

ПОВЕДЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУЛЬФИДНЫХ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМАХ С ЖЕЛЕЗОМ И МЕДЬЮ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)

Пальянова Г.А., Кох К.А., Серёткин Ю.В.

Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, e-mail: palyan@igm.nsc.ru

Л.В. Таусон особое внимание уделял рассмотрению вопросов связи магматизма и рудообразования, изучаемых с геохимических позиций [Таусон, 1979]. Результаты геохимических исследований показывают, что повышенные концентрации Au и Ag в породах и рудах наиболее часто связаны с сульфидами железа и меди. Эти сульфиды присутствуют в рудах различного генезиса – от типично магматогенного, метаморфогенного до гидротермального и в зоне окисления. До сих пор нет единой точки зрения на формы нахождения золота и серебра в этих соединениях [Cook, Chryssoulis, 1990; Таусон и др., 1996; Simon et al., 2000]. Многие исследователи в последнее время отдают предпочтение не изоморфному вхождению благородных металлов в сульфиды, а наличию микродисперсных фаз [Castor, Sjoberg, 1993; Лодейщиков, 1968; Чантурия, 2003; Жмодик и др., 2008]. Исследования состава сульфидных руд месторождений Норильского рудного района свидетельствуют, что высокие концентрации Au и Ag [Czamanske et al., 1992; Служеникин, Мохов, 2002] связаны с собственными минералами благородных металлов, присутствующими в виде микровключений в Cu-Fe-сульфидах. Помимо твердых растворов Au-Ag и Au-Ag-Cu установлены и сульфиды серебра, золота и меди [Служеникин, Мохов, 2010; Спиридонов, 2010]. В последние годы большое внимание уделяется изучению поведения благородных микроэлементов при кристаллизации сульфидных расплавов цветных металлов [Ebel, Naldrett, 1996; Fleet et al., 1993; Mungall et al., 2005; Barnes et al., 2006; Синякова, Косяков, 2006].

Основной целью настоящей работы является исследование поведения Au и Ag, а также выявления минеральных форм этих благородных металлов при кристаллизации сульфидных расплавов, содержащих Cu и Fe. Изучение их форм нахождения в сульфидных рудах цветных металлов представляет интерес как для понимания особенностей рудогенеза, так и для решения вопросов высокой извлекаемости золота и серебра из сульфидных руд.

Исходные составы исследуемых систем Fe-Ag-Au-S и Cu-Fe-Ag-Au-S представляли смесь элементарных веществ, взятых в следующих мольных пропорциях - 1m FeS₂ или 1m CuFeS₂ + 0.1m Ag_{1-y}Au_y (где y=0.05, 0.2, 0.4 и 0.8). Учитывая опыт предыдущих исследователей, изучавших поведение благородных металлов в системе Cu-Fe-S и получивших фазы Au и Ag [Кравченко, Нигматулина, 2009; Синякова и др., 2010] размером на уровне или ниже предела разрешения электронного микроскопа, мы увеличили количества Ag и Au в системе, что позволяло получить их самостоятельные минеральные фазы и определить их состав. Заданные весовые соотношения Ag/Au варьировали в интервале от 10 до 0.1. Смеси заданных составов помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали в атмосфере аргона до давления 0.00001 бар, запаивали и медленно нагревали до 1050°C, выдерживали в течение 12 часов, а затем охлаждали до 150°C и отжигали 3 дня с последующим выключением печи. Продукты кристаллизации расплава были изучены методами оптической и электронной микроскопии. Химический состав фаз определяли на микроанализаторе «Camebax-Micro» и электронных сканирующих микроскопах LEO-1430VP и JSM-6510LV (JEOL Ltd) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350+ «Oxford Instruments Analytical» (ИГМ СО РАН). Минимальный уровень определения элементов составляет 0.05 мас. % для золота и серебра и 0.02 мас. % – для железа, меди и серы. Твердофазные продукты кристаллизации расплава опытов были изучены рентгенографическими методами.

Составы твердых фаз, полученных в экспериментах в системе Fe-Ag-Au-S [Пальянова и др., 2012] и Cu-Fe-Ag-Au-S, в сравнении с данными для системы Ag-Au-S [Пальянова и

др., 2011] приведены в таблице 1. Установлено, что в системе Fe–Ag–Au–S в продуктах

Таблица 1.

Результаты исследования твердых фаз, полученных при кристаллизации сульфидных расплавов разного состава и температуре отжига 150°C.

№	Исходный состав Системы, Ag/Au (масс.отношения)	Состав синтезированных фаз		
		Основные фазы	Au-Ag сульфиды	Au-Ag сплавы (N _{Au})*
Ag_{2-x}Au_xS		Система Ag-Au-S		
1	x=0.1; Ag/Au=10 Ag _{1.9} Au _{0.1} S		Ag _{1.99} S (Ac) Ag _{1.80} Au _{0.20} S(ss)	Au _{0.46} Ag _{0.54} (600)
2	x=0.4; Ag/Au=2 Ag _{1.6} Au _{0.4} S		Ag _{1.63} Au _{0.37} S(ss) Ag _{2.96} Au _{1.10} S ₂ (Uy)	Au _{0.56} Ag _{0.44} (690)
3	x=0.8; Ag/Au=0.75 Ag _{1.2} Au _{0.8} S		Ag _{2.90} Au _{0.98} S(Uy) Ag _{1.00} Au _{0.87} S ₂ (Pet)	Au _{0.68} Ag _{0.32} (800)
4	x=1.6 ; Ag/Au=0.125 Ag _{0.4} Au _{1.6} S	S	Ag _{0.82} Au _{0.93} S(Pet)	Au _{0.94} Ag _{0.06} (960)
1mFeS₂+0.1mAg_{1-y}Au_y		Система Fe–Ag–Au–S		
5	y=0.05; Ag/Au=10 FeAg _{0.095} Au _{0.005} S ₂	Fe _{0.99} S _{2.01} (Py) Fe _{0.47} S _{0.53} (Po)	Ag _{2.1} S _{0.9} (Ac) Ag _{1.6} Au _{0.2} Fe _{0.1} S _{1.1} (ss)	-
6	y=0.2; Ag/Au=2 FeAg _{0.08} Au _{0.02} S ₂	FeS ₂ (Py) Fe _{0.47} S _{0.53} (Po)	Ag _{2.9} Au _{0.9} Fe _{0.1} S _{2.1} (Uy) Ag _{1.0} Au _{0.25} Fe _{0.02} S _{1.0} (ss)	Au _{0.62} Ag _{0.22} Fe _{0.16} (750)
7	y=0.4; Ag/Au=0.75 FeAg _{0.06} Au _{0.04} S ₂	FeS ₂ (Py) Fe _{0.47} S _{0.53} (Po)	Ag _{2.8} Au _{0.9} Fe _{0.1} S _{2.1} (Uy)A g _{0.9} Au _{0.9} Fe _{0.05} S _{1.2} (Pet)	Au _{0.87} Ag _{0.09} Fe _{0.04} (930)
8	y=0.8; Ag/Au=0.125 FeAg _{0.02} Au _{0.08} S ₂	FeS ₂ (Py) Fe _{0.47} S _{0.53} (Po) S	Ag _{0.9} Au _{0.9} Fe _{0.1} S _{1.1} (Pet)	Au _{0.83} Ag _{0.09} Fe _{0.08} (920)
1mCuFeS₂+0.1mAg_{1-y}Au_y		Система Cu–Fe–Ag–Au–S		
9	y=0.05; Ag/Au=10 CuFeAg _{0.095} Au _{0.005} S ₂	CuFeS ₂ (Cpy) Cu ₅ FeS ₄ (Ag-Brnt)	AgCuS (Stm)	Au _{0.90} Ag _{0.10} Cu _{0.01} (940) Ag _{0.99} Fe _{0.01}
10	y=0.2; Ag/Au=2 CuFeAg _{0.08} Au _{0.02} S ₂	CuFeS ₂ (Cpy) Cu ₅ FeS ₄ (Ag-Brnt)	AgCuS (Stm)	Au _{0.74} Ag _{0.25} Cu _{0.01} (830) Ag _{0.94} Fe _{0.04} Cu _{0.02}
11	y=0.4; Ag/Au=0.75 CuFeAg _{0.04} Au _{0.06} S ₂	CuFeS ₂ (Cpy) Cu ₉ Fe ₉ S ₁₆ (Mh) Cu ₅ FeS ₄ (Ag-Brnt)	AgCuS (Stm)	Au _{0.54} Ag _{0.41} Cu _{0.05} (600) Ag _{0.97} Au _{0.02} Cu _{0.01}

кристаллизации преобладают сульфиды железа. Они представлены моноклинным пирротинном (Fe_{0.47}S_{0.53} или Fe₇S₈) и пиритом (FeS₂). Сульфиды золота и серебра (низкотемпературные модификации) присутствуют во всех синтезированных образцах. В зависимости от величины исходных массовых отношений серебра и золота образуются акантит (Ag/Au = 10), твердые растворы Ag_{2-x}Au_xS (Ag/Au = 10, 2), ютенбогаардит (Ag/Au = 2, 0.75) и петровскит (Ag/Au = 0.75, 0.12) (рис.16). Для них характерны примеси железа до 3.3 мас. %. Ксеноморфные микро- (< 1-5 мкм) и макрозерна (5-50 мкм) Au-Ag сульфидов расположены в пирите или между зернами пирита и пирротина. Высокопробное золото установлено в экспериментах с исходными составами при Ag/Au ≤ 2. Оно концентрируется в виде округлых микровключений или в срастании с Au-Ag сульфидами в пирите, реже сосредоточено на границе зерен между пиритом и пирротинном. В его состав входит до 5.7 мас. % Fe. На основе изучения структуры синтезированных образцов и взаимоотношений фаз установлена последовательность их кристаллизации. Предполагается, что при ~ 1050 °C существует железо-сульфидный расплав L₁ (Fe,S >> Ag,Au), золото-серебро-сульфидный

расплав L_2 ($\text{Au, Ag, S} \gg \text{Fe}$) и L_S (жидкая сера). При охлаждении из расплава L_1 происходит образование пирротина, при дальнейшем снижении температуры кристаллизуются высокопробное золото (микрочерны из L_1 , макрозерна из L_2) и Au-Ag сульфиды (микрочерны из L_1 , макрозерна из L_2). Пирит образуется после кристаллизации сульфидов золота и серебра по перитектической реакции ($\text{FeS} + L_S = \text{FeS}_2$) при ~ 743 °C. Завершается процесс кристаллизацией элементарной серы.

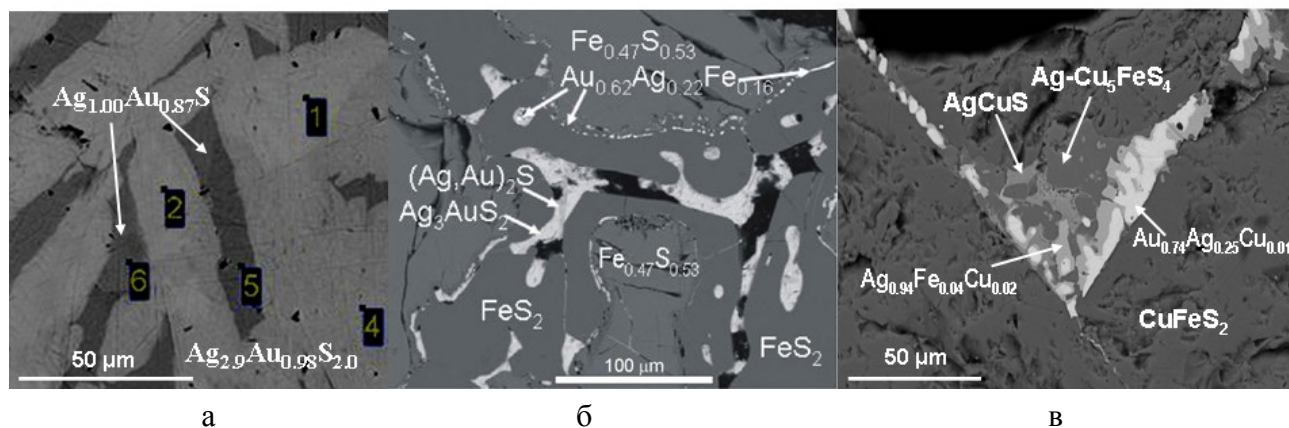


Рис. 1. Фазы, синтезированные в экспериментах с исходным составом $\text{Ag}_{1.2}\text{Au}_{0.8}\text{S}$ (а), $\text{FeAg}_{0.08}\text{Au}_{0.02}\text{S}_2$ (б) и $\text{CuFeAg}_{0.08}\text{Au}_{0.02}\text{S}_2$ (в). $\text{Ag}/\text{Au}=2$. Фото в отражённых электронах.

Твердые фазы, полученные в экспериментах в системе Cu-Fe-Ag-Au-S , представлены преимущественно халькопиритом CuFeS_2 (85-90%) и борнитом Cu_5FeS_4 (10-15%). Мойхукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ обнаружен в эксперименте с исходным составом $\text{CuFeAg}_{0.04}\text{Au}_{0.06}\text{S}_2$ ($\text{Ag}/\text{Au} = 2$) (5%). Установлено, что Au-Ag сплавы присутствуют во всех образцах и содержат микропримеси Cu или Fe от 0.1 до 1.5 мас.%, при этом пробность золота ($\text{NAu} = \text{Au}/(\text{Au}+\text{Ag}+\text{Fe}+\text{Cu}) \cdot 1000\%$) возрастает от 600 до 940‰ по мере уменьшения количества серебра и величины Ag/Au отношений в системе. В продуктах синтеза установлены также зерна Au-Ag сплавов зонального строения (внешняя зона обогащена серебром, внутренняя – золотом) (рис.1в). Сульфид меди и серебра – штрмейерит (AgCuS) обнаружен во всех синтезированных образцах системы Cu-Fe-Ag-Au-S (табл.1). Халькопирит содержит микропримеси Au и Ag до 0.2 мас.%, для борнита характерны только примеси Ag до 4 мас.%. Минералы золота и серебра располагаются на границах зерен сульфидов железа и меди и на поверхности образцов.

Сравнение данных, полученных для системы Cu-Fe-(Ag-Au)-S , с результатами экспериментов в системе Fe-(Au-Ag)-S и Au-Ag-S с идентичными соотношениями Ag/Au показало, что в системе с медью вместо сульфидов золота и серебра – ютенбогаардтита, петровскаита, акантита и их твердых растворов образуются - штрмейерит и самородные формы золота и серебра с небольшими примесями меди или железа. На основе представленных данных можно прогнозировать возможность нахождения сульфидов золота, серебра и меди в сульфидных рудах магматогенного генезиса и дальнейшее их переотложение в гидротермальных и гипергенных процессах. Сульфиды золота и серебра являются устойчивой формой и, по-видимому, доминируют над самородной, особенно в пиритсодержащих рудах с высокими Ag/Au отношениями и отсутствуют в медистых рудах с халькопиритом и борнитом. В последних возможно присутствие штрмейерита наряду с самородными золотом и серебром.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН и ДВО РАН № 48.

Литература

Жмодик С.М., Миронов А.Г., Жмодик А.С. Золотоцентрирующие системы офиолитовых поясов (на примере Саяно-Байкало-Муйского пояса). – Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2008. – 304 с.

Кравченко Т.А., Нигматулина Е.Н. Экспериментальное исследование форм нахождения Au и Ag в процессе кристаллизации Cu-Fe сульфидного расплава // Новые данные о минералах. 2009. № 44. С. 56-65.

Лодейщиков В.В. Извлечение золота из упорных руд и концентратов. – М.: Недра, 1968. – 203 с.

Пальянова Г.А., Кох К.А., Серёткин Ю.В. Образование сульфидов золота и серебра в системе Au-Ag-S // Геология и геофизика. 2011. №4. С. 568-576.

Пальянова Г.А., Кох К.А., Серёткин Ю.В. Сульфидные и самородные формы золота серебра в системе Fe-Au-Ag-S (экспериментальные данные) // Геология и геофизика. 2012. Т.53. №4. С. 321-329.

Служеникин С.Ф., Мохов А.В. Золото и серебро в месторождениях Норильского района // Мат-лы Всерос. Симп. «Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов». М. 2002. С. 326-330.

Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Направленная кристаллизация расплава состава CuFeS₂ с микропримесями благородных металлов // Теория, история, философия и практика минералогии: Мат-лы IV Международного минералогического семинара, Сыктывкар, 17-20 мая 2006 г., Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 287-288.

Синякова Е.Ф., Косяков В.И., Кох К.А., Кочерешко П.Г. Исследование фрагмента диаграммы плавкости системы Cu-Fe-S-(Au) в области первичной кристаллизации MSS и ISS // XVI Росс. Совещ. по эксперимент. минералогии. Тез. Докл. Черноголовка, 2010. С.114-115.

Служеникин С.Ф., Мохов А.В. Золото и серебро в Pt-Cu-Ni и Pt рудах Норильского района, распределение и формы нахождения // Мат-лы Всерос. конф. «Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований». 2010, М.: ИГЕМ РАН, т. II. С. 212-214.

Спиридонов Э.М. Минералы ряда золото-серебро магматогенных норильских сульфидных руд // там же. С. 229-232.

Таусон В.Л., Миронов А.Г., Смагунов Н.В. и др. Золото в сульфидах: состояние проблемы форм нахождения и перспективы экспериментальных исследований // Геология и геофизика. 1996. Т.37. №3. С. 3-14.

Таусон Л.В. Магматизм и рудообразование. – М.: Наука, 1979. – 36 с.

Чантурия В.А. Прогрессивные технологии обогащения руд комплексных месторождений благородных металлов // Геология рудных месторождений. 2003, Т.45. № 4. С.321-328.

Barnes S.-J., Cox R.A. and Zientek M.L. Platinum-group element, gold, silver and base Metal distribution in compositionally zoned sulfide droplets from the Medvezky Creek Mine, Noril'sk, Russia // Contrib. Mineral Petrol. 2006. V.152. P.187-200.

Castor S.B., Sjöberg J.J. Uytendogaardtite, Ag₃AuS₂, in the Bullford mining district, Nevada // Can. Miner. 1993. V.31. P.89-98.

Cook N.J., Chryssoulis S.L. Concentrations of 'Invisible Gold' in the Common Sulfides // Can. Miner. 1990. V.28. P. 1-16.

Czamanske G.K., Kunilov V.E., Zientek M.L. et al. A proton-microprobe study of magmatic sulfide ores from the Noril'sk-Talnakh district, Siberia // Can. Miner. 1992. V.30. P. 249-287.

Ebel D.S., Naldrett A.J. Fractional crystallization of sulfide ore liquids at high temperature // Econ. Geol. 1996. V.91. P. 607-621.

Fleet M.E., Chryssoulis S.L., Stone W.E. and Weisener C.G. Partitioning of Platinum-Group Elements and Au in the Fe-Ni-Cu-S System - Experiments on the Fractional Crystallization of Sulfide Melt // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1993. V.115(1). P. 36-44.

Mungall J.E., Andrews D.R.A., Cabri L.J., Sylvester P.J., Tubrett M. Partitioning of Cu, Ni, Au, and platinum-group elements between monosulfide solid solution and sulfide melt under controlled oxygen and sulfur fugacities // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V.69. P. 4349-4360.

Simon G., Kesler S.E., Essene E.J. and Chryssoulis S.L. Gold in porphyry copper deposits; experimental determination of the distribution of gold in the Cu-Fe-S system at 400 to 700°C // Econ. Geol. and the Bull. of the Soc. of Econ. Geologists. 2000. V. 95(2). P. 259-270.