ГЕОХИМИЯ, 2022, том 67, № 7, с. 639–654

РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ Au–Ag–Cu В БОГАТОЙ ЗОЛОТОМ ОБЛАСТИ

© 2022 г. С. А. Онищенко[a], *, С. К. Кузнецов[a], **

[a] *Институт геологии Федерального Исследовательского центра Коми Научного Центра Уральского отделения Российской Академии наук, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия*

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

***e-mail: kuznetsov@geo.komisc.ru*

Поступила в редакцию 29.01.2021 г.
После доработки 22.07.2021 г.
Принята к публикации 29.09.2021 г.

Изучение структур распада твердых растворов в самородном золоте месторождения Чудное позволило уточнить фазовые соотношения в системе Au–Ag–Cu при низкой (около 100°C) температуре. Диапазон изученных составов твердых растворов охватывает богатую золотом область системы Au–Ag–Cu, для которой приведена фазовая диаграмма. Самородное золото, являвшееся при высокой температуре гомогенным твердым раствором Au, Ag и Cu (с примесями Pd и Hg), при понижении температуры, в зависимости от его состава, остается гомогенным или распадается на две или три фазы. Равновесными фазами при распаде на две фазы являются Au_3Cu и Au–Ag-твердый раствор или AuCu и Au–Ag-твердый раствор, при распаде на три фазы – Au_3Cu, AuCu и Au–Ag-твердый раствор. Наиболее детально изучена фаза Au_3Cu, имеющая переменный состав (варьируют соотношения между Au и Cu), определяемый составом исходного Au–Ag–Cu-твердого раствора и температурой отжига (низкотемпературного равновесия). Содержание меди в фазе Au_3Cu составляет 23.9–29.6 ат. %. При содержании меди в фазе Au_3Cu более 30 ат. % она распадается с выделением избыточной меди в виде фазы AuCu. При температуре отжига выше 100°C, реализуемой на других месторождениях, фаза Au_3Cu может содержать более 30 ат. % Cu.

Ключевые слова: самородное золото, структура распада твердого раствора, фаза Au_3Cu, фаза AuCu, фазовая диаграмма Au–Ag–Cu, золоторудное месторождение Чудное (Приполярный Урал, Россия)

DOI: 10.31857/S0016752522060061

ВВЕДЕНИЕ

Изучение искусственных 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. Система Au–Cu интенсивно изучается, начиная с работ Курнакова Н. С. с соавторами (1915), в которых было выявлено образование фаз $AuCu_3$ и AuCu при температуре ниже 370.8 и 367.3°C с широкими полями состава. Впоследствии было установлено, что в результате упорядочения твердого раствора (Au,Cu) образуются три соединения $AuCu_3$, AuCu и Au_3Cu (при температуре ниже 390, 410 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 (Дриц и др., 1979), важную роль в ней имеют соотношения фаз, характерные для системы Au–Cu.

Подавляющая часть самородного золота представлена твердыми растворами системы Au–Ag. При наличии меди в твердом растворе понижение температуры приводит к его распаду с образованием минералов, соответствующим соединениям $AuCu_3$, AuCu и Au_3Cu. Важным компонентом самородного золота в ряде случаев является палладий. В системе Au–Pd металлы неограниченно растворимы в твердом состоянии (Диаграммы ..., 1996), в системах Ag–Pd и Cu–Pd существуют упорядоченные фазы, в частности Cu_3Pd и CuPd (Малышев, Румянцев, 1987; Subramanian, Laughlin, 1991), отвечающие минералам нильсениту и скаергаардиту (Рудашевский и др., 2015).

Минералы системы Au–Cu, чаще всего связанные с породами основного и ультраосновного состава, представлены аурикупридом $AuCu_3$, минералом Au_3Cu и метастабильным купроауридом AuCu. Последний в результате твердофазовых превращений преобразуется в тетрагональный

тетрааурикуприд AuCu и ромбический "рожковит" AuCu (Спиридонов, 2010). На сегодняшний день в качестве самостоятельных минеральных видов КНМ ММА утверждены ромбический ауриприд $AuCu_3$ и тетрагональный тетрааурикуприд AuCu.

Встречающиеся в природных условиях частицы медистого золота обычно многофазны, представлены закономерными срастаниями продуктов распада твердого раствора, зернистыми срастаниями гомогенных фаз, либо их сочетаниями (Ложечкин, 1939; Новгородова и др., 1977; Покровский и др., 1979; Мурзин, Суставов, 1989; Knight, Leitch, 2001; Некрасов и др., 2001; Спиридонов, Плетнев, 2002). В медистом золоте часто отмечается неоднократный распад твердого раствора, обусловленный снижением температуры и полиморфными переходами из одной фазы в другую (Спиридонов, Плетнев, 2002). В зернистых срастаниях нередко отмечается разновременность образования минералов медистого золота (Спиридонов, Плетнев 2002; Knipe, Fleet, 1997).

Наиболее изучены фазы состава AuCu (тетрааурикуприд и купроаурид) и фаза $AuCu_3$ (ауриприд) (Новгородова и др., 1977; Knipe, Fleet,1997; Покровский и др., 1979; Мурзин, Суставов, 1989; Knight, Leitch, 2001; Некрасов и др., 2001; Спиридонов, Плетнев, 2002; Спиридонов и др., 2004; Пальянова и др., 2018). Неполными и отчасти противоречивыми являются данные о фазе Au_3Cu, индивидуальность которой хорошо проявляется в зернистых агрегатах (Спиридонов, Плетнев 2002; Knipe, Fleet, 1997; Рудашевский и др., 2014), реже в структурах распада твердого раствора (Мурзин, Суставов, 1989; Некрасов и др., 2001; Спиридонов и др., 2005; Рудашевский и др., 2014; Murzin et al., 2018), но в связи с отклонениями от стехиометрии ее состав иногда трактуется как Au_2Cu (Knight, Leitch, 2001) или как сплав (Au,Cu,Pd) (Рудашевский и др., 2014).

Изучение природных минеральных срастаний в самородном золоте позволяет построить фазовую диаграмму системы Au–Ag–Cu для низких температур, учитывая большой период времени, необходимый для достижения равновесия между фазами, невозможный для экспериментальных условий (Knight, Leitch, 2001; Федоров, Волков, 2016). Следует отметить, что для изучения фазовых соотношений в системе Au–Ag–Cu наиболее представительными являются структуры распада твердых растворов, минеральные фазы в которых находятся в химическом равновесии. В то же время возможность изучения продуктов распада твердых растворов в значительной степени зависит от размеров минеральных выделений и локальности применяемого электронного зонда (Knight, Leitch, 2001; Спиридонов, Плетнев, 2002).

Целью исследований являлось уточнение фазовых соотношений в системе Au–Ag–Cu в богатой Au области с определением состава исходного твердого раствора и образовавшихся равновесных фаз, а также определение пределов колебаний состава фазы Au_3Cu. Объектом изучения являлось самородное золото месторождения Чудное, которое характеризуется различными количественными соотношениями между Au, Cu и Ag в исходном твердом растворе и наличием хорошо образованных структур его распада.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проведены в Институте геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 LMH (операторы Е.М. Тропников и А.С. Шуйский) с энергодисперсионным спектрометром X-Max 50 Oxford Instruments (напряжение 20 кВ, аналитические линии: Au $M\alpha$, Ag $L\alpha$, Cu $K\alpha$, Pd $L\alpha$, Hg $M\alpha$, эталоны – чистые металлы для Au, Ag, Cu, Pd и HgTe для Hg). Время набора спектров составляло 60–80 с (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. %, Pd 0.5 мас. %, Hg 1 мас. %. Определение малых содержаний ртути на электронном микроскопе с энергодисперсионным спектрометром вызвало затруднения, в связи с этим в результатах наших исследований ее содержание не приводится. По данным Тарбаева М.Б. и др. (1996) содержание ртути в Au–Ag-матрице составляет 0.7–1.3 мас. %, в пластинках медистого золота – 0.1–0.4 мас. %. Те же закономерности выявлены нами при изучении золота на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 с волновым спектрометром Microspec WDS-3 PC (оператор В.Н. Филиппов) – небольшие содержания ртути фиксируются в Au-Ag-матрице при практически полном ее отсутствии в медистом золоте. Рентгеновские исследования двухфазного агрегата золота проведены Б.А. Макеевым (камера Дебая–Шеррера, $D = 57.3$ мм).

Состав первичного гомогенного Au–Ag–Cu-твердого раствора определялся путем анализа по площади участков размером от 10 × 10 до 50 × 50 мкм с однородным распределением продуктов распада. Состав зерен гомогенного строения и гомогенных продуктов распада определялся в точках с номинальным диаметром зонда 0.2 мкм, фактическим – около 1 мкм.

САМОРОДНОЕ ЗОЛОТО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧУДНОЕ

Золоторудное месторождение Чудное находится на западном склоне Приполярного Урала в бассей-

не верхнего течения р. Кожим (Тарбаев и др., 1996; Palyanova et al., 2021). Площадь месторождения сложена риолитами позднего рифея – венда, метаморфизованными в условиях зеленосланцевой фации.

Самородное золото заключено главным образом в прожилках Cr-содержащей слюды (фуксита) в трещиноватых и брекчированных риолитах. Толщина фукситовых прожилков колеблется от долей миллиметра до 1–1.5 см, фуксит представлен тонкочешуйчатыми агрегатами изумрудно-зеленого цвета, содержание Cr_2O_3 составляет 1–7 мас. %. В срастании с золотом находятся арсеноантимониды, теллуровисмутиды и селеновисмутиды палладия, а также сперрилит ($PtAs_2$) при практически полном отсутствии сульфидов. Вместе с фукситом и золотом в прожилках присутствуют алланит, в том числе Cr-содержащий, кварц, альбит, отмечаются кальцит, титанит, апатит, цинкохромит и другие минералы. Золото присутствует также в пятнах осветления – зонах локального (5–10 см) изменения риолитов, в которых отсутствует пигментирующий породу гематит (Кузнецов, Онищенко, 2018). В пятнах осветления золото находится в срастании с породообразующими минералами риолитов, титанитом, алланитом, кайсикхитом-(Y), изредка с минералами урана, пиритом и халькопиритом, но Cr-содержащие минералы не обнаружены. Формирование золоторудной минерализации, вероятнее всего, связано с проявлением гидротермальных процессов в позднепалеозойское время.

Самородное золото образует выделения уплощенной, изометричной и неправильной формы, размер их варьирует от 1–2 мкм до 2 мм, изредка до 8 мм. Содержание Au заключено в интервале 65.8–92.7 мас. %, в качестве второстепенных элементов и элементов-примесей присутствуют Ag, Cu, Pd и Hg. При наличии меди в самородном золоте проявляется фазово-неоднородное строение, обусловленное распадом первичного Au–Ag–Cu-твердого раствора. Состав золота по месторождению изменчив, но в отдельно взятых участках рудных тел, содержащих фукситовые прожилки, колебания его состава незначительны. В пятнах осветления риолитов состав золота заметно варьирует даже в пределах одного образца.

Первичное самородное золото частично замещено вторичным высокопробным золотом (Au 94.6–100 мас. %) в виде пятен, коротких прожилков и прерывистых каемок. Нередко в золоте фазово-неоднородного строения отмечается избирательное замещение пластинок медистого золота высокопробным золотом с образованием вторичной структуры, наследующей структуру распада твердого раствора (Онищенко и др., 2020).

Характер распада Au–Ag–Cu-твердого раствора и образовавшихся фаз предопределяется соотношением элементов в первичном гомогенном твердом растворе (рис. 1). При содержании Cu до 2.5 мас. % (7 ат. %) золото, как правило, сохраняет гомогенное строение, но в области с относительно высокими содержаниями Ag дополнительная фаза AuCu образуется уже при содержании Cu 1.2 мас. % (3 ат. %). В области, ограниченной содержаниями Cu 2.5–10 мас. % и Ag 2.3–12.7 мас. % (Cu 6.5–25 ат. % и Ag 3.4–20 ат. %), золото имеет двухфазное строение (Au_3Cu и Au–Ag-твердый раствор). При более высоком содержании меди наблюдается 2–3-кратный распад твердого раствора с образованием в конечном итоге трех фаз (Au_3Cu, AuCu и Au–Ag-твердый раствор).

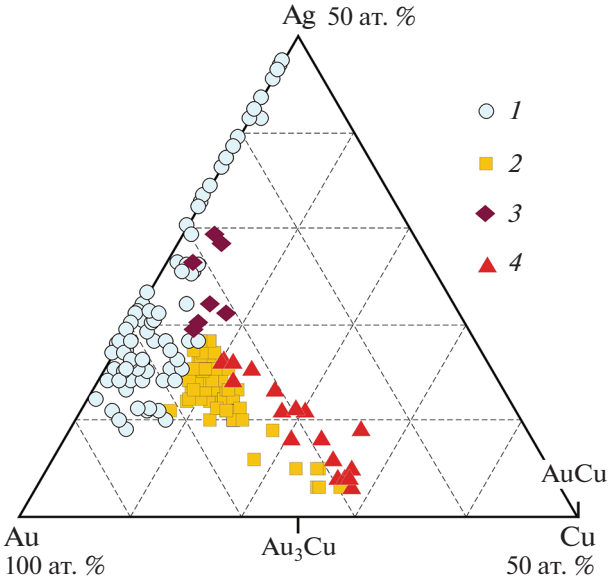

Рис. 1. Химический состав (исходный Au–Ag–Cu-твердый раствор) и фазовый состав самородного золота месторождения Чудное (n = 348): *1* – однофазный твердый раствор Au–Ag с примесью Cu, *2* – две фазы (Au_3Cu + Au–Ag), *3* – две фазы (AuCu + Au–Ag), *4* – три фазы (Au_3Cu + AuCu + Au–Ag).

Наблюдаемые решетчатые срастания фаз интерпретируются как продукты распада твердого раствора на основании изменения их рисунка и фазового состава в зависимости от общего состава зерен золота, а также взаимосвязанного изменения состава сосуществующих фаз. Кроме того, свидетельством распада твердого раствора является ланцетовидная форма пластинок медистого золота, ориентированных закономерным образом в матрице. Выклинивание пластинок различной ориентировки при взаимном сближении вызвано их формированием в закрытой системе путем диффузионного перераспределения элементов. Ниже рассматриваются закономерности распада Au–Ag–Cu-твердого раствора при различном его исходном составе.

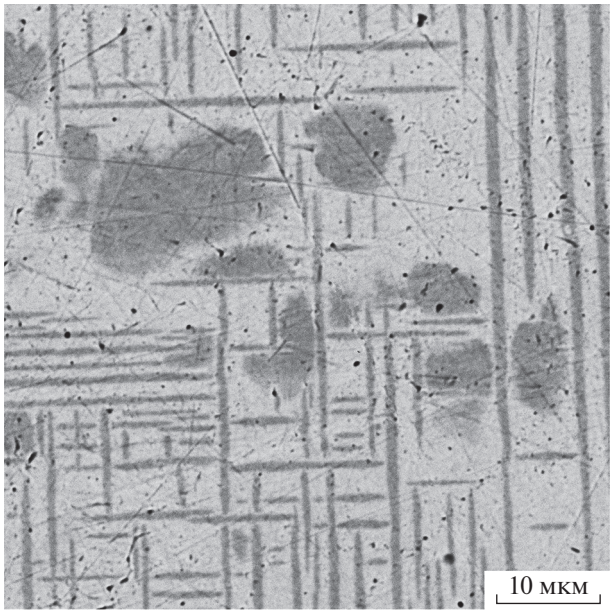

Рис. 2. Три взаимно перпендикулярные системы пластинок Au_3Cu в Ag–Au-матрице. Одна из систем пластинок расположена в плоскости полированного шлифа. Снимок в отраженных электронах.

РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА ФАЗЫ Au_3Cu И Au–Ag

Распад Au–Ag–Cu-твердого раствора с образованием Au_3Cu и Au–Ag-твердого раствора осуществляется в широкой области составов, примыкающей к области однофазного золота (рис. 1).

Для самородного золота с содержанием Cu в твердом растворе от 2.5 до 6–7 мас. % характерно пластинчато-решетчатое строение, образованное системой тонких пластинок Au_3Cu в Au–Ag-матрице. Пластинки имеют индивидуальную ориентировку в пределах каждого зерна или сдвойникованных его частей, ориентированы по направлению {100} матрицы (рис. 2). По форме пластинки фазы Au_3Cu представляют уплощенные линзы, их толщина обычно составляет 1–3 мкм, длина 20–30 мкм, изредка до 80 мкм, при сближении с пластинками другой ориентировки происходит их выклинивание.

При относительно низком содержании меди (2.5–3.2 мас. %) в исходном твердом растворе пластинчато-решетчатая структура распада имеет весьма тонкое строение, не позволяющее провести анализ сосуществующих фаз. При содержании меди 3.5–4 мас. % толщина пластинок распада достигает 1–1.5 мкм, что позволяет в отдельных случаях определить их состав (табл. 1). Матрица золота имеет Ag–Au состав с примесью Cu и Pd (мас. %): Au – 86.2, Ag – 10.2, Cu – 2.3, Pd – 0.8 мас. % (n = 3), формула $Au_{0.77}Ag_{0.16}Cu_{0.06}Pd_{0.01}$. Состав пластинок Au_3Cu (мас. %): Au – 87.3, Cu – 10.2, Pd – 1.8, Ag – 1.2 (n = 3), формула $Au_{2.81}Cu_{1.02}Pd_{0.10}Ag_{0.07}$.

Наиболее детально изучено самородное золото с содержанием Cu 4.2–5.6 мас. % (11–15 ат. %), для которого пластинчато-решетчатая структура распада твердого раствора является типичной (рис. 3а), а размер продуктов распада позволяет надежно определить их состав (рис. 3б, представительные анализы в табл. 1). Состав пластинок Au_3Cu (мас. %): Au – 87.2, Cu – 10.3, Pd – 1.6, Ag – 1.1 мас. % (n = 38), формула $Au_{2.81}Cu_{1.03}Pd_{0.09}Ag_{0.07}$. Матрица золота имеет Ag–Au состав с примесью Cu и Pd (мас. %): Au – 85.9, Ag – 10.2, Cu – 2.3, Pd – 1.3 (n = 38), формула $Au_{0.76}Ag_{0.16}Cu_{0.06}Pd_{0.02}$. Изредка в матрице отмечаются более высокие содержания Cu (2.8–3.3 мас. %), при этом в ней наблюдается сеть очень мелких и тонких пластиночек медистого золота, свидетельствующих о повторном распаде твердого раствора.

На фоне золота с однородным пластинчато-решетчатым строением выделяются участки с относительно крупными (20–30 мкм) обособлениями Au_3Cu, заключенными в Au–Ag-матрице. Матрица в зоне шириной 5-10 мкм имеет гомогенное строение, далее постепенно или достаточно резко сменяется тонкорешетчатым строением, отличающимся от решетчатого строения, присущего данному зерну (рис. 3в). Повторная шлифовка препаратов с контролируемой толщиной срезанного слоя, определенной по уменьшению отпечатка микротвердомера, показала, что толщина обособлений Au_3Cu превышает 3 мкм и они, следовательно, не могут быть пластинками распада, ориентированными по базису в плоскости среза. Обособления Au_3Cu имеют состав (мас. %): Au – 85.5, Cu – 11.3, Pd – 2.1, Ag – 1.3 (n = 25), формула $Au_{2.70}Cu_{1.11}Pd_{0.12}Ag_{0.07}$. Обособления Au_3Cu отличаются от пластинок более высоким содержанием меди. Состав Au–Ag матрицы, окружающей обособления Au_3Cu (мас. %): Au – 85.2, Ag – 11.8, Cu – 2.2, Pd – 0.9 (n = 17), формула $Au_{0.74}Ag_{0.19}Cu_{0.06}Pd_{0.01}$. Матрица, примыкающая к обособлениям Au_3Cu, отличается от матрицы между пластинками несколько более высоким содержанием серебра (рис. 3г).

Обособления Au_3Cu не имеют явно выраженных кристаллографических ограничений или закономерной взаимной ориентировки и являются результатом локально проявленной собирательной перекристаллизации пластинчато-решетчатой структуры распада твердого раствора. После перекристаллизации на фоне понижающейся температуры происходил дополнительный распад Cu-содержащей Au–Ag-матрицы с образованием в ней тонкой решетки Au_3Cu.

Таким образом, в зернах с пластинчато-решетчатой структурой распада равновесными являют-

ся 2 фазы: пластинки Au_3Cu и Au–Ag-матрица. В участках перекристаллизации между обособлениями Au_3Cu и окружающей Au–Ag матрицей устанавливается локальное равновесие с отличающимся составом равновесных фаз.

При высоком содержании меди в первичном твердом растворе (Cu 9–10 мас. %, 22–25 ат. %) и, соответственно, низком содержании серебра (Ag 2.5–4 мас. %, 3–6 ат. %), структура распада приобретает таблитчатое строение, при котором широкие (5–15 мкм) таблички Au_3Cu разделяются узкими промежутками Au–Ag-матрицы (рис. 4, представительные анализы в табл. 1). Состав Au_3Cu табличек (мас. %): Au – 85.3, Cu – 11.3, Pd – 2.2, Ag – 1.1 ($n = 8$), формула $Au_{2.70}Cu_{1.11}Pd_{0.13}Ag_{0.06}$. Состав матрицы (мас. %): Au – 85.4, Ag – 11.4, Cu – 2.7, Pd – 0.5 ($n = 8$), формула $Au_{0.74}Ag_{0.18}Cu_{0.07}Pd_{0.01}$. Равновесные составы табличек и матрицы заметно отличаются от составов пластинок и матрицы в решетчатой структуре распада, содержание Cu в табличках заметно выше, чем в пластинках распада.

В отдельных участках рудных тел отмечены срастания крупных (50–60 мкм) гомогенных выделений Au_3Cu с зернами серебристого золота, имеющими структуру распада таблитчатого, реже решетчатого строения. Состав выделений Au_3Cu (мас. %): Au – 85.8, Cu – 11.0, Pd – 2.7, Ag – 1.2 ($n = 12$), формула $Au_{2.70}Cu_{1.07}Pd_{0.16}Ag_{0.07}$. Вероятнее всего, такие срастания образуются в результате собирательной перекристаллизации первичной структуры распада твердого раствора с образованием зерен Au_3Cu и Cu-содержащего Au–Ag-твердого раствора, распавшегося при дальнейшем понижении температуры.

РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА ФАЗЫ AuCu и Au–Ag

Распад Au–Ag–Cu-твердого раствора с образованием фаз AuCu и Au–Ag происходит в обширной области составов, при этом в зависимости от содержания элементов в исходном твердом растворе количественные соотношения фаз варьируют (Мурзин, Суставов, 1989; Knight, Leitch, 2001; Некрасов, 2001).

На месторождении Чудное распад Au–Ag–Cu-твердого раствора с образованием табличек и тонких пластинок фазы AuCu, заключенных в Au–Ag-матрице (рис. 5), отмечается в области относительно низких содержаний меди при высоком содержании серебра (рис. 1). Состав Au–Ag-матрицы зависит от состава исходного твердого раствора и изменяется в следующих пределах (мас. %): Au – 78.7–83.9, Ag – 13.1–18.6, Cu – 1.2–1.7, Pd – 0.8–1.4 ($n = 5$), формула $Au_{0.66–0.73}Ag_{0.21–0.29}Cu_{0.03–0.05}Pd_{0.01–0.02}$. Состав табличек AuCu практически постоянен (мас. %): Au – 76.4, Cu – 21.9, Pd – 1.3, Ag – не обн. ($n = 5$),

Таблица 1. Состав Au–Ag–Cu-твердого раствора и продуктов его распада на две фазы (мас. %)

Зерно	Au	Ag	Cu	Pd	Сумма
Au–Ag–Cu-твердый раствор					
26_5	85.90	8.44	3.93	1.00	99.27
5384_1	86.42	9.20	3.67	1.03	100.32
135_17	86.66	8.26	3.60	1.24	99.76
23_10	86.97	7.10	4.93	0.88	99.88
23_13	87.54	7.51	5.19	–	100.24
23_30	86.61	7.19	4.77	1.00	99.57
24_2	86.21	8.03	4.56	1.56	100.36
24_4	85.80	8.03	4.84	1.60	100.27
24_5	85.91	8.70	4.52	1.39	100.52
31_2	86.52	6.97	5.42	0.98	99.89
31_10	86.08	3.82	9.75	1.13	100.78
31_11	87.17	2.32	10.08	1.15	100.72
31_22	85.81	3.89	8.88	1.53	100.11
Au–Ag-матрица					
26_5	85.90	9.65	2.29	1.17	99.01
5384_1	85.87	11.38	2.20	1.22	100.67
135_17	86.86	9.41	2.26	–	98.53
23_10	84.83	10.61	1.76	1.10	98.3
23_13	85.99	10.89	2.15	1.26	100.29
23_30	86.58	10.57	1.96	1.13	100.24
24_2	85.29	10.26	2.16	1.55	99.26
24_4	86.06	9.91	2.45	1.56	99.98
24_5	85.32	10.99	2.16	1.24	99.71
31_2	86.15	10.19	2.65	0.95	99.94
31_10	84.60	12.33	2.37	0.57	99.87
31_11	86.36	11.03	2.82	–	100.21
31_22	85.95	10.72	2.68	0.67	100.02
Пластинки и таблички Au_3Cu					
26_5	87.45	0.86	10.44	1.38	100.13
5384_1	87.98	1.57	9.67	1.28	100.5
135_17	86.54	1.11	10.41	2.63	100.69
23_10	86.94	0.89	10.30	1.54	99.67
23_13	87.82	1.08	10.59	1.57	101.06
23_30	87.92	0.75	9.99	1.08	99.74
24_2	86.81	1.11	10.40	1.94	100.26
24_4	86.77	1.49	9.64	1.85	99.75
24_5	87.26	1.11	10.46	2.07	100.9
31_2	87.54	1.45	10.06	1.20	100.25
31_10	85.48	1.31	11.78	1.30	99.87
31_11	85.91	1.14	11.76	1.53	100.34
31_22	86.03	1.05	11.10	2.00	100.18

Примечание. Прочерк – содержание элемента ниже порога обнаружения.

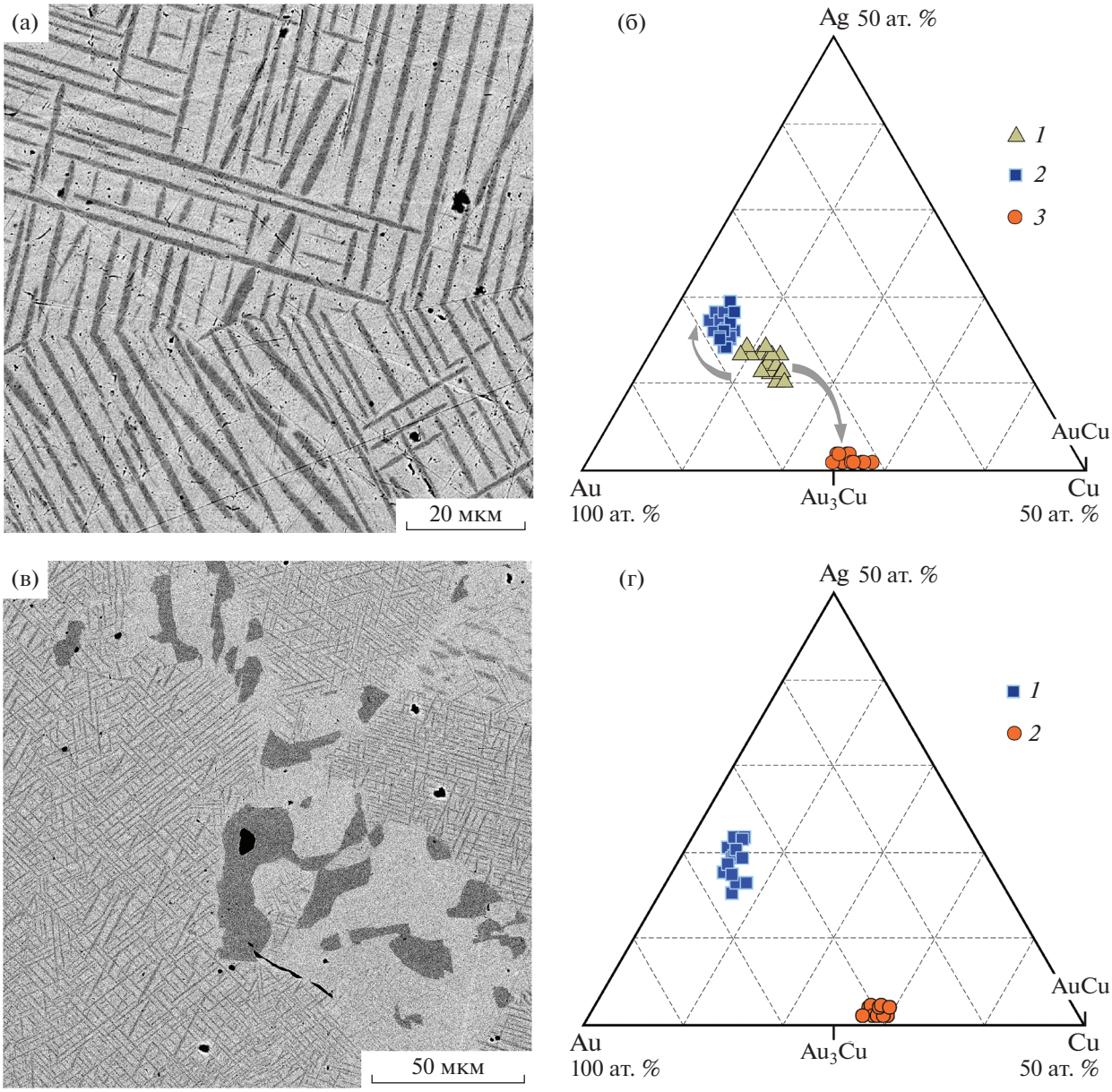

Рис. 3. (а, б) – двухфазная пластинчато-решетчатая структура распада Au–Ag–Cu-твердого раствора: (а) – пластинки Au_3Cu (темные) в Ag–Au-матрице; (б) – состав исходного твердого раствора (*1*), Ag–Au-матрицы (*2*) и пластинок Au_3Cu (*3*). (в, г) – участок локальной перекристаллизации – обособления Au_3Cu (темные) заключены в Au–Ag-матрице (светлое), в центре снимка (в) в обособлении Au_3Cu включение сперрилита (черное); г – состав Au–Ag-матрицы (*1*) и обособлений Au_3Cu (*2*). Полированные шлифы, снимки в отраженных электронах.

формула $Au_{1.04}Cu_{0.93}Pd_{0.03}$. Состав пластинок не может быть точно определен ввиду их малой (0.5 мкм) толщины, но расчет анализов с исключением вмещающей матрицы показывает, что они близки к AuCu.

Судя по взаимоотношениям фаз, предполагается, что в начальной стадии распада твердого раствора образовались таблички AuCu, в последующем – пластинки AuCu.

РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА ФАЗЫ Au_3Cu, AuCu и Au–Ag

В области умеренно-высоких содержаний меди (рис. 1), примыкающей к области двухфазного равновесия, наблюдается 2–3-кратный распад Au–Ag–Cu-твердого раствора, в результате которого в структуре распада образуются три фазы в виде пластинчатых выделений Au_3Cu и AuCu, заключенных в Au–Ag-матрице.

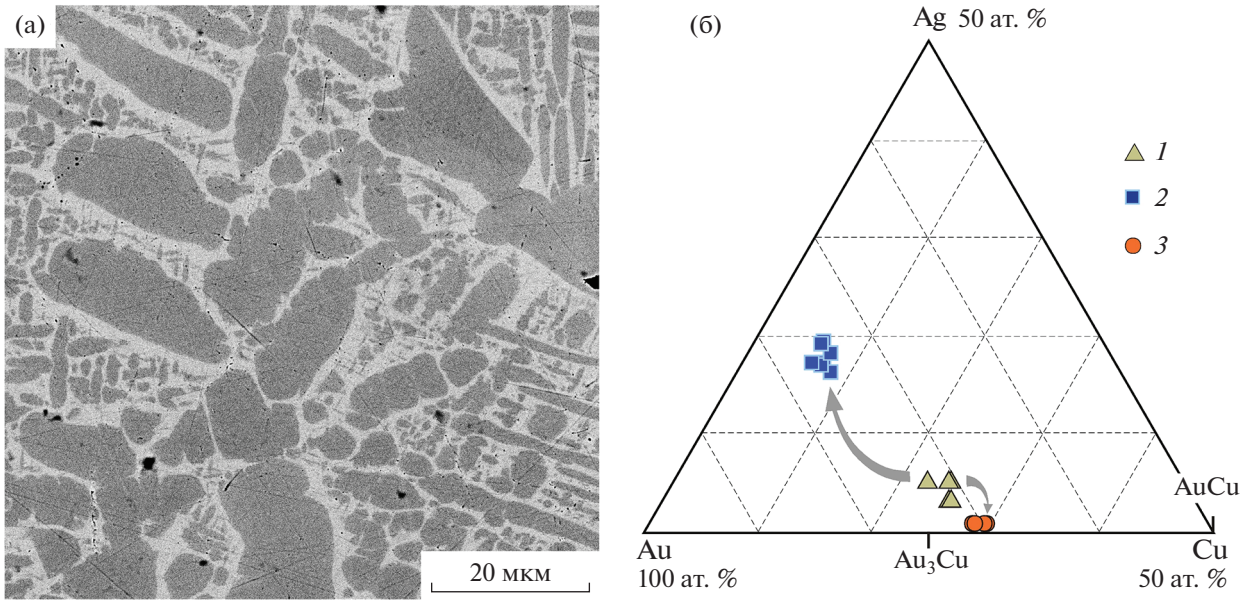

Рис. 4. Двухфазная таблитчатая структура распада Au–Ag–Cu твердого раствора: (а) – таблички Au_3Cu (темные) в Ag–Au матрице; (б) – состав исходного твердого раствора (*1*), Ag–Au-матрицы (*2*) и табличек Au_3Cu (*3*). Полированный шлиф, снимок в отраженных электронах.

При распаде твердого раствора на три фазы характер срастаний продуктов распада определяется как составом исходного Au–Ag–Cu-твердого раствора, так и последовательностью его распада.

В области относительно низких содержаний Cu (3.9–4.4 мас. %, 10.8–11.3 ат. %) и относительно высоких содержаний Ag (10.5–10.7 мас. %, 15.8–16.4 ат. %) в исходном твердом растворе (рис. 6г) структура распада имеет пластинчато-решетчатое строение (рис. 6а), напоминающее двухфазную пластинчато-решетчатую структуру распада, но с отчетливо проявленным двукратным распадом твердого раствора. Пластинки, первоначально сложенные гомогенной фазой $Au_{3-x}Cu$ (высокотемпературной фазой Au_3Cu), распадаются на Au_3Cu (центральная часть пластинок) и окаймляющие их пластинки AuCu (анализ затрудняется незначительной их толщиной, составляющей около 0,5 мкм). Состав фазы Au_3Cu (мас. %): Au – 85.1, Cu – 11.3, Pd – 1.6, Ag – 1.8 (n = 5), формула $Au_{2.70}Cu_{1.11}Pd_{0.09}Ag_{0.10}$. Матрица имеет Ag–Au состав с примесью Cu и Pd (мас. %): Au – 84.3, Ag – 12.1, Cu – 2.5, Pd – 1.1 (n = 5), формула $Au_{0.72}Ag_{0.19}Cu_{0.07}Pd_{0.02}$.

На фоне золота пластинчато-решетчатого строения, как и в случае двухфазного распада твердого раствора, отмечены участки собирательной перекристаллизации золота пластинчато-решетчатого строения с образованием обособлений, сложенных гомогенной фазой $Au_{3-x}Cu$ (высокотемпературной фазой Au_3Cu), заключенных в Cu-содержащей Au–Ag-матрице. При дальнейшем понижении температуры произошел повторный распад твердого раствора в виде многочисленных темных (в отраженных электронах) пластинок толщиной до 1 мкм, хорошо проявленных как в обособлениях, так и в матрице (рис. 6б). Состав обособлений (фазы $Au_{3-x}Cu$), определенный по небольшим площадкам (мас. %): Au – 84.8, Cu – 12.3, Pd – 1.7, Ag – 1.3 (n = 5), формула $Au_{2.64}Cu_{1.19}Pd_{0.10}Ag_{0.07}$. Эта пересыщенная медью фаза неустойчива и распадается с выделением тонких пластинок в матрице обособления (рис. 6в). Состав матрицы обособлений (мас. %):

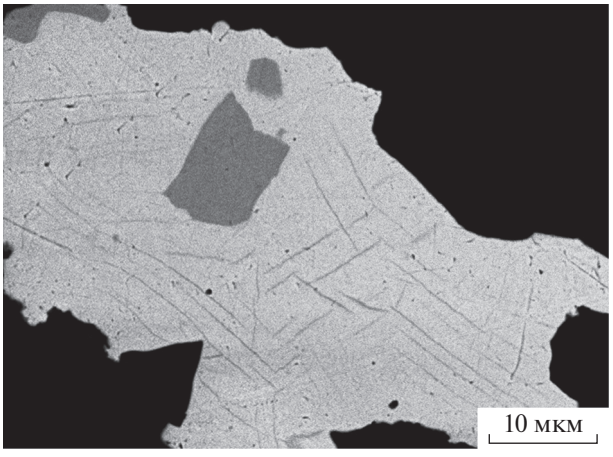

Рис. 5. Двухфазная структура распада Au–Ag–Cu-твердого раствора: в Au–Ag-матрице заключены таблички и пластинки фазы AuCu. Полированный шлиф, снимок в отраженных электронах.

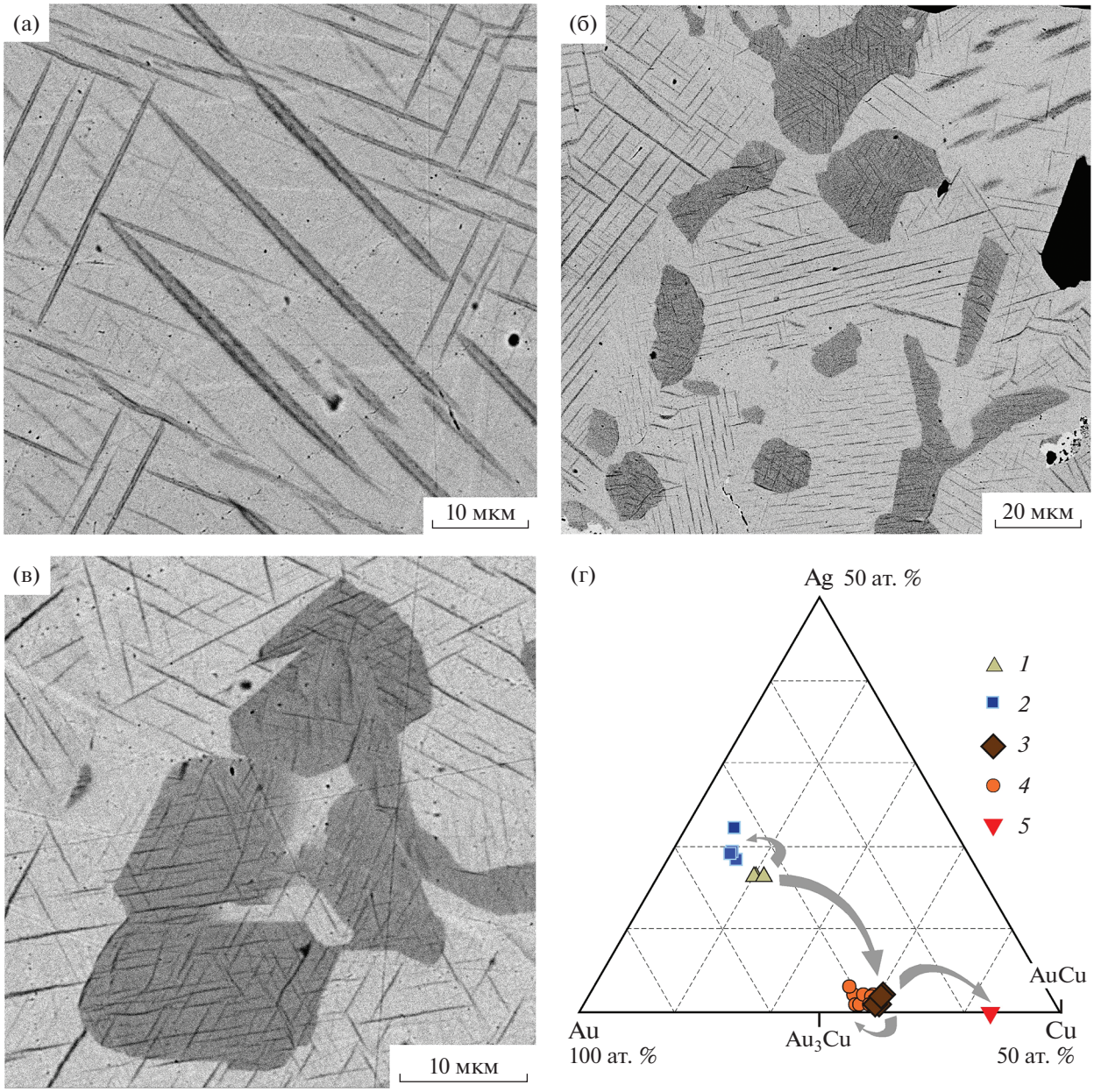

Рис. 6. Трехфазная пластинчато-решетчатая структура распада Au–Ag–Cu-твердого раствора: (а) – в Ag–Au-матрице находятся пластинки фазы $Au_{3-x}Cu$, которые распадаются на Au_3Cu и окаймляющие их пластинки AuCu; (б, в) – участок локальной перекристаллизации: (б) – обособления фазы $Au_{3-x}Cu$ (темные) в Au–Ag-матрице с очень тонкой структурой распада; (в) – обособления фазы $Au_{3-x}Cu$ распадаются на Au_3Cu (матрица обособлений) и тонкие пластинки AuCu в ней; (г) – состав исходного твердого раствора (*1*), Au–Ag-матрицы (*2*), метастабильной фазы $Au_{3-x}Cu$ (*3*), фазы Au_3Cu (*4*), фазы AuCu (*5*). Полированный шлиф, снимки в отраженных электронах.

Au – 85.3, Cu – 11.8, Pd – 1.8, Ag – 1.4 ($n = 6$), формула $Au_{2.67}Cu_{1.15}Pd_{0.10}Ag_{0.08}$ отвечает фазе Au_3Cu. Состав пластинок по наиболее надежному определению (мас. %): Au – 79.0, Cu – 19.2, Pd – 1.1, Ag – 0.4, формула $Au_{1.12}Cu_{0.84}Pd_{0.03}Ag_{0.01}$ соответствует AuCu. Состав гомогенной Ag–Au-матрицы в непосредственной близости от обособления, отличается от матрицы между пластинками более высоким содержанием Ag и составляет по площадному определению (мас. %): Au – 83.3, Ag – 13.8, Cu – 1.9, Pd – не обн. ($n = 1$), формула $Au_{0.73}Ag_{0.22}Cu_{0.05}$.

Таким образом, в зернах с пластинчато-решетчатой структурой распада равновесными являются 3 фазы: пластинки Au_3Cu и AuCu, заключенные в Au–Ag-матрице. В участках перекристаллизации устанавливается локальное трехфазное равновесие между фазой Au_3Cu, слагающей матрицу обособлений, тонкими пластинками AuCu в

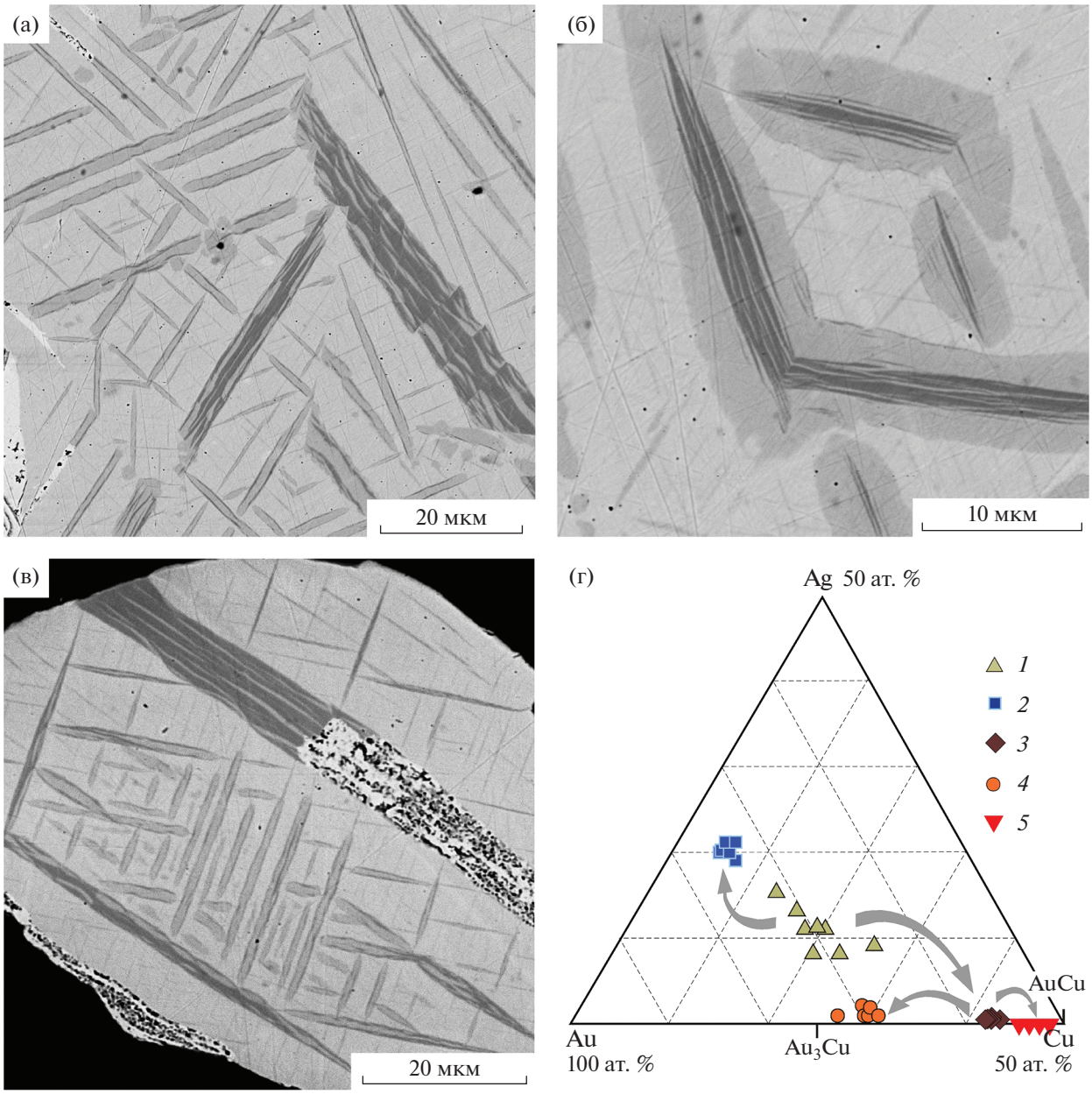

Рис. 7. Трехфазная пластинчато-решетчатая структура распада Au–Ag–Cu-твердого раствора (а, б, в). Наиболее толстые пластинки сложены метастабильной фазой $Au_{1+x}Cu$, распавшейся на преобладающую фазу AuCu (наиболее темная) и Au_3Cu. В Au–Ag-матрице распространены тонкие пластинки Au_3Cu с темной каймой AuCu (результат распада фазы $Au_{3-x}Cu$) и тончайшие пластинки, сложенные предположительно монофазами AuCu и Au_3Cu. На рис. (а) и особенно (в) проявлено замещение пластинок медистого золота высокопробным вторичным золотом (белое с черными порами); (г) – состав исходного твердого раствора (*1*), Au–Ag-матрицы (*2*), метастабильной фазы $Au_{1+x}Cu$ (*3*), фазы Au_3Cu (*4*) и фазы AuCu (*5*). Полированный шлиф, снимки в отраженных электронах.

ней и Ag–Au-матрицей в непосредственной близости от обособлений.

В протяженной области с повышенными содержаниями Cu и умеренными содержаниями Ag в исходном твердом растворе отчетливо проявлен его 2–3-кратный последовательный распад с образованием пластинок медистого золота нескольких генераций, заключенных в Ag–Au-матрице (рис. 7).

Вначале, по-видимому, образуются толстые пластинки медистого золота, имеющие состав $Au_{1+x}Cu$, близкий к Au_3Cu_2, затем тонкие пластинки фазы $Au_{3-x}Cu$, заключенные в Ag–Au-матрице с повышенным содержанием Cu. При дальнейшем охлаждении пластинки метастабильной фазы $Au_{1+x}Cu$ распадаются на фазы Au_3Cu и AuCu. Тонкие пластинки пересыщенной медью фазы $Au_{3-x}Cu$ при распаде приобретают характерное

Таблица 2. Состав Au–Ag–Cu-твердого раствора и продуктов его распада на три фазы (мас. %)

Зерно	Au	Ag	Cu	Pd	Сумма
Au–Ag–Cu-твердый раствор					
135_1	83.59	5.88	9.15	1.39	100.01
135_3	83.08	9.10	6.52	1.74	100.44
135_5	83.15	9.74	5.30	1.50	99.69
135_7	83.43	7.64	6.98	2.06	100.11
135_16	85.08	5.82	8.17	1.73	100.8
135_18	83.12	7.87	7.87	1.15	100.01
135_25	83.50	7.86	7.83	1.56	100.75
135_28	81.79	6.29	10.91	1.52	100.51
Au–Ag-матрица					
135_1	85.99	12.80	2.21	–	101.0
135_3	84.61	13.03	2.02	–	99.66
135_5	85.33	13.14	2.21	–	100.68
135_7	85.10	12.78	2.15	1.69	101.72
135_16	84.96	12.56	2.66	–	100.18
135_18	84.34	12.93	2.37	0.85	100.49
135_25	83.57	13.30	1.89	–	98.76
135_28	84.36	13.33	2.32	–	100.01
Метастабильная фаза $Au_{1+x}Cu$					
135_1	78.96	0.37	18.33	2.26	99.92
135_3	78.48	0.61	18.74	2.44	100.27
135_16	77.78	0.37	19.28	2.44	99.87
135_18	79.00	0.39	18.91	1.87	100.17
135_25	78.24	0.47	18.39	2.70	99.80
Пластинки Au_3Cu					
135_1	84.53	1.38	11.45	1.88	99.24
135_5	85.44	1.38	11.91	2.25	100.98
135_7	85.68	1.05	11.72	3.15	101.6
135_16	86.90	1.24	10.60	2.23	100.97
135_18	84.61	1.32	11.57	1.74	99.24
135_25	85.28	1.37	11.84	2.69	101.18
135_28	84.61	1.06	12.38	2.54	100.59
Пластинки AuCu					
135_1	74.53	–	22.08	2.37	98.98
135_3	74.18	–	22.36	2.61	99.15
135_5	77.44	–	20.48	2.02	99.94
135_16	75.57	–	22.04	2.71	100.32
135_18	75.42	–	22.15	2.46	100.03
135_25	75.25	–	21.44	2.36	99.05
135_28	73.96	–	22.55	2.53	99.04

Примечание. Прочерк – содержание элемента ниже порога обнаружения.

строение в виде центральной пластинки Au_3Cu, окаймленной с двух сторон пластинками AuCu. Избыток меди в матрице выделяются в виде тончайших пластинок этих же фаз, но слишком тонких для непосредственного анализа. В некоторых случаях фаза AuCu, образующаяся при распаде $Au_{1+x}Cu$, отделена от матрицы фазой Au_3Cu (рис. 7б). Однако гораздо чаще наблюдаются (рис. 7а, в) многочисленные контакты между тремя сосуществующими фазами (Ag–Au-матрица, пластинки Au_3Cu и AuCu), что позволяет предполагать химическое равновесие между ними (рис. 7г, табл. 2).

Состав метастабильной фазы $Au_{1+x}Cu$, определенный по площадкам размером 3–5 × 10–15 мкм, (мас. %): Au – 78.5, Cu – 18.7, Pd – 2.3, Ag – 0.4 (n = 5), формула $Au_{1.11}Cu_{0.82}Pd_{0.06}Ag_{0.01}$. Фаза $Au_{1+x}Cu$ весьма богата медью и по соотношению Au и Cu близка к Au_3Cu_2. Состав Ag–Au-матрицы (мас. %): Au – 84.8, Ag – 13.0, Cu –2.2, Pd – 0.3 (n = 8), формула $Au_{0.73}Ag_{0.20}Cu_{0.06}Pd_{0.01}$. Состав фазы Au_3Cu (мас. %): Au – 85.3, Cu – 11.6, Pd – 2.4, Ag – 1.3 (n = 7), формула $Au_{2.66}Cu_{1.13}Pd_{0.14}Ag_{0.07}$. Состав фазы AuCu (мас. %): Au – 75.2, Cu – 21.9, Pd – 2.4, Ag – не обн. (n = 7), формула $Au_{1.02}Cu_{0.92}Pd_{0.06}$.

Особый интерес представляет распад Au–Ag–Cu-твердого раствора с общим содержанием меди 10–11 мас. % (25–27 ат. %), т.е. очень близкого по составу к Au_3Cu, но содержащего при этом 2.5–4.5 мас. % (3.5–6.5 ат. %) серебра. Структура распада образована табличками фазы $Au_{3-x}Cu$ в Ag–Au-матрице (рис. 8). Повторный распад проявлен в табличках фазы $Au_{3-x}Cu$ образованием в них тонких пластинок AuCu (анализ затрудняется незначительной их толщиной, составляющей около 0.5 мкм) и более толстых пластинок AuCu, окаймляющих таблички.

При первичном распаде твердого раствора в равновесии находились таблички фазы $Au_{3-x}Cu$ и вмещающая их Ag–Au-матрица. При повторном распаде пересыщенная медью фаза $Au_{3-x}Cu$ распалась с образованием фазы Au_3Cu, слагающей матрицу табличек, и пластинок AuCu. Наиболее толстые пластинки фазы AuCu развиваются по границе между табличками и Ag–Au-матрицей (рис. 8б), что свидетельствует о поступлении меди, необходимой для формирования пластинок AuCu не только из табличек, но и из Ag–Au-матрицы, в результате чего состав Ag–Au матрицы изменился. Непосредственные многочисленные контакты между тремя сосуществующими фазами (Ag–Au-матрица, Au_3Cu матрица табличек и пластинки AuCu) позволяют предполагать химическое равновесие между ними (табл. 3).

Состав Ag–Au-матрицы (мас. %): Au – 84.2, Ag – 13.2, Cu – 2.2, Pd – 0.6 (n = 7), формула

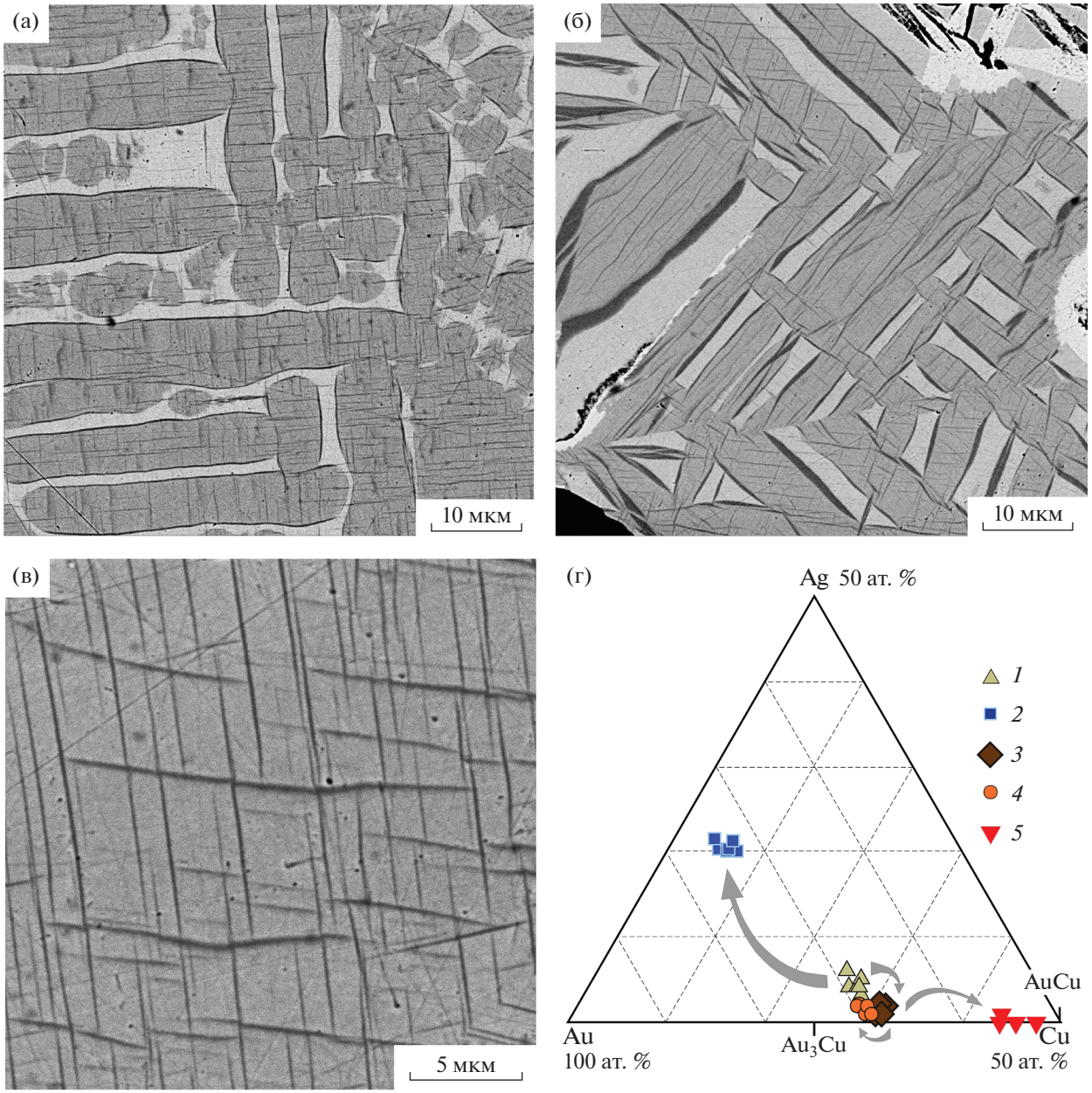

Рис. 8. Трехфазная таблитчатая структура распада Au–Ag–Cu-твердого раствора с высоким содержанием меди. (а) – в светлой Ag–Au-матрице заключены таблички фазы $Au_{3-x}Cu$ (темные), которые распадаются с образованием Au_3Cu, составляющей матрицу табличек, и тонких пластинок AuCu в ней; (б) – наиболее толстые пластинки AuCu развиваются по границе между табличками и Ag–Au-матрицей, белые пятна с черными кавернами – вторичное высокопробное золото; (в) – пластинки AuCu в Au_3Cu-матрице; (г) – состав исходного твердого раствора (*1*), Au–Ag-матрицы (*2*), фазы $Au_{3-x}Cu$ (*3*), фазы Au_3Cu (*4*), фазы AuCu (*5*). Полированный шлиф, снимки в отраженных электронах.

$Au_{0.72}Ag_{0.21}Cu_{0.06}Pd_{0.01}$. Состав фазы $Au_{3-x}Cu$ (табличек), мас. %: Au – 84.3, Cu – 12.6, Pd – 1.8, Ag – 1.4 (n = 8), формула $Au_{2.61}Cu_{1.21}Pd_{0.10}Ag_{0.08}$. Состав фазы Au_3Cu (матрицы табличек), мас. %: Au – 85.0, Cu – 11.6, Pd – 1.8, Ag – 1.5 (n = 7), формула $Au_{2.68}Cu_{1.13}Pd_{0.10}Ag_{0.09}$. Состав фазы AuCu (мас. %): Au – 77.3, Cu – 21.3, Pd – 1.1, Ag – 0.3 (n = 6), формула $Au_{1.06}Cu_{0.90}Pd_{0.03}Ag_{0.01}$.

Состав матрицы табличек отличается от валового состава табличек всего на 1 мас. % Cu, но это различие имеет принципиальное значение: избыток меди в табличках выделяется в виде пластинок AuCu, а состав матрицы табличек определяет максимально возможное содержание Cu в фазе Au_3Cu.

Палладий распределяется между продуктами распада твердого раствора следующим образом. В

Таблица 3. Состав Au–Ag–Cu-твердого раствора с высоким содержанием меди и продуктов его распада на три фазы (мас. %)

Зерно	Au	Ag	Cu	Pd	Сумма
Au–Ag–Cu-твердый раствор					
31_3	83.86	3.38	11.22	1.66	100.12
31_6	84.62	2.45	11.21	1.64	99.92
31_9	84.38	4.45	10.17	1.30	100.3
31_16	84.31	2.99	10.92	1.63	99.85
31_17	84.95	3.35	10.87	1.54	100.71
31_20	84.38	2.91	11.06	1.46	99.81
31_23	83.85	3.72	10.85	1.25	99.67
Au–Ag-матрица между табличками					
31_3	84.03	13.45	2.31	0.60	100.39
31_6	84.58	13.48	2.37	0.68	101.11
31_9	84.20	12.98	1.96	0.83	99.97
31_16	84.04	13.58	1.76	0.88	100.26
31_17	84.65	13.02	2.69	–	100.36
31_20	84.14	12.88	2.22	0.64	99.88
31_23	84.03	13.22	2.41	0.60	100.26
Таблички (фаза $Au_{3-x}Cu$)					
31_3	84.06	1.14	12.60	2.20	100.0
31_6	84.02	1.53	12.73	1.80	100.08
31_9	84.03	1.43	12.63	1.72	99.81
31_15	84.31	1.27	12.11	2.03	99.72
31_16	84.49	1.22	12.68	1.70	100.09
31_17	84.11	1.44	12.43	1.75	99.73
31_20	83.84	1.48	12.62	1.57	99.51
31_23	85.29	1.55	12.66	1.25	100.75
Матрица табличек (фаза Au_3Cu)					
31_3	84.37	1.15	12.02	2.10	99.64
31_6	85.11	1.48	11.40	1.88	99.87
31_9	84.16	1.58	11.46	1.95	99.15
31_15	85.50	1.73	11.53	1.43	100.19
31_16	86.35	1.61	11.48	1.42	100.86
31_17	84.91	1.29	11.72	1.85	99.77
31_20	84.93	1.52	11.72	1.94	100.11
AuCu пластинки					
31_3	77.65	0.82	19.89	1.38	99.74
31_6	78.45	0.75	19.74	1.22	100.16
31_15	76.67	–	22.50	0.80	99.97
31_16	76.65	–	22.15	0.97	99.77
31_20	77.26	–	22.31	0.63	100.2
31_23	77.15	–	21.18	1.28	99.61

Примечание. Прочерк – содержание элемента ниже порога обнаружения.

Au–Ag-матрице содержание Pd составляет в основном 1–3 ат. %, в фазе Au_3Cu оно несколько выше (1–4.5, до 5.1 ат. %) и обычно превышает содержание Ag (0.6–3.8 ат. %). Фаза AuCu в некоторых зернах содержит 0.8–1.8 ат. % Pd, в других – 2.6–3.4 ат. % Pd при содержании Ag до 1 ат. %.

ФАЗА Au_3Cu

Фаза Au_3Cu является либо непосредственным продуктом распада Au–Ag–Cu-твердого раствора на две фазы, либо, при распаде на три фазы, появляется в результате распада высокотемпературного медистого золота ($Au_{3-x}Cu$ и $Au_{1+x}Cu$) на Au_3Cu и AuCu.

Состав фазы Au_3Cu заключен в довольно широких пределах, содержание Cu в ней составляет 23.9–29.6 ат. % (рис. 9). Содержание Au в фазе Au_3Cu изменяется от 72.4 до 65.3 ат. %, содержание Pd заключено в основном в пределах 1.2–4.7 (максимально 5.1 ат. %), присутствует также небольшая примесь Ag (0.6–3.8 ат. %). Состав фазы Au_3Cu с минимальным содержанием Cu: $Au_{2.90}Cu_{0.95}Pd_{0.08}Ag_{0.07}$, с максимальным содержанием Cu: $Au_{2.61}Cu_{1.18}Pd_{0.15}Ag_{0.06.}$ Фаза Au_3Cu является интерметаллидом, ее полная формула $(Au, Pd, Ag)_3Cu$.

При распаде на две фазы содержание меди в составе фазы Au_3Cu изменяется от 23.9–27.9 ат. % (пластинки) при относительно небольшом содержании меди в исходном твердом растворе до 27.1–28.8 ат. % (таблички) при ее высоком содержании. Обособления Au_3Cu заметно богаче медью по сравнению с пластинками Au_3Cu, приближаясь по составу к табличкам Au_3Cu. В целом, по мере увеличения содержания меди в фазе Au_3Cu, в равновесном составе Ag–Au-матрицы увеличивается содержание Ag. При распаде на три фазы состав фазы Au_3Cu, находящейся в равновесии с AuCu, характеризуется наиболее высоким содержанием меди (26.1–29.6 ат. %), а Ag–Au-матрица – наиболее высоким содержанием серебра (рис. 10).

Максимально возможное содержание меди в составе фазы Au_3Cu при низкой температуре наглядно проявляется при распаде фазы $Au_{3-x}Cu$ с выделением избыточной меди в виде пластинок AuCu. В области с относительно низким содержанием меди в Au–Ag–Cu-твердого растворе (рис. 6г) фаза $Au_{3-x}Cu$ содержит в среднем 29.7 ат. % Cu, максимальное содержание Cu в фазе Au_3Cu составляет 29.5 ат. %. В области с относительно высоким содержанием меди в Au–Ag–Cu-твердом растворе (рис. 8г, табл. 3) фаза $Au_{3-x}Cu$ в среднем содержит 30.2 ат. % Cu, максимальное содержание Cu в фазе Au_3Cu составляет 29.2 ат. %. В области с промежуточными содержаниями меди в Au–Ag–Cu-твердом растворе (рис. 7г, табл. 2)

максимальное содержание меди в фазе Au_3Cu, образующейся при распаде фазы $Au_{1+x}Cu$, составляет 29.6 ат. % Cu.

Таким образом, предельное содержание Cu в фазе Au_3Cu, равновесной с фазой AuCu, практически не зависит от состава исходного Au–Ag–Cu-твердого раствора и определяется температурой отжига золота после его распада. Здесь уместно привести результаты экспериментальных исследований, согласно которым при 240°C в наиболее богатой медью фазе Au_3Cu содержание Cu составляет 38.5 ат. % (Okamoto et al., 1987) и, учитывая результаты изучения природного золота, уменьшается при снижении температуры.

Проведены рентгеновские исследования золота (проба 24106), содержащего 4.8 мас. % Cu с пластинчато-решетчатой структурой распада, на фоне которой присутствуют обособления Au_3Cu. Пластинки Au_3Cu содержат 25.6 ат. % Cu, обособления Au_3Cu – 27.0 ат. % Cu, матрица (твердый раствор Au–Ag) содержит 16 ат. % Ag. Дебаеграмма свидетельствует о наличии смеси двух кубических фаз с параметрами кристаллической решетки $a = 0.406$ нм (погрешность 0.004) для твердого раствора Au–Ag и $a = 0.396$ нм (погрешность 0.004) для фазы Au_3Cu.

Ранее рентгеновские исследования образцов золота такого же двухфазного строения, содержащих 5.63 и 8.59 мас. % Cu провели В.В. Мурзин и С.Г. Суставов (1989). Дебаеграммы надежно индицируются для смеси кубических фаз без признаков упорядочения. Расчет параметров кристаллической решетки для серебристой фазы (твердый раствор Au–Ag) дает значения $a = 0.407–0.409$ нм, для медистой фазы (Au_3Cu) $a = 0.397–0.399$ нм.

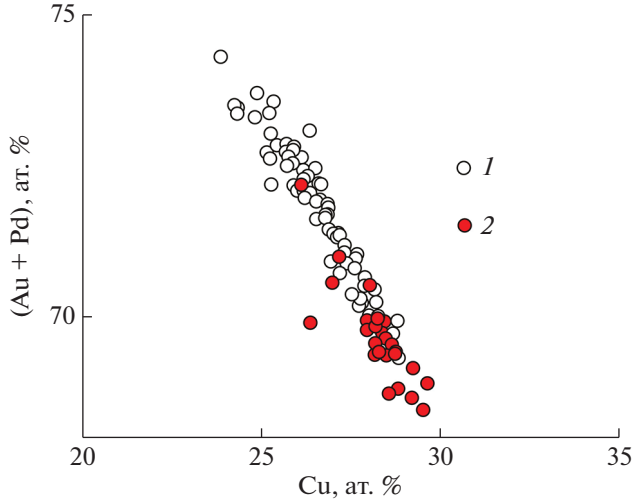

Рис. 9. Вариации состава фазы Au_3Cu ($n = 106$). *1* – двухфазное равновесие Au_3Cu + Au–Ag, *2* – трехфазное равновесие Au_3Cu + AuCu + Au–Ag.

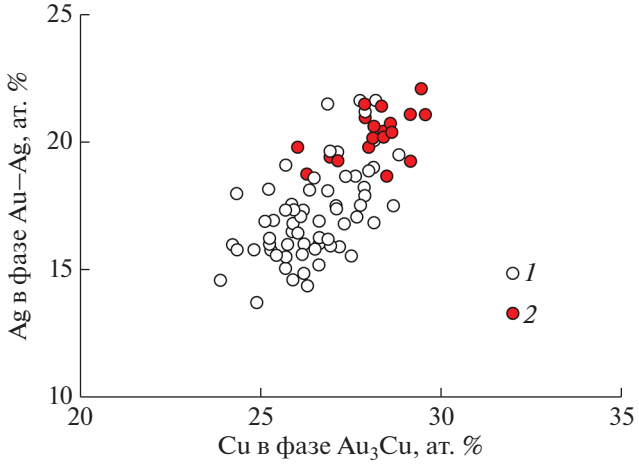

Рис. 10. Сопряженное изменение состава фазы Au_3Cu и равновесного с ней твердого раствора Au–Ag ($n = 85$). *1* – двухфазное равновесие Au_3Cu + Au–Ag, *2* – трехфазное равновесие Au_3Cu + AuCu + Au–Ag.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При понижении температуры Au–Ag–Cu-твердый раствор в богатой Au области в зависимости от его исходного состава остается гомогенным или распадается на две или три фазы. Равновесными фазами при распаде на две фазы являются Au_3Cu и Au–Ag-твердый раствор или AuCu и Au–Ag-твердый раствор, при распаде на три фазы – Au_3Cu, AuCu и Au–Ag-твердый раствор.

Фазовая диаграмма Au–Ag–Cu для низкой температуры, основанная на изучении самородного золота канадских месторождений, была предложена ранее (Knight, Leitch, 2001), при этом отмечалась недостаточность данных для определения фазовых соотношений в интервале между составами Au и Au_2Cu, включая Au_3Cu. Нами предлагается уточненная фазовая диаграмма (рис. 11), в которой надежно определено положение фазы Au_3Cu. Граница между однофазным полем и полями распада твердого раствора на две или три фазы (сплошная кривая линия) показана по результатам настоящего исследования с учетом работы (Knight, Leitch, 2001). Следует заметить, что при травлении золота в парах царской водки, структуры распада твердого раствора наблюдались при меньшем содержании меди со сдвигом упомянутой границы к вершине Au (Мурзин, Малюгин, 1983).

Золото со значительным преобладанием Cu над Ag в Au–Ag–Cu-твердом растворе, к которому на месторождении Чудное относится золото с содержанием Cu около 25 ат. %, можно рассматривать как бинарную систему Au–Cu. Соединение Au_3Cu при таком составе сплава образуется из

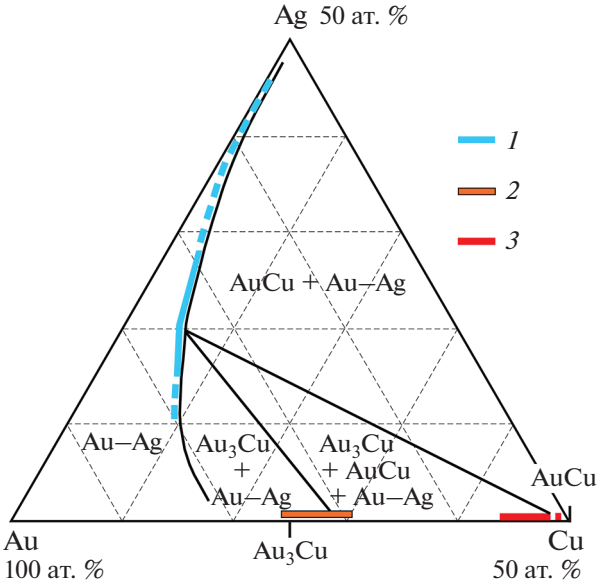

Рис. 11. Фазовая диаграмма Au–Ag–Cu в богатой Au области при низкой температуре. В левой части диаграммы поле Au–Ag-твердого раствора – самородное золото гомогенного (однофазного) строения. Состав фаз в структурах распада: *1* – твердый раствор Au–Ag, *2* – фаза Au_3Cu, *3* – фаза AuCu; прерывистые линии состава фаз по данным работы (Knight, Leitch, 2001).

неупорядоченного твердого раствора при понижении температуры примерно до 220°C (Дриц и др., 1979; Okamoto et al., 1987).

Распад Au–Ag–Cu-твердого раствора, начавшийся при 220°C, продолжался при понижении температуры в течение длительного (геологического) времени. Температура отжига, при которой окончательно была образована наблюдающаяся структура распада твердого раствора, может быть примерно определена по фазовой диаграмме Au–Cu (Федоров, Волков, 2016), построенной путем экстраполяции экспериментальных данных в область низких температур. Предельное содержание меди в фазе Au_3Cu, составляющее 29.6 ат. соответствует температуре отжига (низкотемпературного равновесия) около 100°C.

В строении самородного золота отражена последовательность его преобразований. Распад твердого раствора на две фазы (Au_3Cu + Au–Ag) прерывался локально проявленной собирательной перекристаллизацией пластинчато-решетчатой структуры распада с формированием обособлений Au_3Cu с относительно высоким содержанием Cu. При распаде твердого раствора с высоким содержанием меди изначально формировались таблички Au_3Cu с относительно высокими содержаниями Cu, равновесные с заключающей их Ag–Au матрицей. При распаде на две фазы (AuCu + Au–Ag) в начальной стадии образовались таблички AuCu, в последующем – пластинки AuCu.

При распаде твердого раствора на три фазы (Au_3Cu + AuCu + Au–Ag) вначале образуются наиболее богатые медью фазы – пластинки $Au_{1+x}Cu$ (Cu 40.4–41.9 ат. %) и $Au_{3-x}Cu$ (Cu 29.7–30.2 ат. %), заключенные в Cu-содержащей Au–Ag-матрице. На этой стадии отмечена локально проявленная собирательная перекристаллизация продуктов распада с образованием обособлений, не имеющих правильной геометрической формы. Впоследствии произошел распад нестабильных фаз медистого золота на фазы Au_3Cu и AuCu, сопровождавшийся, как правило, распадом Cu-содержащей Au–Ag-матрицы с образованием тончайших пластинок медистого золота.

Предельное содержание меди в фазе Au_3Cu, составляющее 29.6 ат. %, относится к температуре равновесия (отжига), реализованного на месторождении Чудное, при более высокой температуре содержание меди в фазе Au_3Cu, равновесной с AuCu, может быть выше.

Состав фазы Au_3Cu, присутствующей в ряде месторождений, в основном заключен в пределах, характерных для месторождения Чудное, но иногда отмечаются составы с более высоким содержанием меди.

На месторождении Золотая Гора на Среднем Урале, приуроченном к массиву гипербазитов, минералы группы медистого золота развиваются преимущественно в родингитах и хлоритолитах. Распространены тонкие пластинчатые срастания фазы Au_3Cu с тетрааурикупридом, являющиеся продуктом распада фазы, близкой по составу к Au_3Cu_2 (Спиридонов и др., 2005; Murzin et al., 2018). Фаза Au_3Cu имеет состав (в мас. %): Au 83.8–85.0; Cu 10.9–11.1; Ag 1.1–1.6; Hg 0.0–1.3, содержание Cu составляет 28 ат. % (Murzin et al., 2018). Распад твердого раствора проявляется также в виде решетчатых срастаний фазы AuCu и Hg-содержащего твердого раствора Au–Ag (Спиридонов, Плетнев, 2002; Murzin et al., 2018) и решетчатых срастаний фазы AuCu с высокопробным золотом (Спиридонов, Плетнев, 2002). Минерал Au_3Cu, помимо составной части структур распада, находится также в виде зерен гомогенного строения и образует каймы обрастания и замещения на купроауриде и аурикуприде. Состав минерала Au_3Cu варьирует – $Au_{2.66-2.96}Cu_{0.99-1.24}Ag_{0.03-0.11}Hg_{0-0.02}$ (n = = 17), содержание меди заключено в интервале 24.8–31.0 ат. % (Спиридонов, Плетнев, 2002).

На месторождении Керр (Онтарио, Канада) (Knipe, Fleet, 1997), заключенном в гидротермально измененных коматиитах, фаза Au_3Cu содержит 23.6–33.3 ат. % Cu, в среднем 27.1 ат. % Cu (n = 22). Фаза Au_3Cu имеет гранецентрированную кубическую решетку, a = 0.398 нм.

Медистое золото распространено в россыпи Уитон-Крик, а также в родингитах и зонах отальк-

кования среди серпентинитов на рудопроявлении 15-я Миля (Британская Колумбия, Канада). Авторы исследования (Knight, Leitch, 2001) обращают внимание на то, что богатая золотом фаза, содержание Cu в которой по трем представительным анализам составляет 30.1–31.8 ат. %, имеет состав более близкий к Au_2Cu, чем к Au_3Cu.

Вероятно, что во всех месторождениях, где отмечена фаза Au_3Cu с содержаниями Cu выше 30 ат. %, температура отжига была более высокой по сравнению с месторождением Чудное.

Большим разнообразием отличается самородное золото Кондерского и Скаергардского массивов, а также интрузивов Норильского района, в которых распространены Au–Cu фазы с высокими содержаниями палладия, иногда платины.

В россыпи, сопровождающей Кондерский щелочно-ультраосновной массив (Некрасов и др., 2001), медистое золото представлено фазами, близкими к Au_3Cu и AuCu с большими вариациями состава, которые наблюдаются в виде самостоятельных выделений или отдельных фаз в структуре распада твердого раствора.

Высоким содержанием палладия отличается медистое золото в Au–Pd рудах Скаергардского расслоенного габброидного массива в Гренландии (Рудашевский и др., 2014). К фазе Au_3Cu, содержащей в среднем Cu 24.3 ат. % и Pd 15.8 ат. % ($n = 76$), отнесены соединения, близкие к стехиометрическому $(Au, Pd)_3Cu$. К этой группе соединений тесно примыкает более многочисленная ($n = 132$) группа, отнесенная к сплавам (Au, Cu, Pd) с содержанием Cu 31 ат. % и Pd 8 ат. %. В зернах со структурой распада твердого раствора матрица содержит 32.8 ат. % Cu и 8.3 ат. % Pd, ламелли (фаза AuCu) содержит 44.1 ат. % Cu и 8.5 ат. % Pd ($n = 13$), в единичном случае состав матрицы соответствует стехиометрическому $(Au, Pd)_3Cu$. В нашей интерпретации соединения с содержанием Cu более 30 ат. % являются такой же фазой $(Au, Pd)_3Cu$, но с более высокой температурой отжига.

В Cu–Ni рудах Норильского района, приуроченных к дифференцированным интрузивам габброидного состава, Pd- и Pt-содержащие Au–Cu фазы, представлены тетрааурикупридом (AuCu), аурикупридом (Cu_3Au), Au_3Cu и сплавами (Au, Cu), среди последних выявлены составы, близкие к стехиометрическим Au_2Cu и Au_3Cu_2 (Спиридонов и др., 2004; Sluzhenikin, Mokhov, 2015). По нашему мнению, соединения с составами, близкими к Au_2Cu, являются относительно высокотемпературными фазами Au_3Cu.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение самородного золота месторождения Чудное с различным соотношением меди и серебра и наличием хорошо образованных структур распада твердого раствора позволило уточнить фазовые соотношения в богатой золотом области системы Au–Ag–Cu.

Самородное золото, представленное Au–Ag–Cu-твердым раствором, при температуре ниже 220°C в зависимости от его исходного состава остается гомогенным или распадается на две или три фазы. Равновесными фазами при распаде на две фазы являются Au_3Cu и Au–Ag-твердый раствор или AuCu и Au–Ag-твердый раствор, при распаде на три фазы – Au_3Cu, AuCu и Au–Ag-твердый раствор.

Фаза Au_3Cu является либо непосредственным продуктом распада Au–Ag–Cu-твердого раствора на две фазы, либо, при распаде на три фазы, появляется в результате распада высокотемпературного медистого золота на Au_3Cu и AuCu.

Согласно экспериментальным исследованиям, фаза Au_3Cu, образующаяся в результате упорядочивания твердого раствора Au–Cu при температуре 240°C, содержит 34–38.5 ат. % Cu, что весьма далеко от ее стехиометрического состава, но при снижении температуры проявлена тенденция к уменьшению содержания меди (Okamoto et al., 1987). Изучение самородного золота, охлаждавшегося до низких температур в течение длительного времени, показало продолжение тренда, наметившегося при экспериментальных исследованиях, а именно приближение состава фазы к стехиометрическому.

Фаза Au_3Cu имеет переменный состав, определяемый составом исходного Au–Ag–Cu-твердого раствора и температурой отжига (низкотемпературного равновесия). На месторождении Чудное содержание Cu в фазе Au_3Cu заключено в интервале 23.9–29.6 ат. %. Максимальное содержание Cu в фазе Au_3Cu (Cu 29.2–29.6 ат. %) зафиксировано при распаде богатых медью фаз $Au_{1+x}Cu$ (Cu 40.4–41.9 ат. %) и $Au_{3-x}Cu$ (Cu 29.7–30.2 ат. %) на Au_3Cu и AuCu. Таким образом, содержание Cu около 30 ат. % в фазе Au_3Cu является максимально возможным для низкой (около 100°C) температуры. Отмечающееся в ряде месторождений самородное золото, содержащее более 30 ат. % Cu, включая составы близкие к Au_2Cu (Cu 33.3 ат. %), также является фазой Au_3Cu, но с более высокой температурой отжига.

Авторы благодарны Э. М. Спиридонову за высказанные замечания и конструктивные предложения, которые были учтены при доработке статьи.

Исследования выполнены согласно госзаданию ИГ ФИЦ Коми НЦ Уро РАН при частичной поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-05-00393А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1. (1996) Под. ред. Н.П. Лякишева М.: Машиностроение. 992 с.

Дриц М.Е., Бочвар Н.Р., Гузей Л.С. и др. (1979) *Двойные и многокомпонентные сплавы на основе меди.* М.: Наука, 248 с.

Кузнецов С.К., Онищенко С.А. (2018) Золотоносность локальных участков метасоматического изменения риолитов месторождения Чудное (Приполярный Урал). *Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН* 12, 39-45.

Курнаков Н.С., Жемчужный С.Ф., Заседателев М. М. (1915) Превращения в сплавах золота и меди. *Журн. русского физико-химического общества* **47**, 871-897.

Ложечкин М. П. (1939) Новые данные о химическом составе “медистого золота”. *ДАН СССР* **24** (5), 454-457.

Малышев В.М., Румянцев Д.В. (1987) *Серебро.* М.: Металлургия, 320 с.

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. и др. (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.

Новгородова М.И., Цепин А.И., Горшков А.И., Кудревич И.М., Вяльсов Л.Н. (1977) Новые данные по кристаллохимии и свойствам природных интерметаллических соединений системы медь-золото. *Записки ВМО* **106** (5), 540-552.

Онищенко С.А., Кузнецов С.К., Тропников Е.М. (2020) Эпигенетические изменения медистого золота в структуре распада Au–Ag–Cu–Pd-твердого раствора. *ДАН. Науки о Земле* **492** (2), 35-38.

Пальянова Г.А., Мурзин В.В., Журавкова Т.В., Варламов Д.А. (2018) Au–Cu–Ag минерализация родингитов и нефритоидов Агардагского гипербазитового массива (Южная Тува, Россия). *Геология и геофизика* **59** (3), 300-321.

Покровский П.В., Мурзин В.В., Берзон Р.О., Юников Б.А. (1979) К минералогии самородного золота месторождения Золотая Гора. *Записки ВМО* **108** (3), 317-326.

Спиридонов Э.М., Плетнев П.А. (2002) Месторождение медистого золота Золотая Гора (о “золото-родингитовой” формации). М.: Научный мир. 220 с.

Спиридонов Э.М., Кулагов Э.А., Куликова И.М. (2004) Ассоциации минералов палладия, платины и золота в рудах Норильского месторождения. *Геология рудных месторождений* **46** (2), 175–192.

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.

Спиридонов Э.М. (2010) Обзор минералогии золота в ведущих типах Au минерализации. *Золото Кольского полуострова и сопредельных регионов* (Под ред. Войтеховского Ю.Л). Апатиты, 143-171.

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.

Рудашевский Н.С., Рудашевский В.Н., Ниелсен Т.Ф.Д. (2015) Интерметаллиды и сплавы меди и палладия в золото-палладиевых рудах Скаергардского массива (Гренландия). *Записки РМО* **144** (1), 30-53.

Тарбаев М.Б., Кузнецов С.К., Моралев Г.В., Соболева А.А., Лапутина И.П. (1996) Новый золото-палладиевый тип минерализации в Кожимском районе Приполярного Урала (Россия). *Геология рудных месторождений* **38** (1), 15-30.

Федоров П.П., Волков С.Н. (2016) Фазовая диаграмма системы Au–Cu. *Журн. неорганической химии* **61** (6), 809-812.

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.

Knipe S.W., Fleet M.E. (1997) Gold-copper alloy minerals from the Kerr Mine, Ontario. *Can. Miner.* **35** (3), 573-586.

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.

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., Murzin V., Borovikov A., Karmanov N., Kuznetsov S. (2021) Native Gold in the Chudnoe Au-Pd-REE Deposit (Subpolar Urals, Russia): Composition, Minerals in Intergrowth and Genesis. *Minerals.* 11, 451-476.

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

Subramanian P.R., Laughlin D.E. (1991) Pd–Cu (Copper–Palladium). *J. Phase Equilibria* **12** (2), 231-243.