природных МТР Cu, Au и Ag установлены как в естественных обстановках кристаллизации газового флюида вулкана Кудрявый, так и в искусственно полученных возгонах в кварцевых трубках, установленных в фумарольных каналах с фиксируемым температурным режимом. Температуры из-

мерены непосредственно в полостях и трубках хромель-люмелевой термопарой. Каждой трубке соответствует проба газа и газового конденсата.

Изучение фазового и химического составов минералов проведено на сканирующем электронном микроскопе JSM-5300 с энергодисперсионным микроанализатором Link-ISIS и просвечивающем электронном микроскопе JEM-100C в Лаборатории кристаллохимии минералов им. Н.В. Белова ИГЕМ РАН.

Вулкан Кудрявый сложен эффузивными образованиями андезито-базальтового состава. Выходы высокотемпературных газов образуют несколько фумарольных полей. Наиболее высокотемпературные флюиды с температурой газов до 940°C [4] приурочены к центральной части самого молодого кратера, в котором на поверхность выходит андезитовый экструзивный купол. Фумарольные поля вулкана Кудрявый различаются своей минералого-геохимической специализацией. Существует общая для всех полей фоновая минерализация, представленная развитием сульфидов и сульфосолей железа, цинка, свинца и меди. Специфической на Молибденовом и Главном полях является минерализация молибдена, на Рениевом – минерализация рения и висмута, на поле Купол – минерализация молибдена, кадмия и индия. Золотосодержащая минерализация присутствует на всех полях в составе продуктов кристаллизации наиболее высокотемпературных зон. Так, на наиболее высокотемпературном Главном поле выделения золотосодержащих фаз размером до 30 мкм обнаружены в ассоциации с хлоридами натрия и калия и магнетитом при температуре около 800°C. Весьма характерно, что и в искусственных сублиматах в кварцевых трубках осаждение МТР меди, золота и серебра происходит в тех их частях, которые имеют наиболее высокотемпературный режим кристаллизации фаз. В сублиматах трубки, поставленной на дне кратера в основном канале с температурой 870°C, обнаружена крупная пластинка золотого сплава и

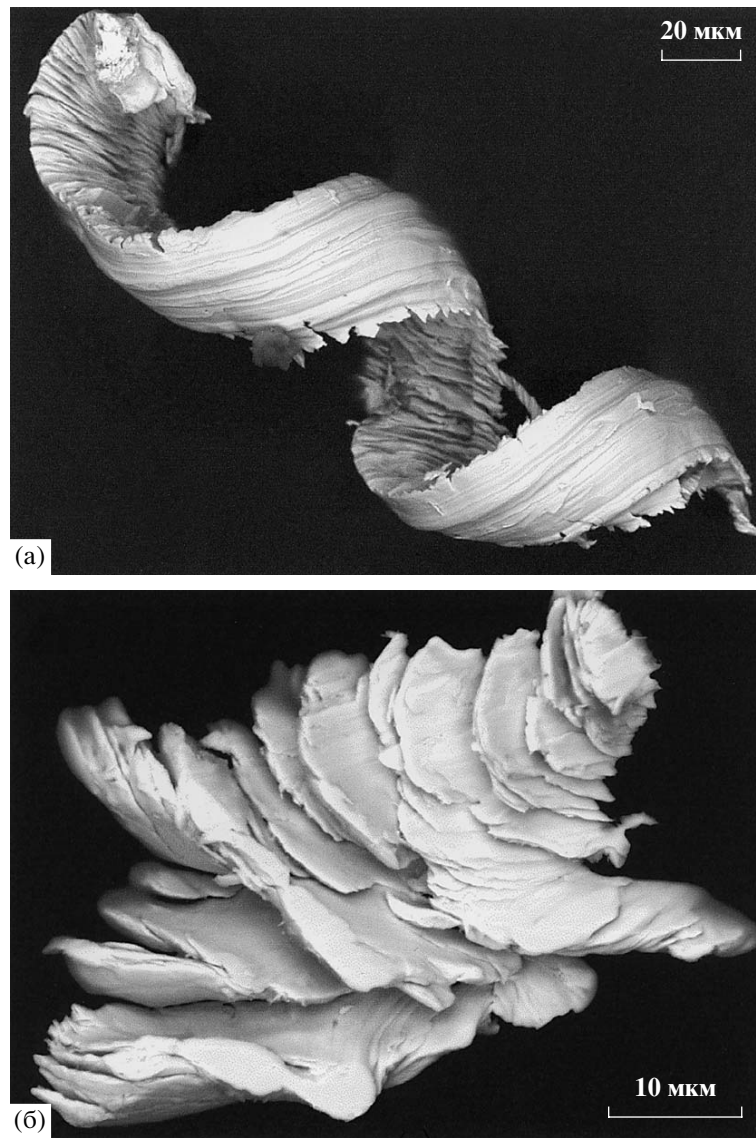


Рис. 1. Морфология частиц и срастаний металлических твердых растворов системы Cu–Au–Ag. а – спиралевидный агрегат пластинчатых кристаллов из кварцевой трубки с температурой 870°C; б – агрегат пластинчатых кристаллов из fumarольных корок с температурой 645°C. Сканирующий электронный микроскоп, отраженные электроны, режим shadow.

спиралевидный агрегат пластинчатых кристаллов размером до 200 мкм и толщиной отдельных пластин до 5 мкм (рис.1). Совместно с золотом происходит отложение кислородсодержащих соединений – железистого и марганцовистого вольфрамита, гематита, шеелита. Из сульфидов встречается только галенит.

На Молибденовом поле сростки пластинчатых кристаллов МТР размером до 50 мкм обнаружены в наиболее высокотемпературной части зональной fumarольной корки (645°C), инкрустированной розетковидными агрегатами молибденита. Верхняя, выходящая на поверхность, часть корки сложена зелено-голубыми выделениями

ильземанита и ангидрита. Наиболее распространенными минералами в этом образце были пирротин, магнетит, гематит, хлориды натрия и калия, в небольших полостях встречен молибдит MoO_3 .

Наибольшее количество золотосодержащих МТР найдено в образце с поля Купол с температурой газа в полости 690°C. Минерал отложился в нижней части корки, покрывающей полость в ассоциации с хлоридами натрия и калия, вюрцитом, пирротинном и галенитом.

На Рениевом поле единичные зерна найдены в природных отложениях и в сублиматах в кварцевой трубке. Их формирование отвечает темпера-

Таблица 1. Химический состав (мас. %) металлического твердого раствора (Cu, Au, Ag)

№	Поле	T, °C	Элементы					Сумма
			Ni	Cu	Zn	Ag	Au	
1	Главное, трубка	870	–	35.15	–	7.16	59.80	102.11
2			–	32.76	–	7.82	60.68	101.26
3			–	34.09	–	9.62	58.35	102.06
4	Рениевое, трубка (нормированный анализ)	290	–	29.37	–	7.24	63.39	100.00
5			–	28.38	–	9.81	61.81	100.00
6	Молибденовое	645	–	35.13	–	7.74	58.42	101.29
7	Купол	690	0.25	28.46	0.73	10.63	57.33	97.40
8		690	н.п.о.	34.04	0.50	7.66	60.70	102.88
9		690	0.41	32.62	0.52	6.72	59.50	99.78
10		690	–	30.67	–	10.25	57.08	98.41
11	Анализ тонкой фольги	850	–	42.79	1.08	7.81	48.53	100.20
12		850	–	36.08	0.81	9.30	55.67	101.87
13		850	–	55.69	н.п.о.	6.09	39.36	101.14

Примечание. Прочерк – элемент не определяли; н.п.о. – ниже предела обнаружения.

турному интервалу около 290–300°C при максимальной температуре в канале 380°C. В искусственных сублиматах обнаружен скипетровидный кристалл сплава с нечетко выраженными гранями октаэдра размером менее 5 мкм в ассоциации с самородным сурьмянистым оловом, шеелитом, баритом и пиритом.

Исследование фазового и химического составов золотосодержащих сплавов на уровне разрешающей способности сканирующего электронного микроскопа и энергодисперсионного микроанализатора показывает сходство их морфологии, а также относительную выдержанность химического состава (табл. 1).

Изогнутые пластинки ярко-желтого цвета с металлическим блеском срastaются развитыми поверхностями. Рост пластинок идет в направлении от подложки, и грани растущей плоскости окаймлены многочисленными более мелкими пластинками часто с гексагональными очертаниями, которые затем срastaются в единую поверхность. Агрегаты и отдельные пластинки часто изогнуты и скручены. Как показывают работы по росту пластинчатых кристаллов [5], рост начинается с формирования нитевидных кристаллов, грани которых расширяются в противоположные стороны. Далее отдельные кристаллы срastaются между собой, образуя непрерывную плоскость. Дислокационная структура и особенности роста зависят от температуры и элементов-примесей; при этом установлено, что введение примесей в исходный материал инициирует рост пластинок и лент и влияет на их морфологию. Детали такого роста можно видеть на краевых поверхностях

спиралей золота, которые кристаллизуются при температурах около 850°C (рис. 1). Надо отметить, что приведенный на рис. 1 агрегат не подвергался никаким механическим воздействиям при препарировании и является природным образованием. Спирали, найденные в природных отложениях, несколько меньше по линейным размерам и диаметру витка, чем в искусственных, но имеют идентичное строение. Внешняя поверхность агрегата представляет собой гладкую полосу с бороздами и линейными наслоениями по всей длине агрегата, очевидно, вся спираль росла одновременно по всей длине агрегата из первичного нитевидного или лентовидного закрученного кристалла. Направленный быстрый рост происходит из многочисленных зародышей в течение нескольких дней и, возможно, часов при быстром охлаждении. Судя по форме выделений индивидов, часть из них росла в свободном пространстве, возможно в окружающей жидкой солевой фазе, по ПЖК-механизму (пар–жидкость–кристалл). Это доказывает наличие включений NaCl в сростках. На поверхности пластинок отмечены округлые ступени роста, аналогичные тем, которые наблюдаются на гранях кристаллов полупроводников, выращенных из газовой фазы. Такие послойные ступени отражают автоэпитаксиальный рост и свидетельствуют о кристаллизации по ПЖК-механизму с образованием слоев жидкой фазы на поверхности кристаллов. Редко на поверхности пластинок можно наблюдать каналы – трубчатые полости, через которые шла фильтрация газа. Обычно подобные формы присущи игольчатым

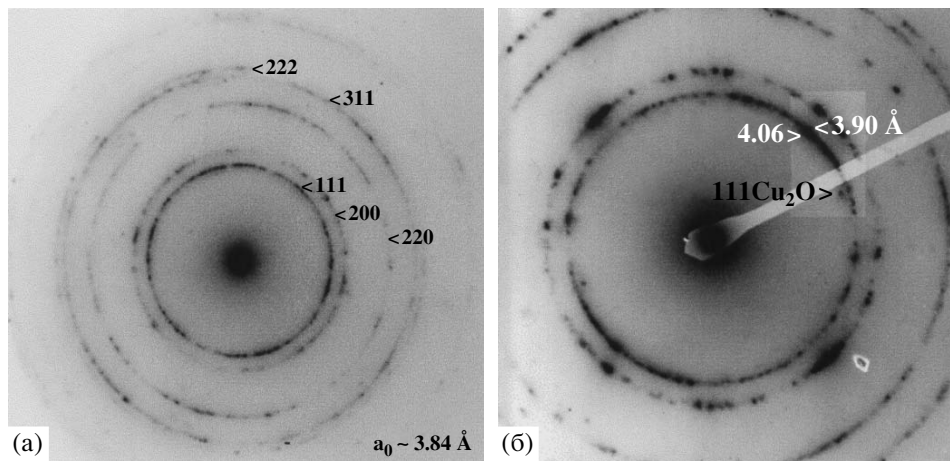


Рис. 2. Микродифракционные картины утоненного препарата МТР системы Cu–Au–Ag. а – с параметром структуры $a_0 \sim 3.84 \text{ \AA}$; б – с дополнительными отражениями, соответствующими фазе (Au,Ag) и куприту Cu_2O .

и трубчатым кристаллам, но реже наблюдаются и у пластинчатых.

При исследовании на сканирующем электронном микроскопе и наблюдении в отраженных электронах зерна выявлено достаточно равномерное распределение элементов. Основными компонентами являются Au, Ag и Cu (табл. 1). Иногда можно наблюдать зону с относительно повышенным содержанием серебра и пониженным меди, но в целом распределение золота по всему зерну равномерное. По этим данным состав подобного сплава может быть пересчитан на формулу $\text{Cu}_3(\text{Au,Ag})_2$, с колебанием составов от $(\text{Cu,Ni,Zn})_{2.72}(\text{Au,Ag})_{2.28}$ до $(\text{Cu,Ni,Zn})_{2.99}(\text{Au,Ag})_{2.01}$. Однако ранее в [7] показано, что составы $\text{Cu}_3(\text{Au,Ag})_2$ относятся к смеси двух фаз, а в системе Au–Cu могут считаться достоверно установленными только три соединения – Cu_3Au , CuAu и CuAu_3 .

Учитывая сложность фазовых соотношений в системе Au–Ag–Cu, изучение золотосодержащих агрегатов Кудрявый выполнили с разрешающей способностью просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-100С, при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для этого природные зерна подвергали специальному утонению методом прокатки, обеспечивающему электронную прозрачность фаз. В результате исследования установлена неоднородность строения и состава золотосодержащих агрегатов на наноразмерном уровне. Картина дифракции электронов, характер вариаций интенсивностей кольцевых отражений и набор межплоскостных расстояний соответствуют кубической неупорядоченной гранцентрированной ячейке с параметром в большинстве измерений $a_0 \sim 3.84 \pm 0,06 \text{ \AA}$ (рис. 2а). В отдельных участках параметр достигает $\sim 4.06 \text{ \AA}$. Вблизи 111 и 200 кольцевых отражений фиксируются дополнительные рефлексы очень слабой

интенсивности, которые соответствуют параметру $a_0 \sim 4.04\text{--}4.08 \text{ \AA}$ (рис. 2б), свойственному бинарному МТР Au–Ag, хотя сильные основные отражения отвечают $a_0 \sim 3.84$ или 3.96 \AA . Регистрировали также точечные рефлексы, соответствующие $d = 2.44 \text{ \AA}$ и относящиеся, по-видимому, к куприту – Cu_2O .

Каких-либо сверхструктурных отражений, хорошо известных в системе Cu–Au, обнаружено не было. Некоторые дополнительные рефлексы (рис. 2б) обусловлены включениями или механическими примесями селвина и галита. Наблюдаемые изменения параметра элементарной ячейки свидетельствуют, что неупорядоченный твердый раствор не является гомогенным, а существует в виде смеси наночастиц нескольких фаз – медно-золотых и золото-серебряных. Они слагают домены трехкомпонентных твердых растворов размером примерно от 100 до 800 \AA , с изменяющимся химическим составом. Исследования утоненного препарата на Link-ISIS смогли выявить изменение состава трехкомпонентного сплава, не обнаруженное при изучении массивных зерен (табл. 1, анализы 11–13). В наиболее высокомедистой фазе атомная доля меди достигает 77 ат. %, но МТР остается трехкомпонентным.

Результаты экспериментальных работ [7] показывают, что тройные сплавы на основе Au, Cu и Ag относятся к наиболее высокотемпературным образованиям. Тройной сплав с 75 мас. % Au и равными соотношениями Cu и Ag кристаллизуется при температуре $890\text{--}900^\circ\text{C}$, и по мере уменьшения содержания золота снижается температура плавления, так что состав с 60 мас. % золота будет иметь температуру плавления около 700°C . Температуры кристаллизации соединений, образованных в результате газотранспортных реакций, обычно ниже [8], чем температуры формирования тех же фаз из раствора или из распла-

ва, но и в этом случае температура кристаллизации должна превышать 600°C.

Факт, что соединения золота найдены в различных температурных зонах и не несут признаков посткристаллизационных преобразований или упорядочивания структуры, доказывает, что они кристаллизуются при температуре выше 600–650°C и являются стабильными вплоть до атмосферных температур. Возможно, что мельчайшие частички золота кристаллизуются в токе флюида на значительных глубинах и выносятся в виде аэрозоля, осаждаются вблизи выходов каналов на поверхность и в дальнейшем дорастают с наследованием первичного состава. Возможно поэтому при температуре 290°C в условиях, неблагоприятных для роста, мы находим мельчайшие частички, а при температуре 850°C – наиболее крупные агрегаты. По нашим данным [9] и данным [4] в конденсатах газов многие элементы находятся в виде взвеси, и их концентрации с учетом взвеси многократно превышают концентрации в чистом растворе. Для температуры 480°C установлено, что содержание золота в растворе со взвесью несколько выше, чем в чистом, что говорит о возможности присутствия в конденсате твердых частиц золота.

Термодинамические данные показывают, что поведение Au, Ag и Cu достаточно схоже как в гидротермальных растворах, так и в газе [10, 11]. Основной формой переноса в кислых растворах является простой хлорид, при снижении температуры сменяющийся комплексами MeCl_2^- и MeCl_3^{2-} . Но для золота могут иметь значение также комплекс AuHS и перенос в виде Au^0 . В нашем случае сероводородные комплексы не играют существенной роли, поскольку преобладающими фазами являются хлориды и оксиды. Высокотемпературный флюид вулкана Кудрявый состоит в основном из воды (93–97 мол.%), CO_2 (0.5–2.8 мол.%), H_2S (до 1.25 мол.%), SO_2 (до 2.3 мол.%) с меньшими количествами свободного водорода, метана, HCl , HF . Фугитивность кислорода находится в интервале буферов NNO и HM [4]. Если предположить перенос всех трех металлов в хлоридной форме,

то важнейшими факторами их совместного отложения могут быть температурный градиент и нейтрализация (разбавление или разуплотнение) первично более кислого (более плотного на глубине) флюида при его движении к поверхности. Градиент температуры в нашем случае меняется постепенно и составляет менее 300°C на протяжении нескольких сотен метров, если предположить температуру отделения газовой фазы, близкой к температуре плавления андезито-базальтов около 1100°C. Наноразмерный уровень фазообразования по механизму газотранспортных реакций в высокотемпературном флюиде допускает возможность неравновесного сосуществования металлических и высокоокисленных состояний, в отличие от равновесных условий кристаллизации из гидротермальных растворов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 01–05–64378).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taran Yu., Bernard A., Gavilanes J.-C. et al. // Appl. Geochem. 2000. V. 15. P. 337–346.
2. Вергасова Л.П., Набоко С.И., Серафимова Е.К. и др. // ДАН. 1982. Т. 264. № 1. С. 201–204.
3. Meeker K.A., Chuang R.L., Kyle P.R. et al. // Geoph. Res. Lett. 1991. V. 18. P.1405–1408.
4. Коржинский М.А., Ткаченко С.И., Булгаков Р.Ф. и др. // Геохимия. 1996. № 12. С. 1175–1182.
5. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.
6. Новгородова М.И., Цепин А.И. // ДАН. 1976. Т. 227. № 1. С. 184–187.
7. Дриц М.Е., Бочвар Н.Р., Гузей Л.С. и др. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. М.: Наука, 1979.
8. Шефер Г. Химические транспортные реакции. М.: Мир, 1977. 189 с.
9. Дистлер В.В., Юдовская М.А., Знаменский В.С., Чаплыгин И.В. // ДАН. 2002. Т. 387. № 2. С. 237–241.
10. Акинфиев Н.Н., Зотов А.В. // Геохимия. 2001. № 10. С. 1083–1099.
11. Чураков С.В., Ткаченко С.И., Коржинский М.А. и др. // Геохимия. 2000. № 5. С. 485–501.