

## Структуры распада синтетических твёрдых растворов в системе Cu–Fe–Au–S

Е. В. Ковальчук<sup>1</sup>, Д. А. Чареев<sup>2</sup>, Б. Р. Тагиров<sup>1</sup>, М. А. Кох<sup>1</sup>, А. В. Мохов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН

<sup>2</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН

[geofishko@gmail.com](mailto:geofishko@gmail.com)

Методом синтеза в расплавах солей при температуре 650–700 °С в присутствии избытка золота синтезированы сульфиды меди и железа. В продуктах синтеза обнаружены следующие фазы: 1) сульфиды, по составу близкие к борниту, которые находятся в поле составов борнита ( $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), 2) халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ), и 3) сульфиды меди, близкие по составу к нуккундамиту ( $\text{Cu}_{3,4}\text{FeS}_4$ ), идаиту ( $\text{Cu}_{5,5}\text{FeS}_{6,5}$ ) и ковеллину ( $\text{CuS}$ ). Золото в борните выделяется в виде фазы, имеющей вид ламелей, характерных для структур распада (замещения), а в нуккундамите (идаите) образует выделения медистого золота или фазы, по составу близкой к  $\text{CuAuS}$ . В продуктах опытов эта фаза существует как в виде мелких однородных «свежих» зёрен, так и в виде гетерогенных «червеобразных» сростаний

*Ключевые слова:* сульфиды, борнит, халькопирит, золото, синтез, расплавы солей

**Ссылка:** Ковальчук, Е. В., Д. А. Чареев, Б. Р. Тагиров, М. А. Кох, А. В. Мохов (2012), Структуры распада синтетических твёрдых растворов в системе Cu–Fe–Au–S, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG.

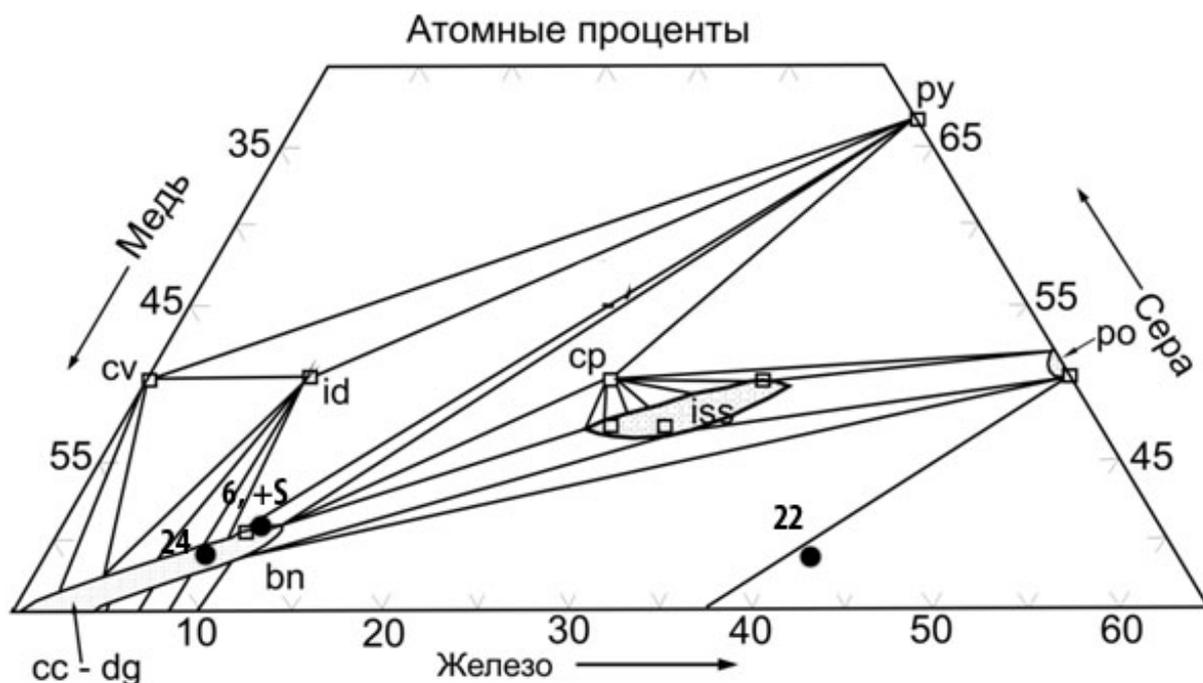
Выполнен лабораторный синтез сульфидов в системе Cu–Fe–Au–S при температуре 650 – 700 °С в эвтектических расплавах смеси хлоридов Cs, Na и K. Исходными веществами для синтеза служили порошки меди, железа и серы, которые смешивались с небольшим количеством  $\text{Au}_2\text{S}$  (~ 20 мг на 1 г смеси металлов и серы) и запаивались в вакуумированной кварцевой ампуле вместе с полоской золотой фольги и соевым флюсом (68 вес.% CsCl, 17% KCl, 15% NaCl). В ряде опытов в ампуле содержался избыток серы, расплав которой контролировал летучесть серы в ходе опыта. Составы шихты (24 опыта) перекрывали область от халькозина ( $\text{CuS}$ ) до ассоциации промежуточный твёрдый раствор (iss) – пирит ( $\text{FeS}_2$ ) – пирротин ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ). Ампулы выдерживались в горизонтальных печах при желаемой температуре в течение месяца, после чего либо охлаждались в печи, либо закаливались в холодной воде.

Химический состав минералов изучался на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200 фирмы JEOL. Анализ основных компонентов Cu, Fe, S осуществлялся при ускоряющем напряжении 20 kV, токе на цилиндре Фарадея 20 nA, диаметре зонда 1–2 мкм при локальном анализе, для валовых анализов диаметр зонда варьировался от 5 до 20 мкм. Время экспозиции на основные элементы составляло 10 сек, на Au 30 сек. Измерение примесного Au осуществлялось при ускоряющем напряжении 20 kV, токе на цилиндре Фарадея 100 nA, времени экспозиции 200 сек., диаметре зонда 1 мкм, что позволило снизить предел обнаружения до 0.01 мас.% (100 ppm). Для обеспечения электропроводимости образцы напылялись тонким слоем углерода. Расчет поправок осуществлялся по методу ZAF-коррекции с использованием программы фирмы JEOL. В качестве стандартов использовались соединения:  $\text{CuFeS}_2$ , Au.

Поскольку закалка ампул была не мгновенной, а занимала от ~ 10 секунд до часа, в продуктах ряда опытов были обнаружены фазы, неустойчивые при 650 и 700 °С. Поэтому мы полагаем, что полученные нами результаты в большей степени соответствуют диаграмме фазовых взаимоотношений при 400 °С (рис.1). На диаграмме отмечены точки первоначального состава шихты для трех наиболее показательных опытов № 6, 22, 24. Отметим, что в опыте 24 в ампуле содержался избыток серы, которая при параметрах опыта находилась в жидком виде и контролировала летучесть серы. В опыте 24 в верхней части ампулы находился пирротинный индикатор, который не реагировал с составом шихты и позволил по составу пирротина определить величину  $\lg f(\text{S}_2) = -1.52$ .

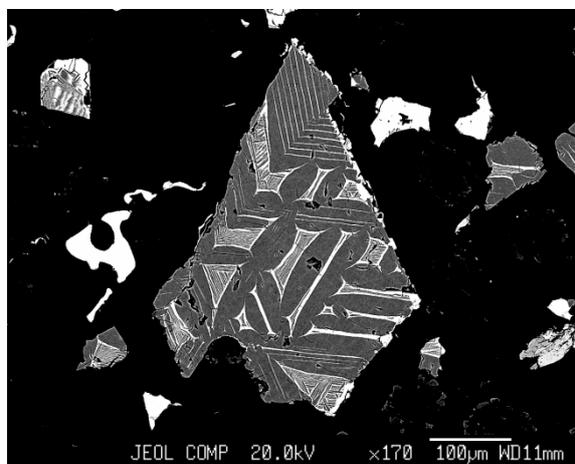
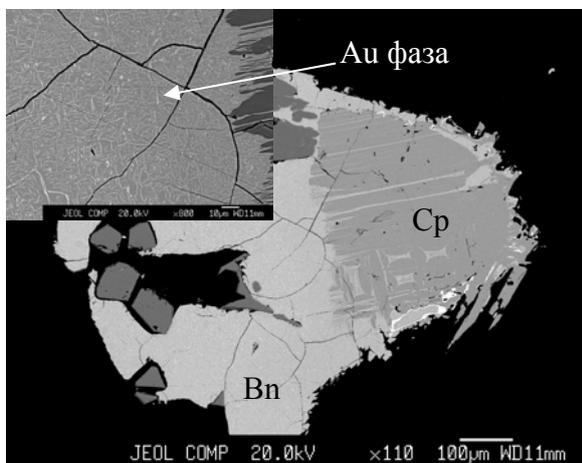
По результатам опыта нами наблюдались ряд характерных структур роста (или распада):

**Структуры I типа.** Опыт 6. В опыте наблюдаются классические структуры распада халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ) и борнита (рис.2). Золото тяготеет к борниту, в котором присутствуют ламели золотосодержащей фазы, выделения которой определённым образом ориентированы. Вероятно, эта ориентировка связана со структурой борнита. Состав борнита в данных опытах близок к теоретическому ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) при небольшом недостатке Fe ( $C(\text{Au})=1.7$  мас.%,  $C(\text{Fe})=9$  мас.% при теоретическом содержании 11.12 мас.% в  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ). Вероятно, золотосодержащая фаза по составу отличается от металлического золота, поскольку визуально её количество в борните составляет около 10 %, в то время как концентрации Au, определённые методом РСМА, не превышают 2%. В халькопирите содержание золота ниже предела обнаружения РСМА ( $C(\text{Au})<0.01$  мас.%).



cc-халькозин; dg-джарлеит; bn-борнит; cv-ковеллин; id-идаит; cp-халькопирит; ро-пирротин; py- пирит; iss- промежуточный твердый раствор

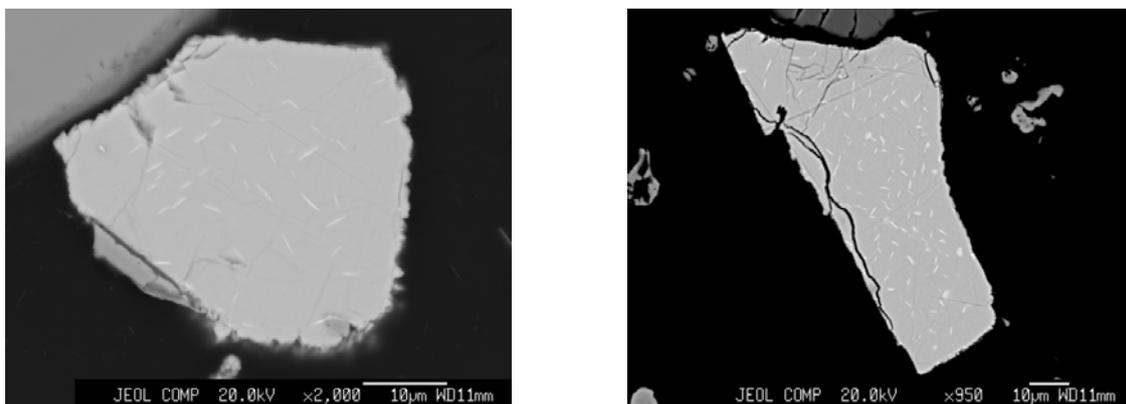
**Рис.1** Схематические фазовые взаимоотношения в центральной части системы Cu–Fe–S при  $T=400$  °С. Точками показаны исходные составы шихты для опытов, рассмотренных в настоящей работе. В ходе опытов составы сместились за счёт растворения компонентов смеси в солевом флюсе



**Рис. 2.** Структуры I типа – борнит и халькопирит как продукты распада твёрдого раствора. Во врезке (слева) показано распределение Au фазы

## КОВАЛЬЧУК И ДР.: СТРУКТУРЫ РАСПАДА

**Структуры II типа.** Опыт 22. В борните наблюдается равномерное ориентированное распределение мелких ламелей Au фазы. Ориентировка этих фаз, так же как и в опыте 6, может быть связана со структурой борнита. Состав борнита наиболее приближен к  $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$  (ср.знач  $\text{Cu}$ -61.6 мас.%;  $\text{Fe}$ -10.9 мас.%;  $\text{S}$ -26.8 мас.% при теоретическом составе  $\text{Cu}$ -63.33 мас.%;  $\text{Fe}$ -11.12 мас.%;  $\text{S}$ -25.55 мас.%). Валовое (усреднённое по площади участков зерна с равномерно рассеянными выделениями Au фазы) содержание золота около 0.3 мас.% Au. Если предположить, что Au фаза выделилась при закалке, а при параметрах опыта золото было связано в структуре борнита, то такое невысокое (по сравнению со структурами I типа, опыт 6) содержание золота, скорее всего, связано с тем, что идеальная структура борнита не вмещает большое количество примесного Au.



**Рис 3.** Структуры II типа. Распределение Au фазы (светлые выделения игольчатой формы) в борните.

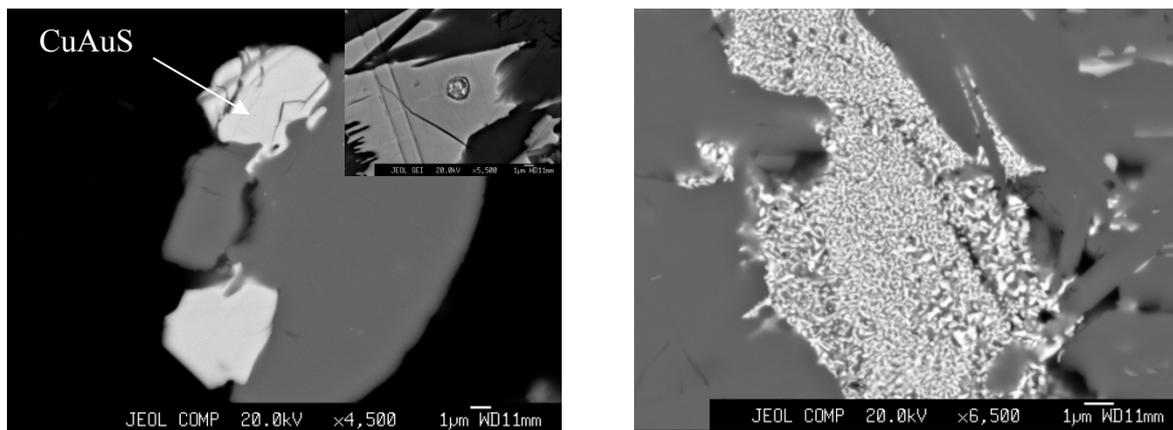
**Структуры III типа.** Опыт 24. Соотношение металлов и серы в твердых фазах примерно 1:1, но в центральных частях, обогащенных Au фазой, Fe присутствует в количестве до 5-6 мас.%, в то время как в краевых частях (каемках) Fe практически отсутствует (до 0.5%). Железистая фаза по составу близка к нукундамиту ( $\text{Cu}_{3,4}\text{FeS}_4$ ) и идаиту ( $\text{Cu}_{5,5}\text{FeS}_{6,5}$ ), а каймы соответствуют ковеллину ( $\text{CuS}$ ) и, вероятно, образовались в ходе охлаждения, поскольку верхний температурный предел устойчивости ковеллина соответствует 507 °С. Присутствие этих минералов подтверждено рентгенофазовым методом анализа вещества. Характер распределения золотосодержащих фаз дает нам возможность предположить, что изначально образовывалось большое количество центров кристаллизации сульфида, т.е. мелких зерен, на поверхности которых сорбировалось Au. Впоследствии из агрегатов мелких зерен образовывались более крупные, а Au выделялось в виде собственной фазы, которая в ряде случаев близка к  $\text{CuAuS}$ , либо в виде медистого Au. Возможно, что мелкие срастания зерен иногда просто захватывались более крупными зёрнами (рис.3).



**Рис.4.** Структуры III типа. Распределение Au фазы (светло-серые выделения, по составу близки к  $\text{CuAuS}$ ) в идаите (нукундамите). Краевые части зёрен без золотой фазы по составу близки к ковеллину

## КОВАЛЬЧУК И ДР.: СТРУКТУРЫ РАСПАДА

В ходе работы в продуктах ряда опытов была обнаружена фаза состава, близкого к  $\text{CuAuS}$ . Она присутствовала как в виде мелких однородных «свежих» зёрен, так и в виде мелких червеобразных срастаний (рис. 5). Гомогенные выделения под пучком электронов очень сильно выгорают и являются неустойчивыми (крупный план на рис. 5, слева). Анализ этих фаз осуществлялся при ускоряющем напряжении 20 kV, токе на цилиндре Фарадея 100 nA и диаметре зонда 1 мкм. Содержания варьируют по Cu от 24 до 33 мас.%; Au от 42 до 73 мас.%; S от 9 до 16 мас.%. Такие вариации состава могут быть связаны как с неустойчивостью фазы, так и с тем, что в ряде случаев мы измеряли мелкие срастания, захватывая вмещающий сульфид.



**Рис. 5** Слева – «свежая» фаза  $\text{CuAuS}$ , во врезке показана фаза после проведения анализа; справа - червеобразные срастания, по составу близки к  $\text{CuAuS}$

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 10-05-00495 и 12-05-92601-КО) и гранта Президента Российской Федерации молодым российским ученым.*