

УДК 549.07: 549.351.12.: 549.282.283

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ Au И Ag В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ Cu-Fe СУЛЬФИДНОГО РАСПЛАВА

Т.А. Кравченко, Е.Н. Нигматулина

*Институт минералогии и петрографии Сибирского отделения Российской академии наук (ИМП СО РАН), Новосибирск,  
tanyuk@uiggm.nsc.ru*

Изучены формы нахождения примесей (по 1 мас.%) золота и серебра в продуктах кристаллизации расплавов центральной части системы Cu-Fe-S. Установлено, что высокопробное золото (80–82 мас.%) и серебро (98–99 мас.%) в ассоциациях кубического (pc) твердого раствора хейкокитового состава  $Cu_4Fe_3S_8$  с борнитом  $Cu_3FeS_4$  и пирротинном  $Fe_{1-x}S$  кристаллизуются из расплавов, содержащих 47 ат.% S, Cu/Fe = 0.93–0.63. Из расплавов, состава 50 ат.% S, Cu/Fe = 1–0.43 и 47 ат.% S, Cu/Fe = 1.12 в ассоциациях тетрагонального халькопиритового твердого раствора  $Cu_{1-x}Fe_{1+x}S_2$  с кубанитом  $CuFe_2S_3$ , талнахитом  $Cu_9Fe_8S_{16}$ , пиритом  $FeS_2$ , борнитом, и пирротинном кристаллизуются высокопробное золото (84–96 мас.%) и сульфиды типа  $Me_2S$ , где Me: Ag – до 48 ат.%, Au – до 23 ат.%, Cu – до 18 ат.% и Fe – до 2 ат.%. Сделан вывод, что образование Ag-Au-сульфидов происходит при температурах выше 600°C и обусловлено присутствием свободной серы после кристаллизации высокотемпературного кубического (fcc) халькопиритового твердого раствора (iss). Показано, что взаимоотношения Au-Ag фаз с Cu-Fe сульфидами в продуктах совместной кристаллизации из расплава определяются их накоплением в остаточном расплаве в процессе кристаллизации iss и тонкодисперсным рассеиванием серебра при образовании Ag-содержащих сульфидов.

В статье 1 таблица, 8 рисунков, список литературы из 13 наименований.

Ключевые слова: золото, серебро, система Cu-Fe-S.

Золото и серебро являются элементами, встречающимися во всех типах месторождений, где они связаны, в основном, с сульфидными рудами. Несмотря на многочисленные исследования, остаются не решенными вопросы о механизмах накопления и формах нахождения этих элементов в рудообразующих сульфидах. Наименее изучены магматические месторождения. Это делает актуальным экспериментальное исследование поведения золота и серебра при кристаллизации из расплава совместно с сульфидами системы Cu-Fe-S: пиритом  $FeS_2$ , халькопиритом  $CuFeS_2$  и пирротинном  $Fe_{1-x}S$ , которые являются основными концентраторами золота и серебра в сульфидных рудах. Вместе с тем, исследование процесса кристаллизации сульфидного расплава как возможного механизма первичного накопления золота и серебра представляет интерес для понимания условий формирования Au-Ag месторождений разного генезиса.

Система Cu-Fe-S исследована многими авторами. Экспериментальные данные о фазовых соотношениях с участием пирита, халькопирита и пирротина (Yund and Kullerud, 1966; Cabri, 1973; Sugaki и др., 1975; Воган и Крейг, 1981; Tsujimura and Kitakaze, 2004), в общем, согласуются и соответствуют результатам изучения этих минералов (Генкин и др, 1981) в магматических норильских медно-никелевых месторождениях, где установлено до

150 г/т серебра в халькопирите и, в среднем, 13 г/т золота в пирротине (Служеникин, Мохов, 2002). Самыми распространенными собственными минералами золота и серебра в магматических месторождениях являются Au-Ag твердые растворы и акантит  $Ag_2S$ . Эти соединения относятся к системе Ag-Au-S, которая наиболее полно изучена Бартоном (Barton, 1980). Им установлены фазовые соотношения, температуры фазовых переходов, температуры плавления сульфидов. Однако, имеющихся экспериментальных данных не достаточно для интерпретации условий образования природных сульфидных ассоциаций, в которых золото и серебро участвует в качестве примесей.

Целью данной работы является изучение поведения примесей золота и серебра при кристаллизации из расплава совместно с сульфидами системы Cu-Fe-S: халькопиритом, пиритом и пирротинном. При этом не обсуждаются особенности химического состава синтезированных фаз. Основное внимание уделено определению форм нахождения золота и серебра в зависимости от состава синтезированных ассоциаций медно-железистых сульфидов.

### Методика эксперимента

Система Cu-Fe-S использована в качестве модельной макросистемы, в которой золото и

серебро присутствуют в качестве микрокомпонентов (примесей). При этом предполагается, что формы выделения примесей определяются физико-химическими условиями кристаллизации равновесных ассоциаций Cu-Fe сульфидов (макрокомпонентов). Исходя из этого, методом охлаждения расплава экспериментально установлен режим синтеза фазовых ассоциаций макросистемы. Золото и серебро (по 1 мас.%) вводили в синтезированные образцы макросистемы и проводили синтез по режиму синтеза ассоциаций Cu-Fe сульфидов. Количество введенных примесей обусловлено трудностью диагностики оптическими и микрорентгеноспектральными методами содержания меньших, чем 1 мас.%.

В качестве основы для выбора исходных составов расплава использована схема фазовых соотношений центральной части системы Cu-Fe-S, построенная Л.Дж. Кабри (Cabri, 1973). Эта схема согласуется с результатами большинства экспериментальных исследований системы Cu-Fe-S, и на ней видны возможные высокотемпературные и низкотемпературные фазовые ассоциации с халькопиритом пиритом и пирротинном (рис. 1). Область халькопиритового твердого раствора — iss на рис. 1 соответствует высокотемпературному кубическому твердому раствору с гранецентрированной (fcc) ячейкой. Она установлена экспериментально при температурах 800–300°C и названа в работе Х.Е. Мервина и Р.Х. Ломбарда (Merwin and Lombard, 1937) промежуточным (iss), а в работе Р.А. Юнда и Г. Куллеруда (Yund and Kullerud,

1966) — халькопиритовым. К области составов этого твердого раствора относятся: кубанит  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ , талнахит  $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ , моихукит  $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$  и хейкокит  $\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$ . Вместе с халькопиритом эти минералы слагают обогащенные медью руды норильских медно-никелевых месторождений. Область iss уменьшается с понижением температуры. Ее нижняя граница при 300°C проходит по сечению 47 ат.% S. Исходные составы синтезированных образцов, охватывающие область возможных фазовых ассоциаций халькопирита с пиритом, пирротинном и перечисленными выше продуктами кристаллизации iss, показаны черными кружками 1–9 на рисунке 1. Образцы состава от халькопирита до iss с максимальным содержанием железа (Cu/Fe от 1 до 0.43) синтезированы по сечению 50 ат.% S, а состава от iss с максимальным содержанием меди до iss с максимальным содержанием железа при 300°C (Cu/Fe от 1.12 до 0.63) — по сечению 47 ат.% S. Синтез образцов системы Cu-Fe-S проводили из элементов: железо карбонильное А-2 (гранулы), медь В3 и сера ОСЧ, дополнительно обезвоженная плавлением в вакууме (кусочки). Золото и серебро вводились в синтезированные образцы системы Cu-Fe-S в виде кусочков Au-Ag сплава (по 50 мас.%). Вес образцов составлял 110–120 мг. Все образцы были синтезированы методом охлаждения расплава в вакуумированных кварцевых ампулах. Режим синтеза: нагрев до 1100°C, выдержка при 1100°C в течение 12 часов, охлаждение до 850°C по 50° в час, выдержка при 850°C в течение 72 часов, охлаждение до

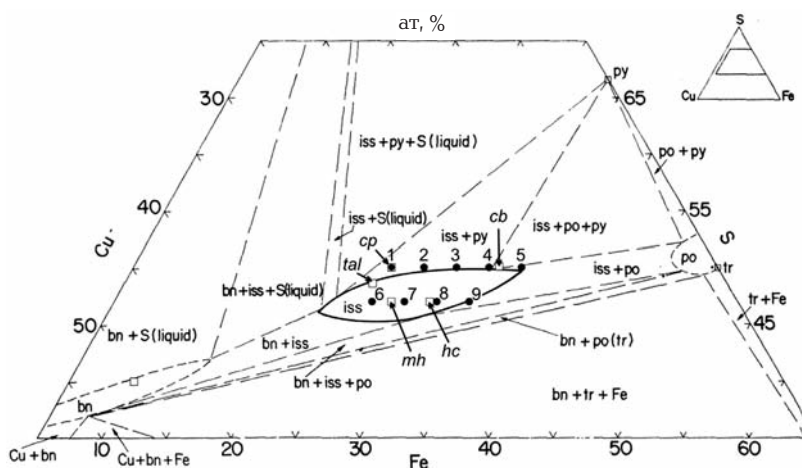


Рис. 1. Фазовые соотношения в центральной части системы Cu-Fe-S при 600°C (Cabri, 1973). Квадратами обозначены стехиометрические составы минералов: халькопирита  $\text{CuFeS}_2$  (cp), талнахита  $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$  (tal), моихукита  $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$  (mh), хейкокита  $\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$  (hc), борнита  $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$  (bn), кубанита  $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$  (cb), тролита  $\text{FeS}$  (tr) и пирита  $\text{FeS}_2$  (py); po — пирротин  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ . Черными кружками 1–9 показаны исходные составы образцов, синтезированных в данной работе.

300°С по 50° в час, охлаждение до комнатной температуры с выключенной печью. Скорость охлаждения расплава подобрана экспериментально для синтеза всех выбранных образцов системы Cu-Fe-S по одному режиму и последующей оценки поведения примесей золота и серебра в зависимости от состава синтезированных ассоциаций Cu-Fe сульфидов. Охлаждение образцов от 300°С проводилось не закаливанием, а с выключенной печью с целью получения низкотемпературных продуктов кристаллизации *iss*.

После синтеза продукты кристаллизации были изучены методами оптической микроскопии и рентгенографии. Полированные шлифы готовились из половины каждого образца (сечение по центру сверху вниз). Химический состав фаз и распределение примесей по всему объему образцов определены микрозондовым анализом на микроанализаторе «Camebax-Micro» с использованием универсальной программы PMA-96 (Лаврентьев, Усова, 1991). Анализ проводился по рентгеновским линиям: Fe  $K_{\alpha}$ , Cu  $K_{\alpha}$ , S  $K_{\alpha}$ , Ag  $L_{\alpha}$ , Au  $M_{\alpha}$ . В данном наборе наложения рентгеновских линий отсутствуют. Возможное наложение на линию Ag  $L_{\alpha}$  линии Cu  $K_{\beta}$ , в третьем порядке отражения учтено использованием встроенной в программу PMA-96 подпрограммы PLATIN20DEL. Эта подпрограмма представляет собой матрицу дельта-коэффициентов, учитывающих факторы взаимного влияния элементов. Стандартами служили CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Au и Ag. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов 40 нА, угол отбора 40°, время счета 10 сек на каждой аналитической линии, диаметр зонда 2–3 мкм. Погрешность определения всех компонентов находится в пределах 2 отн.%. Предел обнаружения элементов  $C_{\min}$  рассчитан по 2 $\delta$ -критерию при уровне значимости 99%.  $C_{\min}$  в мас. %: Cu – 0.04; Fe – 0.03; S – 0.01; Au – 0.05; Ag – 0.04. Изображения взаимоотношений синтезированных фаз в отраженных электронах сделаны на сканирующих электронных микроскопах JSM 5300 и JSM 6380 LA в ИГЕМ РАН С.Ф. Служеникиным, А.В. Моховым (Кравченко и др., 2005; Kravchenko, Nigmatulina, 2007).

## Результаты

Результаты исследования продуктов кристаллизации расплавов центральной части системы Cu-Fe-S, содержащих по 1 мас.% золота и серебра, представлены в таблице и на рисунках 2–8. При изложении результатов фазы системы Cu-Fe-S называются основны-

ми, а фазы золота и серебра – примесными. При этом для обозначения основных фаз использованы названия их минеральных аналогов. Высокопробные сплавы золота с серебром (> 75 мас.% золота) и серебро (98–99%) обозначены химическими символами Au и Ag. Другие фазы, содержащие золото и серебро, обозначены обобщенными химическими формулами, учитывающими те элементы, содержание которых не менее 5 ат. %.

Основная масса образца 1 состоит из халькопирита стехиометрического состава. По краям слитка, в основном на верхней поверхности, присутствуют борнит и пирит (рис. 2а). Примесные фазы кристаллизуются в виде мелких капель и прожилков по всей массе образца, и это затрудняет их диагностику. При микроскопическом изучении с большим увеличением видно, что они обладают разным отражением и располагаются, в основном, на границах зерен основных фаз, в порах, трещинах и на поверхности образца. Состав наиболее крупных и ярких зерен соответствует высокопробному золоту с небольшим количеством меди и железа (рис. 2б). Зерна с меньшей величиной отражения удалось проанализировать только в краевой части образца. Это сульфиды (Ag,Au,Cu)<sub>2</sub>S (рис. 2с). В халькопирите и борните установлено переменное содержание серебра (0–0.8 мас.%), как в разных зернах, так и в пределах одного зерна.

Образец 2 сложен преимущественно халькопиритом (рис. 3а). При исследовании с большим увеличением обнаружен кубанит CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в виде структуры распада с халькопиритом (рис. 3д). Так же, как и для образца 1, характерно расположение высокопробного золота между зернами халькопирита (рис. 3с). Наиболее крупные зерна примесных фаз расположены на поверхности образца и представлены сульфидом (Ag,Cu)<sub>2</sub>S и Au-Ag сплавом (рис. 3а, б). На рисунках 3с и 3д, кроме зерен золота, видны мелкие белые зерна с меньшей, чем у золота, величиной отражения. Анализы основных фаз, содержащих такие зерна, обозначены в таблице (ср + сб)\*.

В образцах 3 и 4 основные фазы представлены халькопиритом, кубанитом и пиритом (рис. 4а), а в образце 5 еще и пирротинном (рис. 5а). На поверхности этих образцов в незначительном количестве присутствует борнит (рис. 4с; 5а, d). Как и в образце 2, халькопирит и кубанит образуют структуру распада, различимую только при больших увеличениях (рис. 4б, 5с). Состав Au-Ag фаз и их взаимоотношения с Cu-Fe сульфидами та-

Экспериментальное исследование форм нахождения Au и Ag  
в процессе кристаллизации Cu-Fe сульфидного расплава

59

Таблица 1. Результаты исследования продуктов кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S, содержащих по 1 мас.% Ag и Au

№	Исх. состав: S; Cu; Fe, ат.%	Синтезированные фазы	Состав: ат.%/мас.%					Сумма мас.%	
			Ag	Au	Cu	Fe	S		
1	50; 25; 25 1	cp	0.03	0.00	25.03	24.48	50.47	99.26	
			0.06	0.00	34.48	29.64	35.08		
	(Ag,Au,Cu) <sub>2</sub> S	то же	py	0.00	0.00	0.087	33.08	66.83	100.34
			bn	0.00	0.00	0.138	46.40	53.80	100.65
			Au	0.39	0.00	49.74	7.86	42.02	100.65
			0.85	0.00	63.77	8.86	27.17	100.65	
			7.22	80.72	7.45	4.61	0.00	100.43	
			4.50	91.71	2.73	1.49	0.00	100.43	
			40.16	12.99	10.20	1.61	35.05	102.09	
			50.53	29.84	7.56	1.05	13.11	102.09	
29.45	22.74	5.81	2.41	39.58	101.97				
34.35	48.44	3.99	1.46	13.73	101.97				
2	50; 22.5; 27.5 0.82	cp	0.09	0.00	23.61	26.22	50.07	99.54	
			0.21	0.00	32.61	31.83	34.89		
	(Ag,Cu) <sub>2</sub> S	(cp + cb)*	cb	0.14	0.00	18.66	30.38	50.81	99.34
			0.33	0.00	25.99	37.26	35.76	99.34	
			Au	4.61	90.46	1.97	2.96	0.00	100.12
			2.68	95.88	0.68	0.89	0.00	100.12	
			47.71	0.00	18.24	0.67	32.78	99.89	
			66.17	0.00	16.09	0.50	14.13	99.89	
			19.83	0.00	16.96	21.20	42.01	100.26	
			37.31	0.00	18.80	20.65	23.50	100.26	
3	50; 20; 30 0.67	cp	0.24	0.00	22.64	27.21	49.92	98.90	
			0.56	0.00	32.78	31.03	34.53		
	(Cu,Ag) <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	то же	cb	0.11	0.00	16.91	32.53	50.45	98.34
			0.26	0.00	23.37	39.52	35.19	98.34	
			py	0.00	0.00	0.17	33.41	66.41	99.31
			0.00	0.00	0.27	46.26	52.78	99.31	
			bn	0.67	0.00	50.27	8.64	40.42	99.19
			1.43	0.00	62.80	9.48	25.48	99.19	
			Au	23.44	71.77	3.11	1.03	0.654	100.39
			14.98	83.77	1.17	0.34	0.124	100.39	
18.63	0.84	38.64	0.67	41.22	99.97				
33.54	2.78	40.98	0.62	22.05	99.97				
4	50; 17.5; 32.5 0.54	cp	0.17	0.00	21.07	28.53	50.23	98.92	
			0.41	0.00	29.03	34.56	34.92		
	(Ag,Au,Cu) <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	то же	cb	0.09	0.00	17.74	31.01	51.16	99.53
			0.28	0.00	25.25	38.00	35.80	99.53	
			py	0.00	0.00	0.04	33.33	66.63	99.14
			0.00	0.00	0.06	46.13	52.94	99.14	
			bn	0.23	0.00	51.90	7.54	40.33	99.00
			0.49	0.00	64.83	8.27	25.41	99.00	
			Au	17.08	78.48	2.81	0.95	0.68	99.97
			10.50	87.84	1.01	0.30	0.12	99.97	
(Ag,Au,Cu) <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	27.02	13.09	14.73	1.13	44.03	99.83			
36.72	32.58	11.81	0.78	17.94	99.83				
5	50; 15; 35 0.43	cp	0.27	0.00	19.54	29.93	50.26	99.08	
			0.63	0.00	27.02	36.37	35.06		

Таблица 1. Продолжение

		cb	0.33	0.00	17.68	31.49	50.50	
			0.77	0.00	24.54	38.40	35.35	99.06
		po	0.00	0.00	0.42	46.05	53.53	
			0.00	0.00	0.62	59.20	39.51	99.33
		py	0.00	0.00	0.12	33.21	66.67	
			0.00	0.00	0.19	46.14	53.17	99.50
		bn	0.44	0.00	52.53	7.14	39.88	
			0.92	0.00	65.54	7.84	25.10	99.40
		Au	6.23	84.55	3.88	4.43	0.92	
			3.72	92.31	1.37	1.37	0.16	98.93
		(Ag,Au,Cu) <sub>2</sub> S	30.72	13.65	16.17	1.60	37.87	
			40.64	32.97	12.60	1.09	14.89	102.19
6	47; 28; 25	cp	0.00	0.00	25.43	24.71	49.86	
	1.12		0.00	0.00	34.86	29.76	34.48	99.10
		tal	0.00	0.00	27.04	24.12	48.84	
			0.00	0.00	36.68	28.75	33.42	98.85
		bn	0.06	0.00	48.76	11.26	39.92	
			0.12	0.00	62.35	12.66	25.76	100.89
		Au	10.44	82.18	3.79	2.63	0.96	
			6.31	90.74	1.35	0.82	0.18	99.40
		(bn + cp)*	10.33	0.00	34.87	16.65	38.15	
			20.19	0.00	40.13	16.84	22.15	99.31
		(cp + tal)*	13.77	0.00	24.74	21.16	40.13	
			26.24	0.00	28.29	21.77	23.27	99.58
7	47; 25.5; 27.5	hk	0.00	0.00	24.08	28.17	47.76	
	0.93		0.00	0.00	32.81	33.74	32.84	99.39
		bn	0.00	0.00	52.81	9.14	48.05	
			0.00	0.00	67.32	10.24	24.47	102.03
		Au	25.36	66.48	7.39	0.17	0.60	
			16.75	80.15	2.87	0.06	0.12	99.95
		Ag	97.86	0.00	1.44	0.56	0.14	
			97.90	0.00	0.84	0.29	0.04	99.07
8	47; 23; 30	hk	0.00	0.00	23.29	29.19	47.52	
	0.77		0.00	0.00	31.73	34.96	32.68	99.36
		bn	0.00	0.00	49.20	10.85	39.95	
			0.00	0.00	62.87	12.18	25.75	100.80
		Au	19.82	68.39	10.02	1.27	0.49	
			13.12	82.36	3.90	0.44	0.10	99.92
		Ag	98.32	0.00	0.89	0.57	0.22	
			99.52	0.00	0.53	0.30	0.07	100.42
9	47; 20.5; 32.5	hk	0.00	0.00	22.56	30.12	47.32	
	0.63		0.00	0.00	30.75	36.09	32.55	99.39
		bn	0.00	0.00	49.20	10.85	39.95	
			0.00	0.00	62.87	12.18	22.75	100.80
		po	0.00	0.00	1.65	47.85	50.49	
			0.00	0.00	2.37	60.46	36.62	99.46
		Au	20.34	66.92	11.57	1.00	0.17	
			13.54	81.28	4.54	0.35	0.03	99.74
		Ag	98.01	0.00	1.01	0.69	0.29	
			99.10	0.00	0.60	0.36	0.09	100.15

Примечание: cp – халькопирит  $CuFeS_2$ , py – пирит  $FeS_2$ , bn – борнит  $Cu_3FeS_4$ , cb – кубанит  $CuFe_2S_3$ , tal – таллахит  $Cu_9Fe_8S_{16}$ , hc – хейкокит  $Cu_4Fe_5S_8$ , po – пирротин  $Fe_{1-x}S$ , \* – Cu-Fe сульфиды с тонкодисперсной вкрапленностью Ag-содержащих фаз.

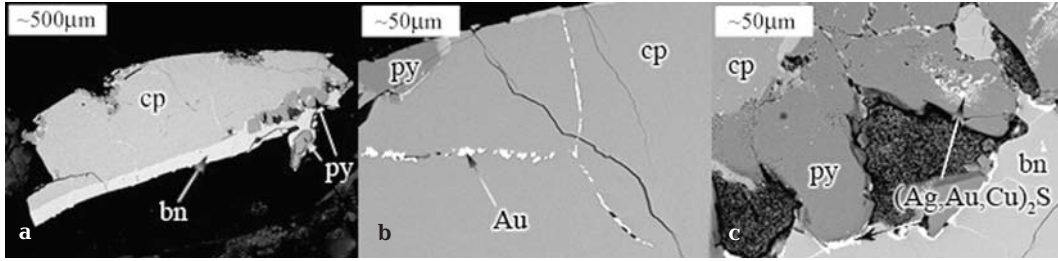


Рис. 2. Образец 1: а – общий вид образца с халькопиритом (cp), борнитом (bn) и пиритом (py); б – Au между зернами халькопирита; с – Ag-Au-Cu сульфиды в пирите и между зернами пирита и борнита.

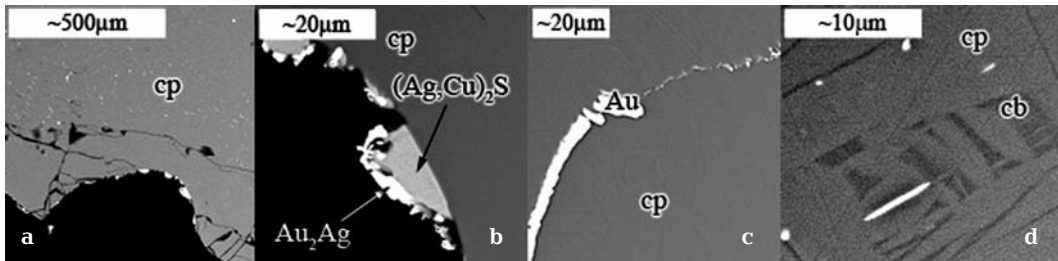


Рис. 3. Образец 2. Au-Ag фазы (белые) в ассоциации с халькопиритом (cp) и кубанитом (cb): а, б – основная масса: халькопирит, на поверхности образца сульфиды  $(Ag,Cu)_2S$  и Au-Ag сплавы; с – высокопробное золото между зернами халькопирита; d – халькопирит-кубанитовая матрица.

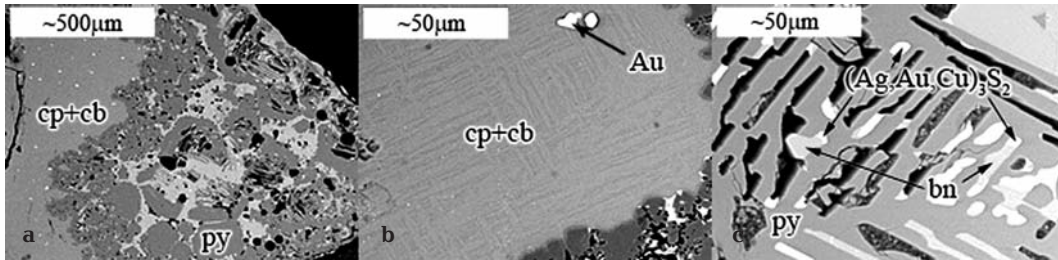


Рис. 4. Образец 4: а – Au-Ag фазы (белые) в ассоциации с халькопиритом (cp), кубанитом (cb), пиритом (py) и борнитом (bn); б – Au в халькопирит-кубанитовой матрице; с – Ag-Au-Cu сульфиды с пиритом и борнитом вблизи поверхности образца.

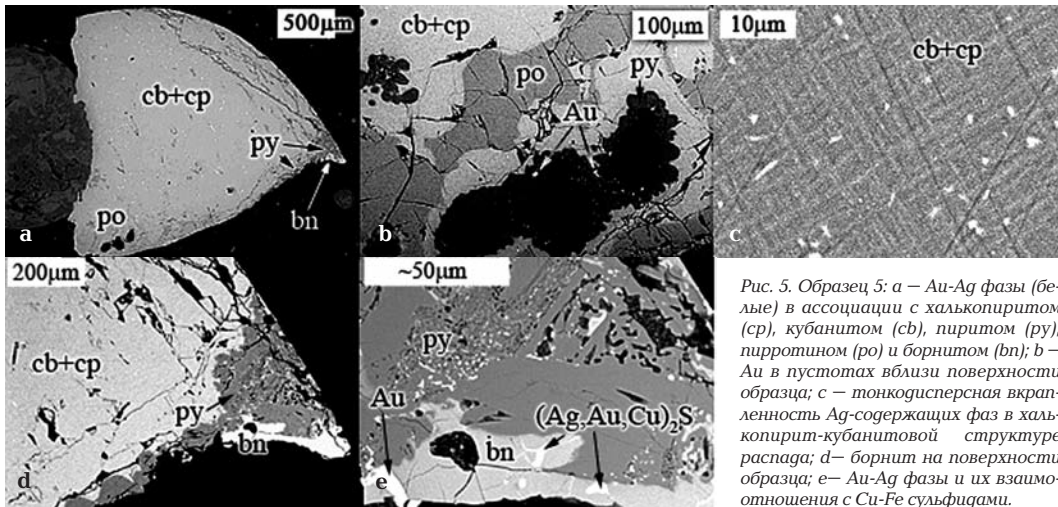


Рис. 5. Образец 5: а – Au-Ag фазы (белые) в ассоциации с халькопиритом (cp), кубанитом (cb), пиритом (py), пирротинном (po) и борнитом (bn); б – Au в пустотах вблизи поверхности образца; с – тонкодисперсная вкрапленность Ag-содержащих фаз в халькопирит-кубанитовой структуре расплава; d – борнит на поверхности образца; e – Au-Ag фазы и их взаимоотношения с Cu-Fe сульфидными.

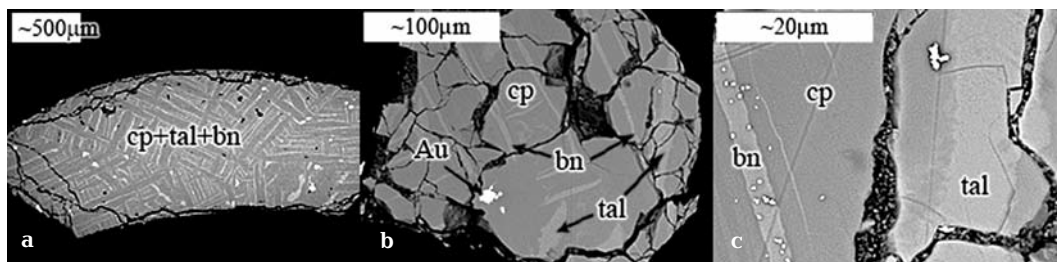


Рис. 6. Образец 6: а – Au-Ag фазы (белые) в ассоциации с халькопиритом (cp), талнахитом (tal) и борнитом (bn); б – Au вблизи поверхности образца; с – тонкодисперсная вкрапленность Ag-содержащих фаз в халькопирите и талнахите.

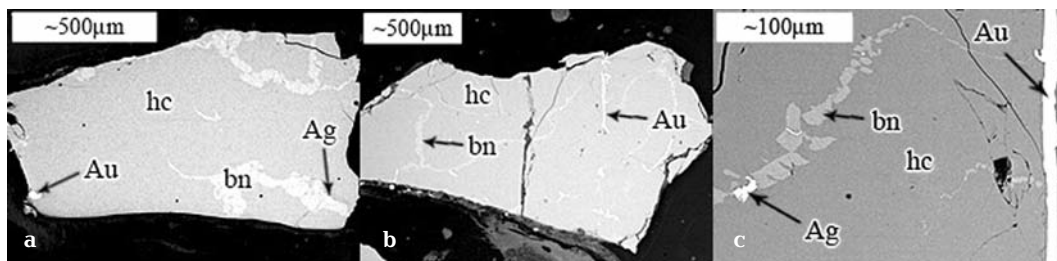


Рис. 7. Au и Ag (белые) в ассоциации с хейкоцитом (hc), и борнитом (bn): а – образец 7; б,с – образец 8.

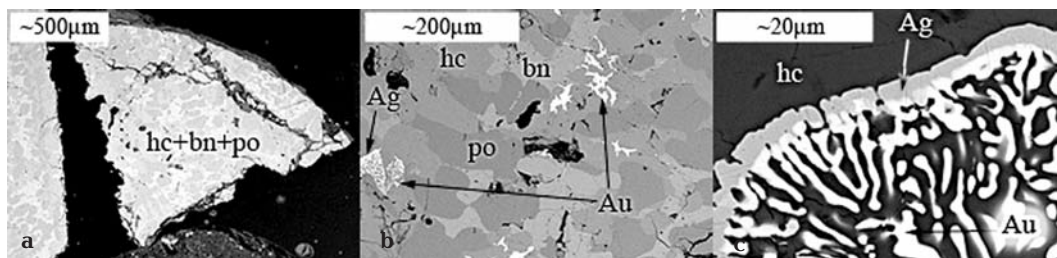


Рис. 8. Образец 9: а – Au и Ag (белые) в ассоциации с хейкоцитом (hc), борнитом (bn) и пирротинном (po); б – Au и Ag между зернами пирротина, хейкоцита и борнита; с – зональное Au-Ag выделение.

кие же, как и в описанном выше образце 1 (рис. 4b, c; 5b, d, e).

В образце 6 три фазы кристаллизуются в виде структуры распада. По составу это халькопирит, талнахит и борнит (рис. 6a). На рисунке 6b показано зерно Au-Ag сплава, анализ которого приведен в таблице. Других фаз, содержащих золото и серебро, при увеличениях обычного микрозондового анализа не обнаружено, хотя их наличие фиксируется с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 6c). Так же как и для образцов, описанных выше, максимальная концентрация примесей установлена на границах зерен основных фаз (табл., bn + cp\*, cp + tal\*).

Образцы 7 и 8 состоят из борнита, фазы, близкой по составу к хейкокиту, и высокопробных Au и Ag (рис. 7). В образце 9 вместе с борнитом и хейкоцитом присутствует пирротин (рис. 8a). В отличие от образцов, опи-

санных выше, Au-Ag сплавы образцов 7–9 содержат больше серебра, и совместно с ними кристаллизуется серебро, а не сульфиды серебра и золота (рис. 7, 8). Некоторые Au-Ag выделения отличаются зональным строением (рис. 8b, c). Как и в образцах 1–6, примесные фазы располагаются, в основном, на границах зерен основных фаз и на поверхности образцов.

Таким образом, синтезированы устойчивые при комнатной температуре ассоциации Cu-Fe сульфидов, соответствующие исходным составам расплавов, показанным на рисунке 1: обр. 1 – халькопирит + борнит + пирит; обр. 2–4 – халькопирит + кубанит + пирит; обр. 5 – халькопирит + кубанит + пирит + пирротин; обр. 6 – халькопирит + талнахит + борнит; обр. 7, 8 – хейкоцит + борнит; обр. 9 – хейкоцит + борнит + пирротин. Полученные результаты согласуются с экспериментальными исследовани-

ями Кабри (Cabrí, 1973). При комнатной температуре вместо iss (рис. 1) синтезированы халькопирит или халькопирит с кубанитом по сечению 50 ат.% S и талнахит или хейкокит — по сечению 47 ат.% S.

Во всех синтезированных образцах установлены собственные фазы золота и серебра. Из расплавов, содержащих 47 ат.% S, Cu/Fe = 0.93–0.63 (образцы 7–9) кристаллизуются высокопробное золото (80–82 мас.%) и серебро (98–99 мас.%). Из расплавов, содержащих 50 ат.% S, Cu/Fe = 1–0.43 и 47 ат.% S, Cu/Fe = 1.12 (образцы 1–6) кристаллизуются высокопробное (84–96 мас.%) золото и Ag-Au сульфиды типа  $Me_2S$  или  $Me_3S_2$ , где Me: Ag — до 48 ат.%, Au — до 23 ат.%, Cu — до 18 ат.% и Fe — до 2 ат.%. Выделения Ag-Au сульфидов очень мелкие, это не позволяет определить точно их состав. В основных фазах образцов 1–6, микронзондовым анализом установлено переменное содержание (0–0.8 мас.%) серебра. При исследовании этих фаз с большими увеличениями под электронным микроскопом наблюдается тонкодисперсная вкрапленность Ag-содержащих фаз, не видимая при обычном микронзондовом анализе. Химический состав основных фаз с вкрапленниками примесных фаз соответствует составам смесей халькопирита с кубанитом, борнитом и талнахитом, содержащим до 37 мас.% серебра (табл. 1  $cr + cb^*$ ,  $cr + bn^*$ ,  $cr + tal^*$ ).

Для всех Au-Ag фаз характерна кристаллизация в виде мелких зерен по всей массе образцов. При этом, как отмечали выше, наблюдается их преимущественное расположение на границах зерен Cu-Fe сульфидов, в порах и на (или близко от) поверхности образцов.

### Обсуждение результатов

По составу синтезированные образцы можно разделить на две группы. Халькопиритовая группа (образцы 1–6) — высокопробное (84–96 мас.%) золото, и Ag-Au сульфиды в ассоциациях тетрагонального халькопирита с кубанитом, талнахитом, пиритом, борнитом и пирротиним. Хейкокитовая группа (образцы 7–9) — высокопробное золото (80–82 мас.%) и серебро (98–99 мас.%) в ассоциациях хейкокита с борнитом и пирротиним. В обеих выделенных группах установлено высокопробное золото и продукты кристаллизации iss. Однако в ассоциациях с халькопиритом совместно с золотом кристаллизуются Ag-Au сульфиды, а в ассоциациях с хейкокитом, который обед-

нен серой по сравнению с тетрагональным халькопиритом  $CuFeS_2$  — серебро. Из этого следует, что кристаллизация примесей зависит от состава iss, и проходила в две стадии. Первая стадия — кристаллизация высокопробного золота, и серебра. Вторая стадия — кристаллизация Ag-Au сульфидов в образцах халькопиритовой группы за счет золота и серебра, закристаллизовавшихся на первой стадии.

Первая стадия характерна для всех образцов. Золото и серебро являются более тугоплавкими фазами, по сравнению с iss, их сплавы кристаллизуются при 1060–960°C. Последующий процесс кристаллизации iss (900–850°C, Yund and Kullerud, 1966) сопровождается накоплением основной массы закристаллизовавшихся примесей в остаточном расплаве. Об этом свидетельствует расположение Au-Ag фаз на границах зерен халькопирита и хейкокита, в порах и на поверхности образцов совместно с пиритом и борнитом, которые образуются после кристаллизации iss при 738°C и 568°C (Yund and Kullerud, 1966).

Образцы халькопиритовой группы отличаются избыточным содержанием серы, по сравнению с составом iss. После кристаллизации iss для них характерны фазовые ассоциации  $iss + S$  и  $iss + py + S$ , которые при 600°C сохраняются в обогащенной медью области системы Cu-Fe-S (рис. 1). При 568°C ассоциация  $iss + S$  в образце б сменяется ассоциацией  $iss + bn$ , а ассоциация  $iss + py + S$  в образце 1 — ассоциацией  $iss + py + bn$ . Это позволяет сделать вывод, что Ag-Au сульфиды образуются в результате реакции золота и серебра с газообразной серой после кристаллизации iss, но до кристаллизации борнита. Сделанный вывод подтверждается составами и фазовыми соотношениями синтезированных образцов. В образцах, содержащих халькопирит, нет свободного серебра, но установлена тонкодисперсная вкрапленность Ag-содержащих фаз, которой нет в образцах с хейкокитом. Кроме того, зерна Ag-Au сульфидов расположены рядом с зернами золота, более высокопробного (до 96 мас.%), чем в образцах с хейкокитом (до 82 мас.%). Из этого следует, что при образовании Ag-Au сульфидов происходит перераспределение золота и серебра между закристаллизовавшимся на первой стадии высокопробным Au-Ag сплавом и кристаллизующимся Ag-Au сульфидом ( $сплав_1 + S_{газ} \rightarrow сплав_2 + сульфид$ ), а свободное серебро образует сульфиды по всей массе iss в виде тонкодисперсной вкрапленности, не видимой при микронзондовом анализе. Таким



образом, образование Ag-Au сульфидов происходит при температурах выше  $600^{\circ}\text{C}$  и обусловлено присутствием свободной серы после кристаллизации высокотемпературного кубического (fcc) халькопиритового твердого раствора. Это согласуется с экспериментальными исследованиями системы Ag-Au-S, в которой твердые растворы сульфидов (Ag,Au) $\text{S}_2$  плавятся при температурах  $838 - 680^{\circ}\text{C}$  (Barton, 1980).

Кристаллизация сульфидов серебра в образцах халькопиритовой группы не исключает возможность изоморфного вхождения серебра в *iss* и борнит. Однако, серебро не установлено в хейкоките и находящемся с ним в ассоциации борните. Это позволяет сделать вывод, что серебро, установленное в составе Cu-Fe сульфидов халькопиритовой группы, находится в форме сульфида и не входит изоморфно ни в *iss*, ни в борнит.

Изменение фазового состава образцов при температурах ниже  $600^{\circ}\text{C}$  (кристаллизация борнита, пирротина, распад *iss*) не влияет на формы нахождения золота и серебра в изученных продуктах кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S. Об этом свидетельствуют одинаковые формы нахождения примесей и характер фазовых взаимоотношений в пределах составов выделенных хейкокитовой и халькопиритовой групп образцов.

Хотя содержание золота и серебра в синтезированных образцах значительно выше их валовых концентраций в природных минералах, видимые минимальные размеры зерен синтезированных в работе Au-Ag фаз, часто определяемые пределом разрешения микроскопа, согласуются с результатами изучения золота и серебра в природных минеральных ассоциациях. Наиболее устойчивыми и часто встречающимися в природе, являются Au-Ag твердые растворы с содержанием до 20 мас.% Ag (Юшко-Захарова и др., 1986). Согласно полученным результатам, Au-Ag твердые растворы такого состава кристаллизуются во всех синтезированных образцах до стадии кристаллизации Ag-Au сульфидов. В магматических месторождениях Норильского района (Служеники, Мохов, 2002) основная доля валовых концентраций золота и серебра падает на их собственные минералы. Наибольшим развитием пользуются твердые растворы золота и серебра: от высокопробного золота (100%) и до практически лишнего примесей самородного серебра. При этом самородное серебро характерно, в основном, для талнахитовых и моихукитовых руд, а халькопирит-пиритовые и халькопирит-бор-

нитовые руды содержат, кроме Au-Ag твердых растворов, Ag-Au сульфиды. Нередко Au-Ag сплавы имеют зональное (увеличение содержания серебра по направлению к краям зерен) и пятнистое строение (изменение состава на 10 – 30 мас.%). Как и в синтезированных Cu-Fe сульфидах халькопиритовой группы, в халькопирите пентландит-халькопиритовых руд Талнахского месторождения при больших увеличениях под электронным микроскопом наблюдаются прожилковидные и неправильной формы обособления, в которых концентрации серебра достигают 30 мас.% и более.

Полученные в данной работе экспериментальные результаты имеют значение для оценки форм нахождения золота и серебра в первичных магматических ассоциациях Cu-Fe сульфидов. Однако, для интерпретации концентрации примесей золота и серебра в исходном сульфидном расплаве, формирующем сульфидные руды норильского типа, их межфазового распределения в процессе кристаллизации расплава и перераспределения, связанного с постагматическими процессами, необходимо исследование устойчивости синтезированных Au-Ag фаз и особенностей их химического состава в различных минеральных ассоциациях.

## Выводы

1. Установлены формы нахождения примесей (по 1 мас.%) золота и серебра в продуктах кристаллизации расплавов системы Cu-Fe-S в зависимости от состава ассоциаций Cu-Fe сульфидов. Высокопробное золото (80 – 82 мас.%) и серебро (98 – 99 мас.%) кристаллизуются в ассоциациях кубического (pc) твердого раствора хейкокитового состава  $\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$  с борнитом  $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$  и пирротинном  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ . В ассоциациях тетрагонального халькопиритового твердого раствора  $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$  с кубанитом  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ , талнахитом  $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ , пиритом  $\text{FeS}_2$ , борнитом и пирротинном кристаллизуются высокопробное золото (84 – 96 мас.%) и Ag-Au-сульфиды типа  $\text{Me}_2\text{S}$  или  $\text{Me}_3\text{S}_2$ , где Me: Ag – до 48 ат.%, Au – до 23 ат.%, Cu – до 18 ат.% и Fe – до 2 ат.%.

2. Образование Ag-Au-сульфидов происходит при температурах выше  $600^{\circ}\text{C}$  и обусловлено присутствием свободной серы после кристаллизации высокотемпературного кубического (fcc) халькопиритового твердого раствора.

3. Взаимоотношения фаз в продуктах кристаллизации Cu-Fe-S расплава, содержащего

примеси золота и серебра (1 мас.%), определяются накоплением Au-Ag фаз в остаточном расплаве в процессе кристаллизации кубического (fcc) халькопиритового твердого раствора и тонкодисперсным рассеиванием серебра при образовании Ag-содержащих сульфидов.

Авторы благодарны С.Ф. Служеникину, А.В. Мохову за полученные ими изображения взаимоотношений синтезированных фаз в отраженных электронах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 08-05-233.

### Литература

- Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов // М.: Наука. **1981**. 575 стр.
- Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д. и др. Сульфидные медно-никелевые руды норильских месторождений // М.: Наука. **1981**. 234 стр.
- Кравченко Т.А., Павлюченко В.С., Служеникин С.Ф., Мохов А.В. Поведение золота и серебра при кристаллизации из расплава фазовых ассоциаций системы Cu-Fe-S с халькопиритом и пирротинном // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии. Сыктывкар. **2005**. С. 57–59.
- Лаврентьев Ю.Г., Усова А.В. Программный комплекс РМА-89 для количественного рентгеноспектрального микроанализа на микрозонде Camebax Микро // Журн. Аналит. Химии. **1991**. Т. 46. Вып. 1. С. 67–75.
- Служеникин С.Ф., Мохов А.В. Золото и серебро в месторождениях Норильского района // Материалы Всероссийского Симпозиума «Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов» // М. **2002**. С. 326–330.
- Юшко-Захарова О.Е., Иванов В.В., Соболева Л.Н. и др. Минералы благородных металлов. Справочник. М.: Недра. **1986**. 272 с.
- Cabri L.J. New Data on Phase Relations in the Cu-Fe-S System // Econ. Geol. **1973**. V. 68. P. 443–454.
- Barton M.D. The Ag-Au-S System // Econ. Geol. **1980**. V. 75. P. 303–316.
- Kravchenko T.A., Nigmatulina E.N. Experimental study of fine-dispersed Au and Ag formation in the crystallization products of Cu-Fe sulfide melt // Inform. Bul. of annual seminar of experimental mineralogy, petrology and geochemistry. **2007**. <http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h.dgg/gms/1-2007/informbul-1-2007>
- Merwin H.E., Lombard R.H. The System Cu-Fe-S // Econ. Geol. **1937**. V. 32. P. 203–204.
- Sugaki A., Shima H., Kitakaze A., and Harada H. Isothermal Phase Relations in the System Cu-Fe-S Under Hydrothermal Conditions at 350°C and 300°C // Econ. Geol. **1975**. V. 70. P. 806–823.
- Tsujmura T., Kitakaze A. New phase relations in the Cu-Fe-S system at 800°C; constraint of fractional crystallization of sulfide liquid // N. Jb. Miner. Mh. **2004**. 10. P. 433–444.
- Yund R. A., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system // Jour. Petrology. **1966**. V. 7. P. 454–488.