

УДК 549.283

РАСПАД ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ОБЛАСТИ Au–Au₃Cu И УТОЧНЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ Au–Ag–Cu

© 2024 г. С. А. Онищенко*, К. Г. Пархачева, Ю. В. Глухов,
С. К. Кузнецов, Н. Ю. Никулова, Е. М. Тропников

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН,
ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия
*e-mail: mine222@ya.ru

Поступила в редакцию 30.05.2024 г.

После доработки 31.07.2024 г.

Принята к публикации 05.08.2024 г.

Проведено изучение фазового состава самородного золота в недостаточно изученной части системы Au–Ag–Cu в диапазоне между чистым золотом и Au₃Cu. В этой области установлен разрыв смесимости Au–Ag–Cu твердого раствора, при распаде которого образуются фазы Au–Ag–Cu и Au₃Cu. Эти результаты с учетом ранее полученных и литературных данных позволили построить полную фазовую диаграмму системы Au–Ag–Cu в богатой золотом области для низкой (около 100 °C) температуры. На диаграмме выделяются поле гомогенного Au–Ag–Cu твердого раствора, двухфазные поля (Au₃Cu и Au–Ag–Cu-твердый раствор) и (AuCu и Au–Ag–Cu-твердый раствор), разделяющиеся трехфазным полем (Au₃Cu, AuCu и Au–Ag–Cu-твердый раствор).

Ключевые слова: самородное золото, структуры распада твердых растворов, фаза Au₃Cu, фаза AuCu, фазовая диаграмма Au–Ag–Cu

DOI: 10.31857/S0016752524110048, **EDN:** IELZBA

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное изучение сплавов золота, серебра и меди показало, что в бинарных системах поведение этих компонентов существенно различается. В системе Au–Ag ниже солидуса существует непрерывный ряд твердых растворов. Система Ag–Cu характеризуется эвтектическими соотношениями между компонентами с ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии. В системе Au–Cu при охлаждении сплавов было обнаружено образование фаз AuCu₃ и AuCu (Курнаков и др., 1915). Впоследствии было установлено, что в результате упорядочения твердого раствора образуются три фазы AuCu₃, AuCu и Au₃Cu (при температуре ниже 390 °C, 410 °C и 240 °C соответственно), каждое с довольно широкими полями состава (Okamoto et al., 1987). В трехкомпонентной системе Au–Ag–Cu тройных соединений в сплавах не образуется, важную роль в ней имеют соотношения фаз, характерные для системы Au–Cu. Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации в качестве самостоятельных минеральных видов утверждены кубический аурикуприд AuCu₃ и тетрагональный тетрааурикуприд AuCu. Минеральная фаза Au₃Cu, распространенная в рудах, содержащих медистое золото, названия не имеет.

Фазовая диаграмма системы Au–Cu для температур ниже 200 °C не может быть получена

экспериментальным путем в связи с крайне низкой скоростью твердофазовых превращений (Федоров, Волков, 2016). В то же время, изучение структур распада твердых растворов в природном самородном золоте, образующихся в течение длительного времени, позволяет построить фазовую диаграмму Au–Ag–Cu для низких температур (Knight, Leitch, 2001).

Некоторые закономерности распада Au–Ag–Cu-твердых растворов приводятся в ряде публикаций (Мурзин, Малюгин, 1983; Мурзин, Суставов, 1989; Спиридонов, Плетнев, 2002; Murzin et al., 2018). Фазовая диаграмма Au–Ag–Cu для низкой температуры, основанная на изучении самородного золота канадских месторождений, была предложена в работе (Knight, Leitch, 2001). На диаграмме выделена область трехфазного строения самородного золота и намечена граница между областями гомогенного и двухфазного его строения. При этом авторы (Knight, Leitch, 2001) указывают на недостаточность данных для определения фазовых соотношений в интервале между составами Au и Au₂Cu, включая Au₃Cu, и отмечают, что вопрос о наличии непрерывного твердого раствора в этом диапазоне или существовании разрыва смесимости остался нерешенным.

Изучение самородного золота Au–Pd месторождения Чудное (Приполярный Урал) позволило предложить фазовую диаграмму в богатой золотом

области системы Au–Ag–Cu для температуры около 100 °С (Онищенко, Кузнецов, 2022; Онищенко, Кузнецов, 2023), в которой, в частности, надежно определено положение фазы Au₃Cu. Золото, приуроченное, главным образом, к прожилкам Ст-содержащего мусковита (фуксита) в метатерриолитах, характеризуется различными количественными соотношениями между Au, Cu и Ag в исходном твердом растворе и наличием хорошо образованных структур его распада. В самородном золоте месторождения Чудное отсутствуют составы в диапазоне между чистым золотом и Au₃Cu, поэтому граница между полями гомогенного и двухфазного строения для этой части диаграммы осталась не определенной. В связи с этим нами проведены дополнительные исследования и использованы результаты изучения самородного золота ряда других российских и зарубежных месторождений.

Целью исследований являлось установление фазовых соотношений в области Au–Au₃Cu с определением состава исходных твердых растворов и образовавшихся равновесных фаз. Объектом изучения являлось самородное золото из проявлений Полярного и Приполярного Урала, а также Тимана. Кроме того, ставилась задача уточнения фазовой диаграммы системы Au–Ag–Cu, как на основании полученных результатов, так и привлекая литературные данные.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалом для исследований являлось самородное золото из нижнепалеозойских терригенных пород на р. Малая Кара (Полярный Урал), рудопроявления Нестеровское на Приполярном Урале, из аллювиальных отложений Кыввожского и Пуйвинского районов (Приполярный Урал и Тиман соответственно). Кластогенное золото в терригенных породах на р. Малая Кара, обнаруженное в результате целенаправленных поисков золота в основании ордовикских отложений (Озеров и др., 2011), характеризуется разнообразным составом, при этом преобладают частицы со значительным содержанием меди (Никулова и др., 2014а; Никулова и др., 2014б). На проявлении Нестеровское богатые руды золота приурочены к пятнам и полосам осветления или фукситизации в метатерригенных породах алькесвожской толщи (верхний кембрий–нижний ордовик), размещение которых контролируется плоскостями срывов, сланцеватостью, шарнирами мелких складок волочения (Ефанова, Юдович, 2002).

Лабораторные исследования проведены на базе ЦКП «Геонаука» Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Самородное золото рудопроявления Нестеровское изучалось в полированных шлифах руд, частицы золота из прочих местонахождений монтировались в эпоксидной смоле, после чего

изготавливались полированные препараты. Особое внимание было уделено подготовке высококачественной полированной поверхности для микроскопических исследований. В отраженном свете самородное золото изучалось на оптическом микроскопе Nikon Eclipse LV 100 ND. Исследование строения и состава золота проводилось на электронном микроскопе Tescan Vega 3 LMN с энергодисперсионным спектрометром X-Max 50 Oxford Instruments (операторы Е. М. Тропников и А. С. Шуйский). Напряжение 20 кВ, характеристические линии: Au *Mα*, Ag *Lα*, Cu *Kα*, эталоны – чистые металлы. Время набора спектров составляло 60–80 сек (600 тыс. импульсов). Погрешность определения Au не превышала 1 отн. %, Ag и Cu – 2–3 отн. % при содержании около 10 мас. % и 6–8 отн. % при содержании 1–2 мас. %. Порог обнаружения Cu 0.3 мас. %, Ag 0.4 мас. %. Золото из аллювиальных отложений Пуйвинского района изучалось на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 с энергодисперсионным спектрометром Pentafet Link Oxford (оператор В. Н. Филиппов).

Частицы золота проверялись на фазовую неоднородность в отраженном свете и отраженных электронах в режиме повышенной контрастности, иногда (золото Пуйвинского района) проверка производилась анализом частиц золота в нескольких точках. Исходный состав самородного золота со структурой распада Au–Ag–Cu-твердого раствора определялся путем анализа по площади участков размером от 10 × 10 до 40 × 40 мкм² с однородным распределением продуктов распада. Состав частиц гомогенного строения и гомогенных продуктов распада определялся в точках с диаметром зонда около 1 мкм.

Помимо собственных результатов для построения фазовой диаграммы использованы все доступные литературные данные по составам исходных Au–Ag–Cu-твердых растворов и (чаще) по составам равновесных фаз в структурах их распада.

Следует отметить, что на фазовой диаграмме линия, разделяющая поля моно- и гетерогенного (двух-трехфазного) строения, может быть определена по площади распространения точек состава исходных твердых растворов или по составу Au–Ag-фазы в продуктах распада твердых растворов, а линия раздела полей двухфазного и трехфазного строения надежно определяется только по составу исходных твердых растворов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В рудах проявления Нестеровское самородное золото весьма высокопробное (рис. 1). Содержание Au составляет 97.3–99.8 мас. %, примеси представлены медью (Cu до 1.4 мас. % или до 4.1 ат. %) и серебром (до 0.6 мас. % Ag). Все частицы золота имеют гомогенное строение.

Самородное золото в терригенных породах нижнего палеозоя на р. Малая Кара характеризуется разнообразным составом и строением. Золото с небольшим содержанием меди имеет гомогенное строение, в золоте со значительным ее содержанием проявлены структуры распада твердых растворов. Кроме того, в частицах золота отмечаются процессы перекристаллизации, обрастания и замещения, отражающие сложную историю их образования. Золото гомогенного строения содержит 2.4–9.6 мас. % Ag и 0.3–0.9 мас. % Cu.

Самородное золото из аллювиальных отложений Пуйвинского района содержит примеси серебра и меди (Кузнецов и др., 2022). Золото имеет гомогенное строение, изменения состава заключены в следующих пределах: Au – 73.2–97.9 мас. %, Cu – 0–2.7 мас. % (0–8.0 ат. %), Ag – 0–25.4 мас. % (рис. 1).

Самородное золото из аллювия Кыввожского района серебросодержащее с гомогенным, реже неоднородным блочным строением (Глухов и др., 2018), содержание Cu не превышает 2.8 мас. %. Кроме того, встречаются единичные частицы медистого золота, одна из них сложена гомогенной фазой Au_3Cu , содержащей 10.7 мас. % Cu, еще в двух наблюдаются структуры распада твердых растворов.

Наибольший интерес для целей исследования представляют частицы самородного золота из терригенных пород на р. Малая Кара и Кыввожского района на Тимане с содержаниями Cu 5.5–7.0 мас. % (15.2–18.4 ат. %) и Ag 1.3–3.2 мас. % (2.1–5.1 ат. %). Фигуративные точки составов этих частиц золота находятся в интервале между Au и Au_3Cu . Для них характерно линзовидно- или пластинчато-решетчатое строение, образованное системой тонких пластинок медистого золота в Au–Ag–Cu-матрице (рис. 2). Толщина пластинок 1–3 мкм, длина 10–25 мкм, при сближении с пластинками другой ориентировки происходит их выклинивание. Такое строение самородного золота вызвано распадом первичного Au–Ag–Cu-твердого раствора на две фазы: фазу Au_3Cu , составляющую пластинки, и Au–Ag–Cu-твердый раствор, образующий матрицу (табл. 1). Состав пластинок Au_3Cu из терригенных пород на р. Малая Кара (мас. %): Au – 90.0, Cu – 9.3, Ag – 0.8 ($n = 5$), формула $\text{Au}_{2.99}\text{Cu}_{0.96}\text{Ag}_{0.05}$. Состав матрицы (мас. %): Au – 92.1, Ag – 4.1, Cu – 4.0 ($n = 5$), формула $\text{Au}_{0.82}\text{Cu}_{0.11}\text{Ag}_{0.07}$. Состав пластинок Au_3Cu в частице золота из Кыввожского района на Тимане (мас. %): Au – 91.3, Cu – 8.9, Ag – 0.5, формула $\text{Au}_{3.05}\text{Cu}_{0.92}\text{Ag}_{0.03}$, состав матрицы (мас. %): Au – 93.7, Ag – 2.6, Cu – 3.3, формула $\text{Au}_{0.86}\text{Cu}_{0.09}\text{Ag}_{0.05}$.

Свидетельством распада твердого раствора является ланцетовидная форма пластинок медистого золота, ориентированных закономерным образом в матрице. Выклинивание пластинок различной ориентировки при взаимном сближении вызвано

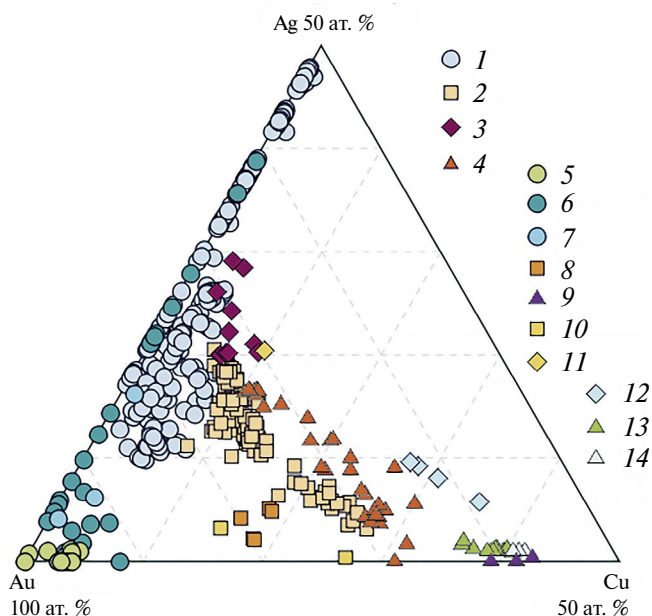


Рис. 1. Химический состав (исходный Au–Ag–Cu-твердый раствор) и фазовый состав самородного золота ($n = 528$).

1–4 – месторождение Чудное (Онищенко, Кузнецов, 2023): 1 – одна фаза (Au–Ag–Cu), 2 – две фазы ($\text{Au}_3\text{Cu} + \text{Au–Ag–Cu}$), 3 – две фазы ($\text{AuCu} + \text{Au–Ag–Cu}$), 4 – три фазы ($\text{Au}_3\text{Cu} + \text{AuCu} + \text{Au–Ag–Cu}$); 5 – рудопоявление Нестеровское – одна фаза (Au–Ag–Cu); 6 – аллювиальные отложения Пуйвинского района – одна фаза (Au–Ag–Cu); 7–9 – терригенные породы нижнего палеозоя на р. Малая Кара: 7 – одна фаза (Au–Ag–Cu), 8 – две фазы ($\text{Au}_3\text{Cu} + \text{Au–Ag–Cu}$), 9 – две фазы ($\text{Au}_3\text{Cu} + \text{AuCu}$); 10, 11 – аллювиальные отложения Кыввожского района: 10 – две фазы ($\text{Au}_3\text{Cu} + \text{Au–Ag–Cu}$) и одна фаза (Au_3Cu), 11 – две фазы ($\text{AuCu} + \text{Au–Ag–Cu}$); 12–14 – месторождение Золотая Гора: 12 – две фазы ($\text{Au}_3\text{Cu} + \text{Au–Ag–Cu}$) (Спиридонов, Плетнев, 2002), 13, 14 – две или три фазы (подробнее в тексте), 13 – Спиридонов, Плетнев, 2002, 14 – Murzin et al., 2018.

их формированием в закрытой системе путем диффузионного перераспределения элементов. Интерпретация решетчатых сростаний как продуктов распада твердого раствора основана также на изменении их фазового состава в зависимости от общего состава частиц золота (рис. 1) и взаимосвязанного изменения состава равновесных фаз.

В структурах распада Au–Ag–Cu-твердого раствора состав фазы Au–Ag–Cu изменяется в большом диапазоне (рис. 3). При двухфазном равновесии $\text{Au}_3\text{Cu} + \text{Au–Ag–Cu}$ в целом проявлено сопряженное изменение состава равновесных фаз (рис. 3а), причем фаза Au–Ag–Cu обычно содержит не более 20 ат. % Ag. При двухфазном равновесии $\text{AuCu} + \text{Au–Ag–Cu}$ последняя фаза преимущественно содержит более 20 ат. % Ag (рис. 3в). При трехфазном равновесии состав фаз изменяется в небольших пределах, фаза Au–Ag–Cu содержит около 20 ат. %

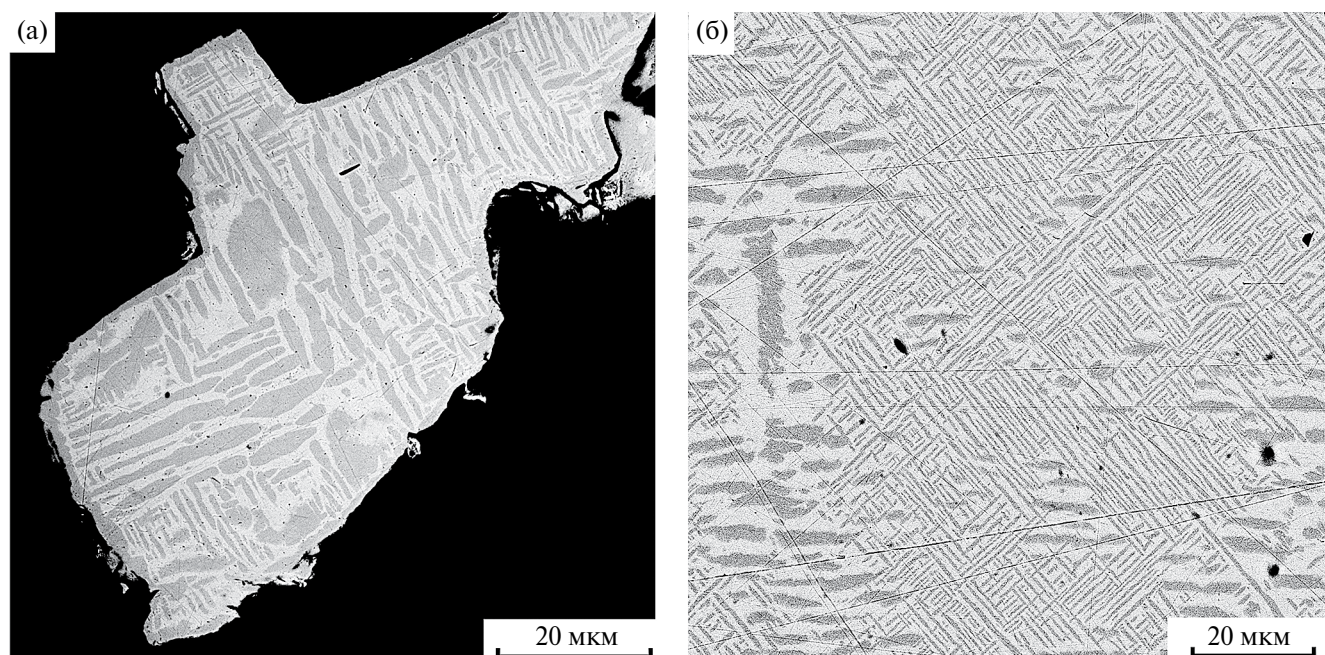


Рис. 2. Структуры распада твердых растворов в самородном золоте из терригенных пород нижнего палеозоя на р. Малая Кара (а) и аллювиальных отложений Кыввожского района на Тимане (б). Пластины Au₃Cu (темные) заключены в Au–Ag–Cu-матрице. Полированные шлифы, изображения в отраженных электронах.

Ag (рис. 3б). Состав фаз в структурах распада испытывает колебания, что выражается, в частности, в пересечении коннод (рис. 3), это обусловлено главным образом, различной термической историей самородного золота, но в некоторых случаях возможны аналитические погрешности при анализе тонких сростаний минеральных фаз.

Фазовый состав самородного золота отображается на диаграмме Au–Ag–Cu закономерным образом (рис. 1), а состав фазы Au–Ag–Cu в структурах распада твердых растворов (рис. 3), как указывалось, отвечает линии разграничения полей моно- и гетерогенного (двух-трехфазного) строения. Эти данные позволяют построить уточненную фазовую диаграмму, в которой полностью определена граница между полями гомогенного и гетерогенного строения золота (рис. 4). Эта же линия отражает состав фазы Au–Ag–Cu в структурах распада твердых растворов. Область существования гомогенного самородного золота (гомогенного Au–Ag–Cu-твердого раствора) зависит как от содержания меди, так и серебра. Самородное золото в зависимости от валового состава сохраняет первичное гомогенное строение или приобретает характерные структуры распада твердого раствора (рис. 4).

Согласно экспериментальным исследованиям фаза Au₃Cu, образующаяся в результате упорядочения твердого раствора Au–Cu, при температуре 240 °C содержит 34.0–38.5 ат. % Cu, что далеко от ее стехиометрического состава (25 ат. % Cu), но при снижении температуры проявлена тенденция

к уменьшению содержания меди (Okamoto et al., 1987). Изучение природного самородного золота, охлаждавшегося до низких температур в течение длительного времени, показало продолжение тренда, наметившегося при экспериментальных исследованиях, а именно приближение состава фазы Au₃Cu к стехиометрическому, что отмечается на многих месторождениях. В частности, согласно результатам изучения закономерностей распада Au–Ag–Cu-твердого раствора на месторождении Чудное, содержание Cu в фазе Au₃Cu заключено в интервале 23.9–29.6 ат. % Cu, причем последняя величина характеризует состав фазы Au₃Cu, равновесной с фазой AuCu (Онищенко, Кузнецов, 2022).

Для частиц самородного золота с незначительным содержанием серебра температура отжига (низкотемпературного равновесия), при которой окончательно образованы наблюдающиеся структуры распада твердых растворов может быть приблизительно определена по фазовой диаграмме Au–Cu (Федоров, Волков, 2016), построенной путем экстраполяции экспериментальных данных в область низких температур, исходя из того, что при приближении к абсолютному нулю температуры области гомогенности фаз переменного состава должны стягиваться к стехиометрическим пределам. Это соответствует тенденциям, наблюдаемым при распаде природных Au–Ag–Cu-твердых растворов. Конечно, линии на диаграмме, отражающие составы фаз, являются приближительными, а температуры отжига, определяемые по составу равновесных фаз, имеют оценочный характер. Для

самородного золота месторождения Чудное температура отжига, установленная по содержанию меди в фазе Au_3Cu (29.6 ат. % Cu), равновесной с фазой AuCu , составляет примерно 100 °С.

Для золота месторождения Золотая Гора с высоким содержанием Cu и низким Ag характерен распад на фазы AuCu и Au_3Cu . Содержание Cu в фазе Au_3Cu в среднем составляет 28.0 ат. % (Murzin et al., 2018) и отражает температуру равновесия около 70 °С. В изученном нами самородном золоте в области $\text{Au}-\text{Au}_3\text{Cu}$, минимальные содержания Ag отмечены в частицах 4–7 и 4–11 (табл. 1). В матрице, равновесной с фазой Au_3Cu , содержание Cu составляет 4.2 и 4.4 мас. % (11.7 и 12.3 ат. %), что соответствует температуре низкотемпературного равновесия 80–90 °С. В связи с приближительным характером определения температур отжига в частицах $\text{Au}-\text{Cu}$ -состава и невозможностью их определения для частиц с любым содержанием Ag, фазовую диаграмму $\text{Au}-\text{Ag}-\text{Cu}$ (рис. 4) необходимо рассматривать как псевдоизотермическую для низкой (примерно 100 °С) температуры.

Состав частиц золота, использованных для иллюстрации характерных структур распада следующий. Частица гомогенного строения (рис. 4а, мас. %): Au – 89.8, Ag – 9.6, Cu – 0.4.

Таблица 1. Состав $\text{Au}-\text{Ag}-\text{Cu}$ -твердого раствора и продуктов его распада на две фазы (мас. %)

Частица	Au	Ag	Cu	Сумма
Au–Ag–Cu-твердый раствор				
4–11	91.99	1.32	6.81	100.12
4–7*	92.22	1.42	6.75	100.39
3–8	91.47	2.59	5.95	100.01
8	90.35	3.13	6.97	100.45
4–3	89.68	3.23	6.79	99.70
ЮГ-1**	92.50	1.61	5.53	99.64
Матрица				
4–11	92.72	3.09	4.44	100.25
4–7*	93.28	2.74	4.21	100.23
3–8	93.27	2.89	4.15	100.31
8	90.81	5.62	3.69	100.12
4–3	90.39	6.24	3.31	99.94
ЮГ-1**	93.70	2.64	3.29	99.63
Пластинки Au_3Cu				
4–11	90.15	0.94	9.01	100.10
4–7*	89.71	0.66	9.08	99.45
3–8	90.56	0.66	8.89	100.11
8	89.46	1.03	9.93	100.42
4–3	89.93	0.82	9.41	100.16
ЮГ-1**	91.30	0.49	8.94	100.73

Примечания. * – рис. 2а, ** – рис. 2б.

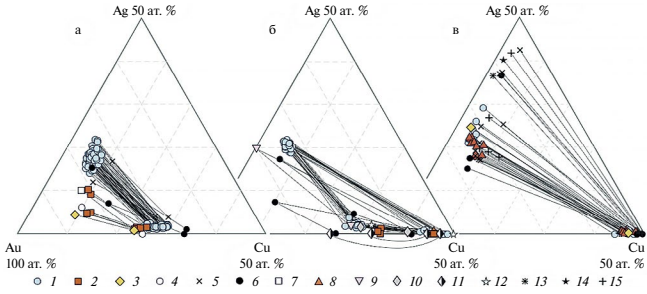


Рис. 3. Состав равновесных фаз в структурах распада $\text{Au}-\text{Ag}-\text{Cu}$ твердого раствора: а – двухфазное равновесие $\text{Au}_3\text{Cu} + \text{Au}-\text{Ag}-\text{Cu}$, б – трехфазное равновесие $\text{AuCu} + \text{Au}_3\text{Cu} + \text{Au}-\text{Ag}-\text{Cu}$, в – двухфазное равновесие $\text{AuCu} + \text{Au}-\text{Ag}-\text{Cu}$. 1 – месторождение Чудное, Приполярный Урал (Онищенко, Кузнецов, 2022); 2 – терригенные отложения нижнего палеозоя на р. Малая Кара (настоящее исследование); 3 – аллювиальные отложения Киввожского района, Тиман (настоящее исследование); 4 – россыпь на р. Кундусуг, Тыва (Хертек, Сазонов, 2023); 5 – россыпь Уитон-Крик и рудопроявление 15-я миля, Канада (Knight, Leitch, 2001); 6 – россыпь Кондерского щелочно-ультраосновного массива (Некрасов и др., 2001); 7 – межрудные сланцы Лебединского месторождения, КМА (Резникова, Кузнецов, 2018); 8 – месторождение Золотая Гора (Спиридонов, Плетнев, 2002); 9 – месторождение Золотая Гора (Murzin et al., 2018); 10 – Норильское месторождение (Sluzhenikin, Mokhov, 2015), в составе фаз учтено наличие Pd ($\text{Au} + \text{Pd}$); 11 – Скаергардский массив, Гренландия (Рудашевский и др., 2014), в составе фаз учтено наличие Pd ($\text{Au} + \text{Pd}$); 12 – река Кокихалла (Coquihalla), Британская Колумбия, Канада (Chapman et al., 2023); 13 – россыпь Гулинского щелочно-ультраосновного массива (Сазонов и др., 1994); 14 – месторождение Таррет (Turret), Западная Австралия (Voute, Thebaud, 2015); 15 – россыпь на р. Ольховатая-1, Камчатка (Palyanova et al., 2024).

Частица с распадом $\text{AuCu} + \text{Au}-\text{Ag}-\text{Cu}$ (рис. 4б, мас. %): Au – 82.6; Ag – 13.1; Cu – 3.6; Pd – 0.6. Частица с распадом $\text{Au}_3\text{Cu} + \text{Au}-\text{Ag}-\text{Cu}$ (рис. 4в, мас. %): Au – 85.8; Ag – 8.3; Cu – 4.5; Pd – 1.6. Частица с трехфазным распадом (рис. 4г, мас. %): Au – 83.7; Ag – 6.8; Cu – 9.0; Pd – 1.0. На рис. 4д структура распада $\text{Au}-\text{Cu}$ твердого раствора представлена срастаниями двух фаз медистого золота, причем в отличие от структур распада твердого раствора с относительно небольшим содержанием меди (рис. 4в), матрица является более медистой по сравнению с заключенными в ней пластинками. Более детально закономерности распада твердого раствора (рис. 4д) будут рассмотрены ниже.

Распад твердого раствора в самородном золоте с высоким содержанием меди характеризуется некоторыми особенностями. В зависимости от содержания Ag распад может происходить в двух- или трехфазном поле (рис. 4), однако при отсутствии или незначительном содержании серебра третья

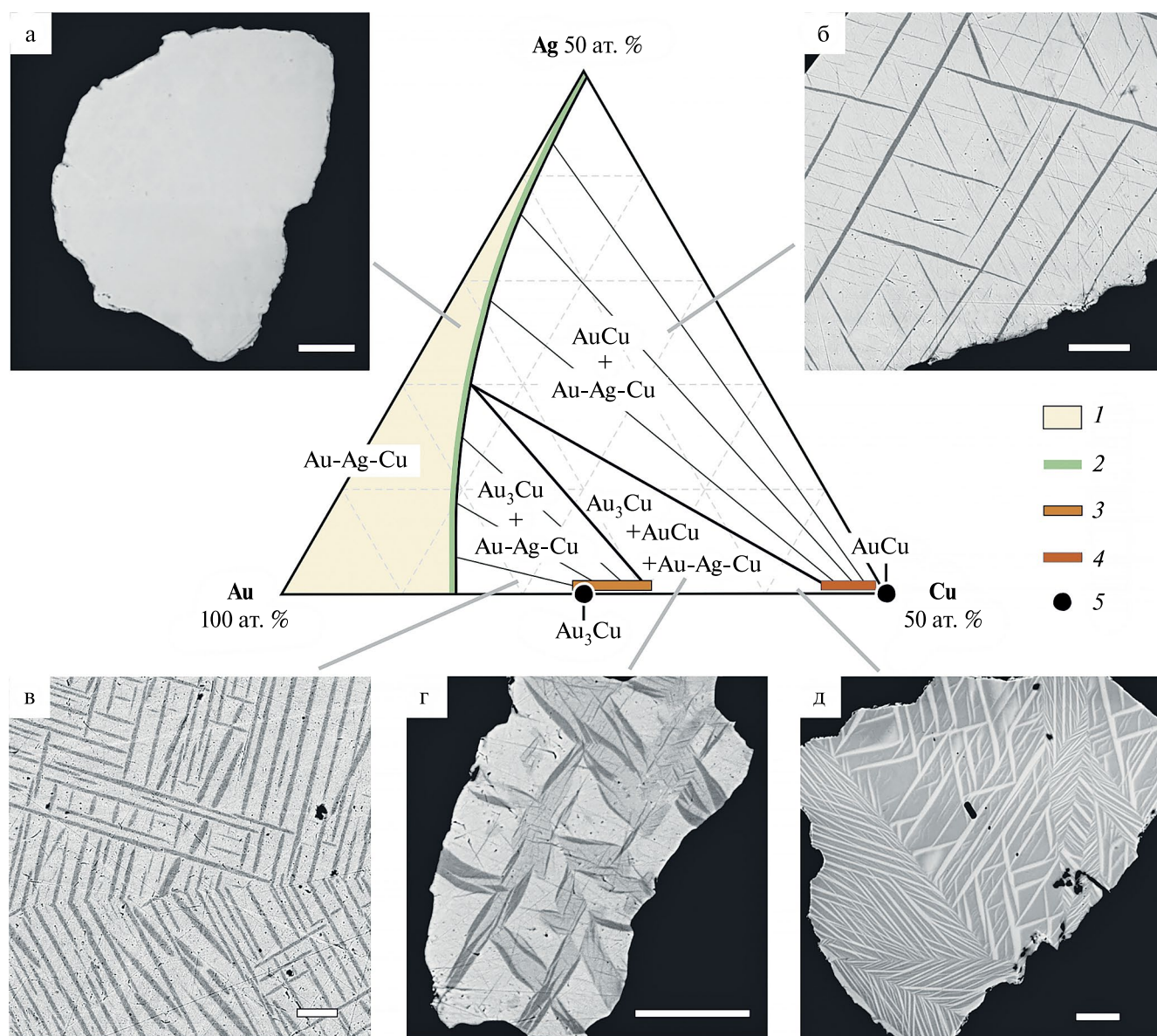


Рис. 4. Фазовая диаграмма Au–Ag–Cu в богатой Au области при низкой (около 100 °C) температуре.

Самородное золото в зависимости от валового состава при понижении температуры сохраняет первичное гомогенное строение (1) или приобретает характерные структуры распада Au–Ag–Cu-твердого раствора. Состав фаз в структурах распада (2–4): 2 – Au–Ag–Cu-твердый раствор, 3 – фаза Au₃Cu, 4 – фаза AuCu. 5 – точки, соответствующие стехиометрическим соединениям Au₃Cu и AuCu. а, д – самородное золото из терригенных пород нижнего палеозоя на р. Малая Кара, б-г – самородное золото месторождения Чудное. Полированные шлифы, изображения в отраженных электронах, более медистые фазы выглядят темнее. Масштабная линейка 10 мкм.

(серебросодержащая) фаза в трехфазном поле не образуется.

В самородном золоте с высокими содержаниями меди, распространенном на месторождении Золотая Гора, преобладающими фазами в структуре распада являются фазы AuCu и Au₃Cu (Спиридонов, Плетнев, 2002; Спиридонов и др., 2005; Murzin et al., 2018), при содержании серебра более 0.5–1 мас. % распад происходит на три фазы (AuCu, Au₃Cu и Au–Ag-твердый раствор). Состав исходного Au–Ag–Cu-твердого раствора при трехфазном распаде

заклучен в следующих пределах (мас. %): Au – 80.2–84.4, Cu – 15.5–19.6, Ag – 0.5–1.4, Hg – до 0.3 (Спиридонов, Плетнев, 2002; Murzin et al., 2018). Состав фазы AuCu (тетрааурикуприда) (мас. %): Au – 77.2, Cu – 20.1, Ag – 0.2, формула Au_{1.10}Cu_{0.89}Ag_{0.01}, состав фазы Au₃Cu (мас. %): Au – 84.4, Cu – 11.0, Ag – 1.4, Hg – 0.7, формула Au_{2.78}Cu_{1.12}Ag_{0.08}Hg_{0.02}, состав третьей фазы (Au–Ag-твердого раствора), образующей удлиненные включения в фазе Au₃Cu (мас. %): Au – 88.0, Ag – 12.0, Cu – 0.1, Hg – 0.9, формула Au_{0.79}Ag_{0.20}Hg_{0.01} (Murzin et al., 2018). Содержание Cu

в фазе Au_3Cu составляет 28.0 ат. % и отражает, как указывалось, температуру равновесия около 70 °С.

При более заметной доле серебра (4.3–6.8 мас. % или 5.8–9.5 ат. %) в самородном золоте месторождения Золотая Гора наблюдается двухфазный распад. Решетчатые срастания структур распада представлены фазами AuCu и Au-Ag-Cu -твердым раствором (Спиридонов, Плетнев, 2002, табл. 75–77). Средний состав фазы AuCu (мас. %): $\text{Au} - 78.4$, $\text{Cu} - 21.9$, $\text{Ag} - 0.3$, $\text{Hg} - 0.1$, формула $\text{Au}_{1.07}\text{Cu}_{0.92}\text{Ag}_{0.01}$ ($n=10$), состав Au-Ag-Cu -твердого раствора (мас. %): $\text{Au} - 83.1$, $\text{Ag} - 12.5$, $\text{Cu} - 2.2$, $\text{Hg} - 2.0$, формула $\text{Au}_{0.72}\text{Ag}_{0.20}\text{Cu}_{0.06}\text{Hg}_{0.02}$ ($n = 10$). Составы исходных Au-Ag-Cu -твердых растворов рассчитаны нами (рис. 1, 12) по составу фаз и их количественным соотношениям на изображениях решетчатых срастаний (Спиридонов, Плетнев, 2002, рис. 85–87) (мас. %): $\text{Au} - 79.9\text{--}80.9$, $\text{Cu} - 11.5\text{--}15.4$, $\text{Ag} - 4.3\text{--}6.8$, $\text{Hg} - 0.7\text{--}1.1$.

Значительный интерес представляют некоторые структуры распада твердых растворов в самородном золоте с высоким содержанием меди при практически полном отсутствии серебра. Такие частицы присутствуют в терригенных породах на р. Малая Кара (рис. 4д). Первичный Au-Cu твердый раствор содержит 17.2–19.4 мас. % Cu (39.3–42.5 ат. % Cu), Ag до 0.3 мас. % ($n = 3$). Распад твердого раствора такого состава происходит при температуре ниже 330 °С (Okamoto et al., 1987). Пластинки толщиной до 1.5 мкм представлены фазой Au_3Cu (мас. %): $\text{Au} - 84.9$, $\text{Cu} - 14.6$, $\text{Ag} - 0.4$,

формула $\text{Au}_{2.59}\text{Cu}_{1.39}\text{Ag}_{0.02}$ ($n = 3$). Признаков распада пластинок на отдельные фазы не выявлено (рис. 5). Измеренное содержание Cu в пластинках Au_3Cu очень высокое и составляет 34.6 ат. % (возможно завышено на 1.0–1.5 ат. % из-за частичного захвата матрицы при анализе). Матрица имеет гетерогенное строение, основная масса ее сложена фазой AuCu (мас. %): $\text{Au} - 78.7$, $\text{Cu} - 21.5$, Ag – не обн., формула $\text{Au}_{1.08}\text{Cu}_{0.92}$ ($n = 3$). Содержание Cu в фазе AuCu составляет 45.8 ат. %. На фоне основной массы присутствуют тончайшие (до 0.5 мкм) пластинки предположительно фазы Au_3Cu второй генерации, состав которых достоверно определить невозможно. Температура отжига, оцененная по составу фаз Au_3Cu и AuCu по диаграмме Au-Cu (Федоров, Волков, 2016) высокая, примерно 150 °С.

Существенные диспропорции выявлены в составе сосуществующих фаз в самородном золоте во вкрапленных халькопирит-пирротиновых рудах Норильского месторождения. Характерной примесью в составе фаз является Pd (около 10 ат. %), в небольшом количестве присутствует Ag (до 1.6 ат. %) и Pt (до 1 ат. %) (Sluzhenikin, Mokhov, 2015). В самородном золоте со структурой распада твердого раствора матрица сложена фазой $(\text{Au}, \text{Pd})_3\text{Cu}$, содержащей 30.4 ат. % Cu , что соответствует температуре отжига около 100 °С. В матрице заключены пластинки высокомедистой фазы, содержащей 40.2 ат. % Cu без признаков ее распада. Состав этой фазы по соотношению составляющих ее элементов соответствует $(\text{Au}, \text{Pd})_3\text{Cu}_2$ (Sluzhenikin,

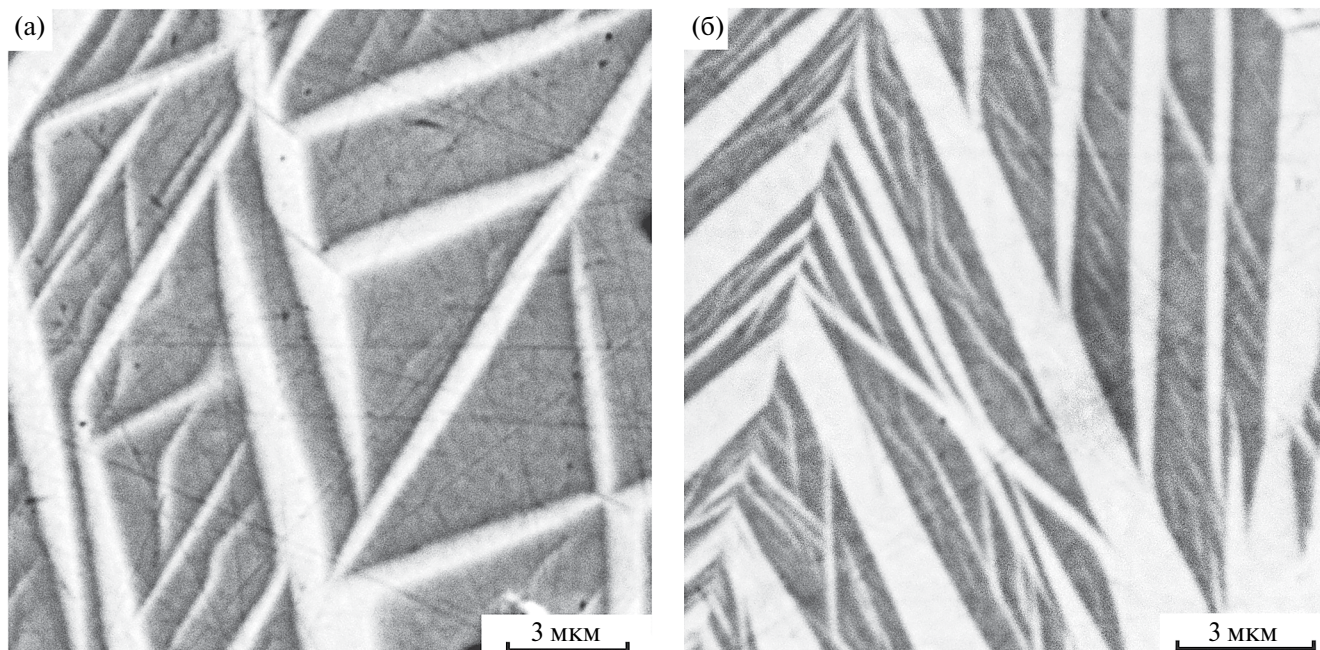


Рис. 5. Структуры распада твердых растворов в самородном золоте с высоким содержанием меди (терригенные породы нижнего палеозоя на р. Малая Кара). Пластинки Au_3Cu (светлые) заключены в AuCu -матрице.

а – три системы пластинок Au_3Cu гомогенного строения в зерне самородного золота (деталь рис. 4д), б – в AuCu -матрице присутствуют тончайшие пластинки фазы Au_3Cu второй генерации. Полированные шлифы, изображения в отраженных электронах.

Mokhov, 2015). Соединение такого состава при температуре 200 °С должно распадаться с образованием фазы AuCu с содержанием 42 ат. % Cu и фазы Au₃Cu, содержащей 36 ат. % Cu (Федоров, Волков, 2016), что далеко от реального состава сосуществующей фазы (Au, Pd)₃Cu, содержащей 30.4 ат. % Cu. Таким образом, фиксируется неравновесный состав фаз, фаза с составом (Au, Pd)₃Cu₂ является метастабильной, сохранившей гомогенное строение при охлаждении.

Следует отметить, что самородное золото, содержащее 40 ат. % Cu довольно широко распространено и обычно демонстрирует распад на фазы Au₃Cu и AuCu (рис. 1), включая выше рассмотренное золото из терригенных отложений на р. Малая Кара (рис. 4д, 5). На месторождении Золотая Гора самородное золото состава Cu₂Au₃, содержащее около 40 ат. %, рассматривается в качестве протофазы для формирования Au₃Cu и AuCu в результате ее распада (Спиридонов, Плетнев, 2002). На месторождении Чудное фаза Au_{1+x}Cu, близкая по составу к Au₃Cu₂, является промежуточным продуктом при распаде Au–Ag–Cu-твердого раствора на три фазы (Онищенко, Кузнецов, 2022).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Топология диаграммы Au–Ag–Cu для низкой температуры намечена в работе (Knight, Leitch, 2001), но вопрос о наличии непрерывного твердого раствора в диапазоне от чистого золота до состава, содержащего 33 ат. % Cu, остался нерешенным. По данным экспериментальных исследований (Okamoto et al., 1987) и их экстраполяции в область низких температур (Федоров, Волков, 2016), предполагался разрыв смесимости Au–Cu-твердого раствора в интервале между Au и Au₃Cu, однако ранее на фактическом материале это доказано не было. Нами показано, что в области между Au и Au₃Cu существует разрыв смесимости Au–Ag–Cu твердого раствора, при распаде которого образуются фазы Au–Ag–Cu и Au₃Cu. Эти данные существенно меняют представления о конфигурации линии раздела между золотом гомогенного и двухфазного строения; по нашим данным эта линия практически перпендикулярна ранее предлагавшимся ее вариантам (Мурзин, Малюгин, 1983; Knight, Leitch, 2001).

В настоящей работе использованы данные по целому ряду месторождений и россыпей золота, в которых формирование структур распада в самородном золоте происходит при различной температуре, что отражается в некотором разбросе точек в составе равновесных фаз (рис. 3). В результате сопоставления и анализа данных, приведенных на рис. 1 и рис. 3, построена фазовая диаграмма Au–Ag–Cu (рис. 4), которая отражает

основные фазовые соотношения при температуре около 100 °С.

Самородное золото гетерогенного строения с закономерно ориентированными срастаниями фаз первично являлось гомогенным Au–Ag–Cu-твердым раствором. Все фазы в структуре распада твердого раствора (Au–Ag–Cu, Au₃Cu и AuCu) также являются твердыми растворами, состав которых определяется составом исходного раствора и температурой отжига (низкотемпературного равновесия). Состав фазы Au₃Cu заключен в довольно широких пределах, содержание Cu в ней составляет 22.9–29.6 ат. % (рис. 4). Минимальное содержание Cu в фазе Au₃Cu установлено в частице золота из Кыввожской россыпи при двухфазном распаде (табл. 1, рис. 26), максимальное – в золоте месторождения Чудное (Онищенко, Кузнецов, 2022) при трехфазном распаде с температурой отжига, как указывалось, около 100 °С. При температуре отжига выше 100 °С фаза Au₃Cu может содержать более 30 ат. % Cu, включая составы близкие к Au₂Cu (Cu 33.3 ат. %), что наблюдается в ряде месторождений (Knight, Leitch, 2001; Рудашевский и др., 2014; Sluzhenikin, Mokhov, 2015). Высокое содержание меди (34.6 ат. %) отмечено в фазе Au₃Cu в частицах золота в терригенных породах на р. Малая Кара (рис. 5).

Линия раздела между золотом гомогенного и гетерогенного строения на диаграмме определяется как содержанием меди, так и серебра. В целом можно ориентироваться на следующие граничные параметры устойчивости самородного золота в гомогенном состоянии при температуре около 100 °С. Самородное золото без серебра остается гомогенным при содержании Cu не более 5.5 мас. %; при содержании Ag 5 мас. % твердый раствор может содержать не более 3.5 мас. % Cu; при содержании Ag 10 мас. % – не более 2.5 мас. % Cu. При содержании меди, превышающем указанные значения, происходит распад твердого раствора с образованием фазы Au₃Cu. При содержании Ag 15–20 мас. % распад твердого раствора происходит при концентрации Cu превышающей 1.5–2.0 мас. %, причем в этом случае медистая фаза будет представлена AuCu.

В богатой медью области диаграммы присутствие серебра в исходном твердом растворе также влияет на структуру распада. Она изменяется от двухфазной (AuCu и Au₃Cu) при отсутствии серебра через трехфазную (Au₃Cu, AuCu и Au–Ag–Cu-твердый раствор) до двухфазной (AuCu и Au–Ag–Cu-твердый раствор) при повышении содержания серебра. Привлечение литературных данных по изучению структур распада Au–Ag–Cu-твердых растворов на месторождении Золотая Гора (Спиридонов, Плетнев, 2002; Спиридонов и др., 2005; Murzin et al., 2018) позволило уточнить границу между полями двухфазного (AuCu и Au–Ag–Cu-твердый раствор) и трехфазного распада (Au₃Cu, AuCu и Au–Ag–Cu-твердый раствор).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено существование разрыва смесимости Au–Ag–Cu-твердого раствора в диапазоне между чистым золотом и Au_3Cu , что в сочетании с ранее полученными и литературными данными позволяет полностью определить область существования гомогенного самородного золота (гомогенного Au–Ag–Cu-твердого раствора) при температуре около 100 °С. Во всем диапазоне составов исходного твердого раствора определена граница между полями гомогенного и гетерогенного (двух- и трехфазного) строения золота. Контуры этой области зависят как от содержания меди, так и серебра. С учетом всех имеющихся данных построена полная фазовая диаграмма системы Au–Ag–Cu в богатой золотом области для температуры около 100 °С. В предложенной диаграмме присутствуют поля гомогенного Au–Ag–Cu-твердого раствора, двухфазные поля (Au_3Cu и Au–Ag–Cu-твердый раствор) и (AuCu и Au–Ag–Cu-твердый раствор), разделяющиеся трехфазным полем (Au_3Cu , AuCu и Au–Ag–Cu-твердый раствор). Фазовая диаграмма позволяет ориентироваться в закономерностях распада твердых растворов в системе Au–Ag–Cu и способствует правильной интерпретации строения самородного золота.

Авторы благодарны Филиппову В. Н., принимавшему деятельное участие в изучении состава самородного золота Полярного и Приполярного Урала.

Исследования выполнены в рамках научной темы Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН: Фундаментальные проблемы минералогии и минералобразования, минералы как индикаторы петро- и рудогенеза, минералогия рудных районов и месторождений Тимано-Североуральского региона и арктических территорий; регистрационный номер 122040600009-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Глухов Ю. В., Кузнецов С. К., Савельев В. П., Котречко Е. Ю. (2018) Золото из аллювиальных отложений Среднего Киввожа (Вольско-Вымская гряда, Тиман). *Известия Коми НЦ УрО РАН*. (1), 49–59.
- Ефанова Л. И., Юдович Я. Э. (2002) Бонанцевые руды золота на месторождении Нестеровское. В кн. *Геохимия древних толщ Севера Урала*. Сыктывкар: Геопринт, 285–292.
- Кузнецов С. К., Пархачева К. Г., Филиппов В. Н. (2022) Золото из аллювиальных отложений Пуйвинского района (Приполярный Урал). *Вестник геонаук*. (9), 21–30.
DOI: 10.19110/geov.2022.9.3.
- Курнаков Н. С., Жемчужный С. Ф., Заседателев М. М. (1915) Превращения в сплавах золота и меди. *Журнал русского физико-химического общества*. **47**, 871–897.
- Мурзин В. В., Малюгин А. А. (1983) Новые данные о нестабильности природных твердых растворов системы Au–Ag–Cu в области температур менее 350 °С. *ДАН СССР*. **269** (3), 723–724.
- Мурзин В. В., Суставов С. Г. (1989) Твердофазные превращения в природном медистом золоте. *Известия АН СССР. Серия геологическая*. (11), 94–104.
- Некрасов И. Я., Иванов В. В., Ленников А. М., Сапин В. И., Сафронов В. И., Октябрьский Р. А. (2001) Редкие природные многокомпонентные сплавы на основе золота и меди из платиновой россыпи Кондерского щелочно-ультраосновного массива (Юго-Восток Алданского щита, Россия). *Геология рудных месторождений*. **43** (5), 452–464.
- Никулова Н. Ю., Филиппов В. Н., Швецова И. В. (2014a) Первая находка медистого золота в нижнепалеозойских псефитах Севера Урала. *ДАН*. **456** (4), 457–460.
- Никулова Н. Ю., Филиппов В. Н., Швецова И. В. (2014b) Возможные источники рудных минералов в нижнепалеозойских псефитах в верховье реки Малая Кара (Полярный Урал). *Региональная геология и металлогения*. **57**, 80–86.
- Озеров В. С., Озерова Э. Н., Игнатович О. О. (2011) Новые данные по геологии раннепалеозойских метаморфизованных россыпей золота на севере Урала. *Уральский геологический журнал*. (6), 21–28.
- Онищенко С. А., Кузнецов С. К. (2022) Распад твердого раствора в системе Au–Ag–Cu в богатой золотом области. *Геохимия*. **67** (7), 639–654.
DOI: 10.31857/S0016752522060061
- Onishchenko S. A., Kuznetsov S. K. (2022) Exsolution in the Au–Ag–Cu System in a Gold-Rich Area. *Geochem. Int.* **60** (7), 657–671.
DOI: 10.1134/S0016702922060064.
- Онищенко С. А., Кузнецов С. К. (2023) Самородное золото Au–Pd месторождения Чудное (Приполярный Урал, Россия). *Геология и геофизика*. **64** (2), 233–254.
DOI: 10.15372/GiG2022122
- Резникова О. Г., Кузнецов В. С. (2018) Золото-теллур-висмутовая минерализация в различных типах благороднометалльного оруденения железистых кварцитов и межрудных сланцев курской серии. *Вестник Воронеж. гос. ун-та. Серия: Геология*. (2), 107–114.
- Рудашевский Н. С., Рудашевский В. Н., Ниелсен Т. Ф. Д., Шебанов А. Д. (2014) Сплавы и интерметаллиды золота и меди в золото-палладиевых рудах Скаергардского массива (Гренландия). *Записки РМО*. **143** (4), 1–23.
- Сазонов А. М., Романовский А. Э., Гринев О. М., Лаврентьев Ю. Г., Майорова О. Н., Поспелова Л. Н. (1994) Благороднометалльная минерализация Гулинской интрузии (Сибирская платформа). *Геология и геофизика*. **35**(9), 51–65.
- Спиридонов Э. М., Плетнев П. А. (2002) Месторождение медистого золота Золотая Гора (о «золото-родинитовой» формации). М.: Научный мир. 220 с.

- Спиридонов Э. М., Ряховская С. К., Плетнев П. А. (2005) Гидротермальные минералы Au–Cu: парагенезы, условия образования, синтез, твердофазные превращения. *XV Российское совещание по экспер. минералогии*. Сыктывкар, 314–316.
- Федоров П. П., Волков С. Н. (2016) Фазовая диаграмма системы Au–Cu. *Журнал неорганической химии*. **61** (6), 809–812.
DOI: 10.7868/S0044457X16060064
- Хертек Ч. М., Сазонов А. М. (2023) Деформационные и метасоматические преобразования детритового золота при россыпеобразовании. *Руды и металлы*. (4), 74–90.
DOI: 10.47765/0869-5997-2023-10020.
- Chapman R., Mortensen J. K., Murphy R. (2023) Compositional Signatures of Gold from Different Deposit Types in British Columbia, Canada. *Minerals* (13), 1072.
<https://doi.org/10.3390/min13081072>
- Knight J., Leitch C. H. B. (2001) Phase relations in the system Au–Cu–Ag at low temperatures, based on natural assemblages. *Can. Miner.* **39**, 889–905.
- Murzin V. V., Chudnenko K. V., Palyanova G. A., Varlamov D. A., Naumov E. A., Pirajno F. (2018) Physicochemical model for the genesis of Cu–Ag–Au–Hg solid solutions and intermetallics in the rodingites of the Zolotaya Gora gold deposit (Urals, Russia). *Ore Geol. Rev.* **93**, 81–97.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.12.018>
- Okamoto H., Chakrabarti D. J., Laughlin D. E., Massalski T. B. (1987) The Au–Cu (Gold–Copper) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams*. **8** (5), 454–474.
- Palyanova G. A., Beliaeva T. V., Savelyev D. P., Seryotkin Y. V. (2024) Minerals of the Au–Cu–Ag System in Grains from the Placers of the Olkhovaya-1 River (Eastern Kamchatka, Russia). *Minerals*, (14), 448.
<https://doi.org/10.3390/min14050448>
- Sluzhenikin S. F., Mokhov A. V. (2015) Gold and silver in PGE–Cu–Ni and PGE ores of the Noril'sk deposits, Russia. *Mineralium Deposita*. **50** (4), 465–492.
DOI 10.1007/s00126-014-0543-2
- Voute F., Thebaud N. (2015) Structural, mineralogical and geochemical constraints on the atypical komatiite-hosted Turret deposit in the Agnew–Mt. White district, Western Australia, *Mineralium Deposita*. **50** (6), 697–715.
DOI 10.1007/s00126-014-0566-8

EXSOLUTION IN THE Au–Au₃Cu AREA AND CORRECTION OF THE Au–Ag–Cu PHASE DIAGRAM

S. A. Onishchenko*, K. G. Parkhacheva, Yu. V. Glukhov,
S. K. Kuznetsov, N. Yu. Nikulova, E. M. Tropnikov

*Institute of Geology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Pervomayskaya St., 54, Syktyvkar, 167982 Russia*

**e-mail: mine222@ya.ru*

Received May 30, 2024

Revised July 31, 2024

Accepted August 05, 2024

The phase composition of native gold was studied in an insufficiently studied part of the Au–Ag–Cu system in the range between pure gold and Au₃Cu. In this region, a miscibility gap has been established for the Au–Ag–Cu solid solution, during the decomposition of which the Au–Ag–Cu and Au₃Cu phases are formed. These results, taking into account previously obtained and literature data, made it possible to construct a complete phase diagram of the Au–Ag–Cu system in the gold-rich region for low (about 100 °C) temperature. The diagram highlights the field of a homogeneous Au–Ag–Cu solid solution, two-phase fields (Au₃Cu and Au–Ag–Cu solid solution) and (AuCu and Au–Ag–Cu solid solution), separated by a three-phase field (Au₃Cu, AuCu and Au–Ag–Cu solid solution).

Keywords: native gold, exsolution (decomposition of solid solution), exsolution texture, Au₃Cu phase, AuCu phase, Au–Ag–Cu phase diagram