

Механизм вхождения Au в In-, Fe- и In-Fe-содержащие синтетические кристаллы сфалерита по данным РСМА и ЛА-ИСП-МС

© 2019 г. Д. Е. Тонкачев¹, Д. А. Чареев^{1, 2, 3, 4}, В. Д. Абрамова¹, Е. В. Ковальчук¹, И. В. Викентьев¹, Б. Р. Тагиров¹

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), 119017, Москва, Старомонетный переулок, 35, e-mail: tonkacheev@mineralog.com

²Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, МО, г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 4

³Физико-технологический институт Уральского федерального университета, г. Екатеринбург

⁴Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, г. Казань

Поступила в редакцию 28.01.2019 г., принята к печати 13.02.2019 г.

Объект исследования. Сфалерит является широко распространенным минералом, который может встречаться в месторождениях различного типа, где накапливает ценные примеси. В числе этих примесей наиболее ценной является золото. Вопрос о форме нахождения Au в сфалерите является дискуссионным. **Методы.** В данной работе с использованием методов газового транспорта и солевого расплава были синтезированы серии образцов In-, Fe- и In-Fe-сфалерита. Опыты выполнены при $\approx 800^\circ\text{C}$ с присутствием в системе металлического золота. Продукты синтеза были изучены методами РСМА и ЛА-ИСП-МС. **Результаты.** Кристаллы сфалерита содержали от 0 до 2.5 мол. % In и от 0 до 40 мол. % FeS. Все примесные элементы равномерно распределены в полученных кристаллах. После закалки сфалерит сохранял золото в “невидимой” форме. Наши данные доказывают, что наблюдающееся значительное увеличение концентрации Au в сфалерите прямо связано с присутствием в нем In (до 1.02 мас. % Au) и в меньшей степени Fe (до ≈ 600 г/т Au). Эти элементы замещают Zn в его кристаллической структуре в соответствии со схемами: $\text{Au}^+ + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2 \text{Zn}^{2+}$ или $\text{Au}^+ + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow 2 \text{Zn}^{2+}$, что согласуется с результатами исследования синтезированных фаз с помощью метода рентгеновской спектроскопии поглощения. **Результаты.** Более высокая фугитивность серы в системе, при наличии In, приводит к значительному увеличению степени вхождения золота в сульфид цинка. Концентрация Au, равномерно рассеянного в кристаллах сфалерита без прочих примесей, не превышает 10 г/т для данных условий синтеза и не зависит от фугитивности серы в системе.

Ключевые слова: ЛА-ИСП-МС, РСМА, сфалерит, газовый транспорт, раствор-расплавный метод, золото, индий, изоморфизм, твердый раствор, примесь, фугитивность серы

The substitution mechanism of Au in In-, Fe- and In-Fe-bearing synthetic crystals of sphalerite, based on the data from EPMA and LA-ICP-MS study

Dmitry E. Tonkacheev¹, Dmitry A. Chareev^{1, 2, 3, 4}, Vera D. Abramova¹, Elena V. Kovalchuk¹, Ilya V. Vikentyev¹, Boris R. Tagirov¹

¹Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, RAS, 35 Staromonetnyi lane, Moscow 119017, Russia, e-mail: dtonkacheev@mineralog.com

²Institute of Experimental Mineralogy RAS, 4 Akad. Osip'yan st., Moscow district, Chernogolovka 142432, Russia

³Institute of Physics and Technology. Ural Federal University, Ekaterinburg

⁴Kazan Federal University, Kazan

Received 28.01.2019, accepted 13.02.2019

Research subject. Sphalerite (ZnS) is a widespread mineral that can be found in various depositional environments. During formation, this mineral can accumulate minor and trace impurities, with gold being one of the most valuable component. The issue of the chemical state of Au in sphalerite has been much discussed recently. **Methods.** Samples of In-, Fe- and In-Fe-bearing sphalerite with a composition ranging from 0 to 2.5 mol.% In_2S_3 and 0 – 40 mol.% FeS were synthesized in an Au-saturated system using gas transport and salt flux techniques. The resulting products were subsequently investigated using EPMA and LA-ICP-MS. **Results.** All the elements under investigation are found to be homogeneously distributed within

Для цитирования: Тонкачев Д.Е., Чареев Д.А., Абрамова В.Д., Ковальчук Е.В., Викентьев И.В., Тагиров Б.Р. (2019) Механизм вхождения Au в In-, Fe- и In-Fe-содержащие синтетические кристаллы сфалерита по данным РСМА и ЛА-ИСП-МС. *Литосфера*, 19(1), 148–161. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-1-148-161

For citation: Tonkacheev D.E., Chareev D.A., Abramova V.D., Kovalchuk E.V., Vikentyev I.V., Tagirov B.R. (2019) The substitution mechanism of Au in In-, Fe- and In-Fe-bearing synthetic crystals of sphalerite, based on the data from EPMA and LA-ICP-MS study. *Litosfera*, 19(1), 148–161. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-1-148-161

the sphalerite matrix. After quenching, sphalerite is shown to retain Au. Our data indicates that the observed increase in Au concentration is caused by the presence of In (up to 1.02 wt % Au) and, to a lesser extent, by that of Fe (up to ≈ 600 ppm Au). These elements substitute Zn in the crystal structure of sphalerite following the scheme $Au^+ + In^{3+}(Fe^{3+}) \leftrightarrow 2Zn^{2+}$, which is in good agreement with previous data obtained using the XAS method. *Conclusions.* A higher sulphur fugacity in the system leads to a more significant accumulation of Au in sphalerite. The concentration of Au in pure sphalerite does not exceed 10 ppm under our experimental conditions and does not depend on the activity of sulphur in the system.

Keywords: LA-ICP-MS, EPMA, sphalerite, gas transport method, salt flux method, gold, indium, admixture, solid solution, fugacity of sulphur

Acknowledgements

The study was performed with financial support of RGNF grant No. 14-17-00693-P, in a final stage – of the grant RFBR No. 18-05-70041.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение химического состояния и распределения элементов-примесей в сульфидах, а также оценка их возможных максимальных концентраций в минералах представляют собой актуальную задачу. Концентрация примесей в природных образцах нередко оказывается значительно ниже теоретически возможной. Среди всего разнообразия рудных минералов сфалерит является одним из самых важных, так как способен формироваться в различных геологических условиях, а его состав очень чувствителен к химии флюидов и физико-химическим условиям кристаллизации. Он может накапливать множество элементов-примесей (например, Fe, Cu, Cd, Hg, Tl, Se), включая благородные и критические металлы Au, Ag, In, Mn, Ga, Sn и Ge. Так, для высокотемпературной гидротермальной обстановки широко известно присутствие In-содержащего сфалерита. Некоторые из них встречаются в “невидимой” форме, скорее всего, в виде наночастиц (например, Ag, Au, Cu), а другие (например, Fe, Cd, Mn, Hg, In) входят в структуру сфалерита изоморфно – в виде твердого раствора. Наконец, третья группа элементов, судя по всему, формирует микровключения, входя в состав собственных минералов внутри кристалла сфалерита (например, Pb, Bi, Sn, Co, Sb и др.) [Cook et al., 2009; Викентьев, 2015; и др.]. Знания о химическом состоянии элементов-примесей в сфалерите, как и о механизмах происходящих в нем замещений, могут помочь разработать наиболее эффективные технологии их извлечения на горно-обогатительных и металлургических комбинатах.

Золото, серебро и медь являются наиболее многочисленными – теми примесными компонентами, которые могут входить в структуру сфалерита в различных формах. Многие авторы отмечали высокую положительную корреляцию между содержанием Cu и In, например [Johan, 1998] или Ag и In в природном сфалерите, например [Murakami et al., 2013], что предполагает гетеровалентный механизм их изоморфного замещения согласно схемам: $Cu^+ + In^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$ и $Ag^+ + In^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$. Не-

которые авторы доказывают существование “невидимого” золота в сфалерите в концентрациях до ≈ 300 г/т [Asadi et al., 1999], однако типичные содержания для месторождений лежат в пределах 5–15 г/т Au [Бортников и др., 2000; Cook et al., 2009; Викентьев, 2015; и др.]. Природный сфалерит также содержит Fe – обычно в пределах до 10 мас. % (максимально 26 мас. %).

Результаты предварительных опытов по высокотемпературному синтезу [Tonkacheev et al., 2015] показали, что содержание Au в сфалерите, в который одновременно было добавлено большое количество примесных компонентов (Fe, Mn, Cd, In, Se, Cu), обычных для природных обстановок, почти в 300 раз больше (2890 г/т), чем в чистом ZnS (до ≈ 10 г/т), и более чем в 10 раз превышает концентрацию Au в Fe-сфалерите (230 г/т). Задача настоящей работы – путем изучения зависимости между концентрациями примесных элементов, способных находиться в разном валентном состоянии (Au^{+1} , In^{+3} , Fe^{+3}), установить схему изоморфного замещения в сфалерите и определить диапазон концентраций элементов-примесей, при котором их распределение остается гомогенным. В ходе работы была найдена четкая положительная корреляция между содержанием In и Au в синтезированном сфалерите при их равномерном распределении в кристаллах, что соответствует изоморфному замещению по схеме $Au^+ + In^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$. Примесь Fe также способствует увеличению содержания Au в сфалерите, хотя и в меньшей степени, чем примесь In. Установленная в нем схема гетеровалентного изоморфизма может быть распространена и на другие элементы в степени окисления +1 и +3.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Методом газового транспорта и в солевом расплаве описанном в работах [Чареев, 2016; Чареев и др., 2016, Chareev et al., 2017] было выращено 46 образцов In-содержащего, 17 – Fe-содержащего и 13 – Fe-In-содержащего сфалерита. Исходными веществами были порошок чистого вюртцита (ZnS) и несколько мг In_2S_3 или троилит (FeS). Трои-

лит был получен методом сухого синтеза из чистых элементов с небольшим избытком серы при 400°C в течение 7 дней. Исходные фазы (ZnS, FeS и In₂S₃) были измельчены и помещены в ампулу из кварцевого стекла (внешний диаметр 10–11 мм, внутренний диаметр 8 мм и длина ≈ 110 мм) вместе с проволокой из Au во всю длину ампулы и транспортными реагентами (I₂ или NH₄Cl, метод газового транспорта) или соляной смесью (NaCl/KCl, метод синтеза в солевом расплаве). Для метода солевого расплава его количество составляло около 50–60% от объема ампулы. Для выявления зависимости содержания золота от фугитивности серы в некоторые ампулы дополнительно было введено строго рассчитанное количество серы (до 0.035 г). Из подготовленных к запайке ампул был откачан воздух до давления в 10⁻² торр. Затем они были герметично запаяны с помощью пламени кислородной горелки, помещены в горизонтальную трубчатую печь и оставлены в ней на период от 16 дней до 2 месяцев. Температура на горячем и холодном концах ампулы контролировалась с помощью термопар. Температура на горячем конце ампул составляла 850°C, а общий температурный градиент в печах был от 50 до 100°C. В конце эксперимента ампулы были закалены в холодной воде. Кристаллы сфалерита были отобраны с холодного конца ампулы и отмыты. Стоит отметить, что активность Au контролировалась присутствием Au-проволоки, а получившиеся агрегаты часто представляли собой срастания сфалерита с частичками самородного золота и самородной серы. Поэтому мы полагаем, что концентрация Au в сфалерите является близкой к максимально возможной для данных условий синтеза.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения химического состава полученных кристаллов использовались методы рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором (ЛА-ИСП-МС). Данные, полученные с их помощью, хорошо согласуются между собой. Метод РСМА в основном использовался для определения “макросостава” образцов, а ЛА-ИСП-МС – для определения уровня содержания и равномерности распределения примесных компонентов.

РСМА анализы проводились на электронном микроскопе JEOL JXA-8200, оснащенном пятью волновыми спектрометрами, при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе на цилиндре Фарадея 20 нА и диаметре пучка 1 мкм. Время экспозиции для Zn (Kα, LIF) и S (Kα, PET) на пике составляло 10 с, а на фоне – по 5 с с обеих сторон; в качестве стандарта использовался ZnS. Для примесных компонентов время экспозиции (Т) составляло (указано время экспозиции на пике, а затем на фоне): для Fe (Kα,

LIF) и Cu (Kα, LIF) – 20 и 10 с, для Cd (Lα, PET) и Mn (Kα, LIF) – 30 и 15 с, для In (Lα, PET) – 30–100 с и 15–50 с, для Se (Lα, TAP) – 40 и 20 с, для Au (Mα, PET) – 100 и 50 с. В качестве стандартов использовались FeS₂, CuFeS₂, CdS, Mn, InSb, CdSe и Au. Погрешность анализа (2σ) интервала составляет (мас. %): для Cu – 0.06, для Fe – 0.05, для Cd, Se и Mn – 0.03, для In – 0.03 (при T = 30 с) и 0.023 (при T = 100 с), для Au – 0.024. При измерении низких концентраций Au ток на цилиндре Фарадея составлял 300 нА, ускоряющее напряжение – 20 кВ, аналитическая линия – Mα, кристалл-анализатор – PETH, время экспозиции на пике 100 с и по 50 с на фоне с обеих сторон, что позволило снизить предел обнаружения для 2σ интервала до 63 г/т.

При анализе методом ЛА-ИСП-МС использовался Thermo X Series 2 квадрупольный масс-спектрометр, соединенный с системой лазерной абляции New Wave 213. В качестве двух внешних стандартов применялись: стандарт Po-Stc, содержащий, в числе прочих элементов 18 г/т Au в пирротиновой матрице, который был синтезирован в ИГЕМ РАН по методу [Ballhaus et al., 2006] и аттестован в нескольких независимых лабораториях, и коммерческий сульфидный стандарт USGS MRM MASS-1 [Wilson et al., 2002]. В качестве внутреннего стандарта использованы изотопы ⁶⁶Zn и ³³S. Содержание изотопов ¹¹⁵In, ¹⁹⁷Au определялось при следующих параметрах съемки: диаметр пучка 40–60 мкм, энергия лазера 7–10 Дж/см² и частота 10 Гц. Абляция начиналась после 30 с. измерения фона. Скорость прожига по линии – 5 мкм/с. Пробоперенос осуществлялся потоком He (0.6 л/мин) с добавлением 6% H₂. На входе в масс-спектрометр He смешивался с Ar (0.8 л/мин). Погрешность анализа (2σ) для Au составляла 0.05–0.1 г/т. Расчет данных был произведен в приложении Iolite для программы Igor Pro [Paton et al., 2011]. Определение химического состава образцов проводилось в ЦКП “ИГЕМ-Аналитика”.

Фазовый состав синтезированных кристаллов определялся методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (аналитик М.С. Никольский).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Эксперименты с различными элементами-примесями и золотом

Первые эксперименты показали, что значительное количество золота может входить в кристаллическую структуру сфалерита, в который одновременно было добавлено большое число элементов-примесей – Fe, In, Mn, Cd, Cu, Se (обр. 1450 и 2033 в табл. 1). Спектры ЛА-ИСП-МС обр. 1450 показаны на рис. 1. Распределение всех элементов в этих образцах, по данным РСМА и ЛА-ИСП-МС, гомогенное. Данные порошковой рентгеновской дифрак-

Таблица 1. Состав синтетических кристаллов сфалерита с различными микропримесями

Table 1. Chemical composition of synthetic crystals of sphalerite with different admixtures

№ обр.	FeS, мол. %	PCMA, мас. % ($\pm 2\sigma$)										Формула	ЛА-ИСП-МС
		Zn	S	Fe	Mn	Cd	Se	In	Au	Cu	Сумма		Au, мас. % ($\pm 2\sigma$)
Метод газового транспорта с использованием I ₂ в качестве транспортного реагента, при 850°C на горячем и 800°C на холодном конце ампулы													
1440	2.58	64.74 (1.06)	33.81 (0.59)	1.49 (0.82)					—		100.04	Zn _{0.96} Fe _{0.03} S _{1.01}	0.0236 (0.0034)
1450	2.80	63.95 (0.51)	33.73 (0.32)	1.62 (0.13)	0.24 (0.05)	0.48 (0.11)	0.13 (0.07)	0.32 (0.03)	0.30 (0.05)		100.77	Zn _{0.95} Fe _{0.03} S	0.289 (0.046)
Метод солевого расплава (в эвтектической смеси NaCl/KCl), при 850°C на горячем и 800°C на холодном конце ампулы													
2033	4.02	63.56 (1.24)	32.57 (0.35)	2.30 (0.73)	0.50 (0.02)	0.50 (0.02)	0.27 (0.07)	0.14 (0.02)	0.25 (0.05)		100.09	Zn _{0.95} Fe _{0.04} Mn _{0.01} S _{0.99}	0.2382 (0.046)
1660	3.70	64.15 (0.50)	33.72 (0.11)	2.15 (0.07)	0.12 (0.02)	0.50 (0.04)	0.25 (0.03)	0.17 (0.02)	0.20 (0.01)		101.26	Zn _{0.94} Fe _{0.04} S _{1.01}	0.189 (0.011)
1661	3.24	65.08 (0.43)	33.82 (0.49)	1.89 (0.06)	—			0.22 (0.03)	0.20 (0.01)		101.21	Zn _{0.95} Fe _{0.03} S _{1.01}	0.0209 (0.010)
1662	1.67	64.77 (1.61)	33.37 (0.85)	0.96 (0.01)						0.56 (0.25)	99.66	Zn _{0.96} Fe _{0.02} Cu _{0.02} S _{1.01}	0.0077 (0.0046)
1663	4.20	64.17 (0.89)	33.51 (0.39)	2.44 (0.08)	0.50 (0.10)						100.62	Zn _{0.94} Fe _{0.04} S _{1.01}	0.0094 (0.0012)
1665*	4.33	63.29 (1.45)	33.33 (0.71)	2.48 (0.22)							99.10	Zn _{0.94} Fe _{0.04} S _{1.01}	0.0096 (0.0046)
1666		67.09 (0.64)	33.19 (0.23)				0.94 (0.06)				101.22	Zn _{0.99} SSe _{0.01}	0.0014 (0.0007)
1668	4.59	63.93 (1.06)	33.88 (0.24)	2.67 (0.10)							100.48	Zn _{0.94} Fe _{0.05} S _{1.01}	0.0132 (0.0010)

Примечание. В этой и всех остальных таблицах пустая ячейка означает, что данный элемент не был добавлен в систему; прочерк – концентрация этого элемента находится ниже предела обнаружения метода.

*Синтез выполнен с добавлением небольшого количества дополнительной серы в ампулу. Во всех остальных случаях избыток серы не добавляли.

Note. Empty boxes in all of the tables means that we did not add this elements in the particular ampoule. Dash means that the concentration of the element is below the limit of detection for the current method of investigation.

*Synthesis was performed with adding a few additional of sulfur in the ampoule. We did not add additional sulfur in other experiments.

тометрии свидетельствуют о том, что по фазовому составу оба образца представляют собой чистый сфалерит, хотя и наблюдается некоторое увеличение параметров его решетки. Концентрация Au составляет 0.2–0.3 мас. %.

Чтобы установить влияние каждого из этих элементов-примесей на содержание и характер распределения Au, была выполнена отдельная серия опытов по синтезу сфалерита с Au и индивидуальной примесью. Опыты выполнены методом солевого расплава. Результаты анализа полученных образцов представлены в табл. 1. Были выращены кристаллы сфалерита с примесью: (1) Fe и In, концентрация Au в нем составила 1890 г/т; (2) Fe и Cu, с 77 г/т Au; (3) Fe и Mn с 94 г/т Au; (4) Se, с 14 г/т Au; (5) Fe, без добавления избытка серы, с 132 г/т Au. Таким образом, наличие всех этих примесей способствовало вхождению Au в сфалерит. Распределение всех элементов-примесей в кристаллах сфалерита гомогенное (рис. 2). Установлено, что главной примесью, которая влияет на

содержание Au в сфалерите, является In. Это факт послужил толчком к синтезу нескольких серий In-содержащих сфалеритов. Поскольку большинство природных сфалеритов обычно содержат Fe, и этот элемент тоже влияет на содержание Au (см. табл. 1, рис. 2), было принято решение синтезировать несколько серий Fe-Au-содержащих кристаллов. Кроме того, была подготовлена серия образцов Fe-In-Au-содержащего сфалерита. Ниже обсуждаются результаты опытов для каждой из этих серий.

Эксперименты в системе ZnS–In₂S₃ с примесью Au

Максимальный перенос вещества наблюдался в случае синтеза в солевом расплаве. Размер и количество выращенных за определенное время кристаллов при использовании во время синтеза I₂ в качестве транспортного реагента значительно больше, чем при использовании NH₄Cl. Размер и общее количество выращенных кристаллов мини-

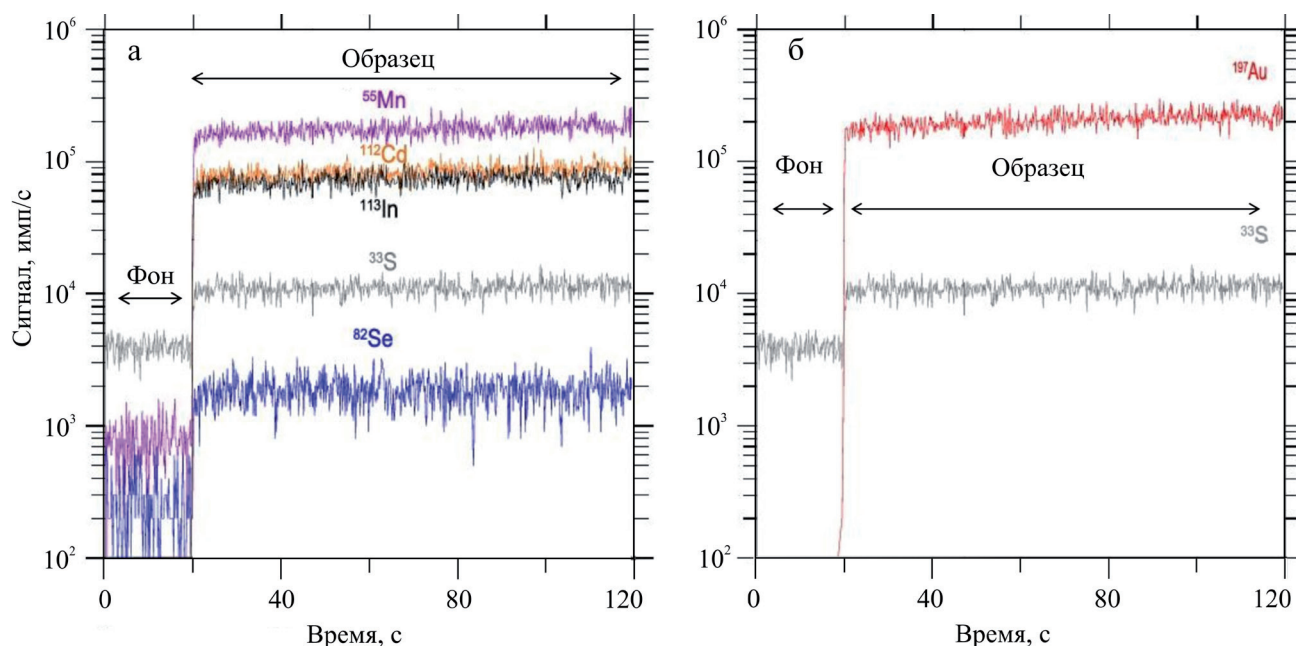


Рис. 1. Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС, полученный в результате прожига по линии обр. 1450 – сфалерит с примесью Fe, Mn, In, Cd, Se и Au.

Показаны следующие изотопы: а: ^{55}Mn , ^{113}In , ^{112}Cd , ^{82}Se и ^{33}S ; б: ^{197}Au и ^{33}S [Tonkacheev et al., 2015].

Fig. 1. Time-resolved LA-ICP-MS analysis spectra of the line ablated through sample of sphalerite with admixtures of Fe, Mn, In, Cd, Se and Au.

а: ^{55}Mn , ^{113}In , ^{112}Cd , ^{82}Se and ^{33}S ; б: ^{197}Au and ^{33}S [Tonkacheev et al., 2015].

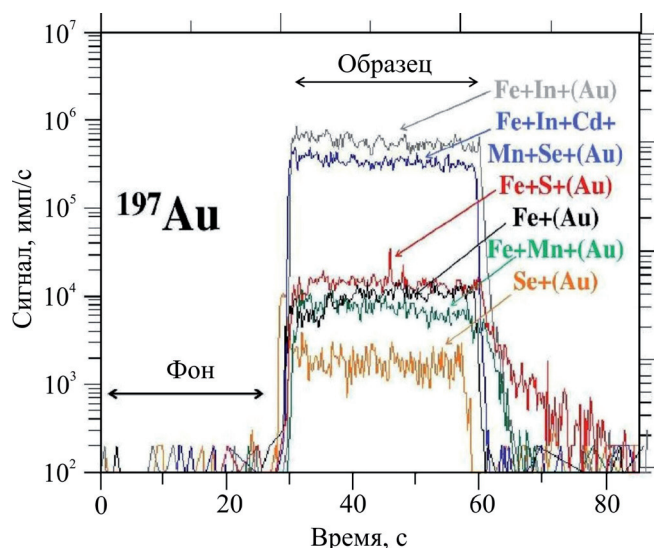


Рис. 2. Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС, полученный в результате прожига по линии образцов сфалерита с примесью Au и содержащих различные дополнительные элементы-примеси (обр. с 1660 по 1668, см. табл. 1).

Кристаллы синтезированы методом солевого расплава при 850°C [Tonkacheev et al., 2015].

Fig. 2. Time-resolved LA-ICP-MS analysis spectra of the line ablated through the samples of sphalerite

with different admixtures and Au (smp. 1660–1668 – see Table 1).

Crystals were synthesized using salt flux method at 850°C [Tonkacheev et al., 2015].

мальны в случае синтеза методом газового транспорта с добавлением избытка серы и максимальны в случае синтеза без него. Химический состав In-содержащих сфалеритов представлен в табл. 2. Прежде всего, следует отметить, что в отличие от системы ZnS–FeS, химический состав получившихся кристаллов не соответствует химическому составу исходной шихты (рис. 3). Этот факт можно объяснить трудностями в переносе In в ампуле в присутствии Zn, поэтому в большинстве случаев C_{In} в получившихся кристаллах ниже, чем в исходной смеси. Была получена серия кристаллов в диапазоне составов от 0 до 2.28 мас. % In и от 0.0005 до 1.02 мас. % Au (обр. 1997–2002, 2027–2032 и 5473–5479).

Морфология и цвет получившихся кристаллов немного варьировали. Чистый сфалерит – бесцветный. Цвет In-сфалерита меняется от светло-зеленого и желтоватого до желтого и оранжево-желтого при высоких содержаниях In. Форма кристаллов (рис. 4) изменяется от более или менее изометричной до таблитчатой вслед за увеличением содержа-

Таблица 2. Состав синтетических кристаллов сфалерита с примесью In и Au и исходной шихты

Table 2. Chemical composition of synthetic sphalerite crystals with admixture of In and Au and the starting mixture

№ обр.	InS _{1.5} в со- ставе ис- ходной шихты*, мол. %	Компоненты в составе кристаллов, мол. %				PCMA, мас. % ±(2σ)					ЛА–ИСП–МС, мас. % ±(2σ)	
		InS _{1.5} (PCMA)	InS _{1.5} (ЛА– ИСП–МС)	AuS _{0.5} ** (PCMA)	AuS _{0.5} ** (ЛА–ИСП– МС)	Zn	S	In	Au	Сумма	In	Au
Метод газового транспорта с использованием NH ₄ Cl в качестве транспортного реагента при 850°C на горячем кон- це и 800°C на холодном конце ампулы; синтез проводился в течение 25 дней; несколько мг дополнительной серы было добавлено в ампулу перед запаиванием												
1996	0	–		–	0.0040	66.24 (0.71)	33.24 (0.17)		–	99.48		0.0083 (0.0054)
1997	0.01	–	0.0086	–	0.0101	66.45 (0.78)	33.72 (0.15)	–	–	100.17	0.0101 (0.0034)	0.0205 (0.0036)
1998	0.03	–	0.0203	–	0.0158	66.78 (0.89)	33.70 (0.15)	–	–	100.48	0.0239 (0.0050)	0.0379 (0.0099)
1999	0.13	–	0.0554	0.03	0.0364	66.14 (1.01)	33.51 (0.19)	–	0.06 (0.02)	99.71	0.0652 (0.0109)	0.0735 (0.0107)
2000	0.26	0.41	0.3965	0.04	0.0364	65.05 (0.88)	33.60 (0.20)	0.47 (0.09)	0.07 (0.01)	99.19	0.4550 (0.0250)	0.0735 (0.0107)
2001	0.61	0.84	0.8443	0.08	0.0386	65.81 (0.44)	33.29 (0.75)	0.94 (0.09)	0.15 (0.03)	100.09	0.9850 (0.0280)	0.1550 (0.0087)
2002	0.99	1.54	1.5653	0.01	0.0544	64.05 (0.50)	33.39 (0.23)	1.75 (0.04)	0.20 (0.02)	99.39	1.7910 (0.0090)	0.2130 (0.0153)
Метод газового транспорта с использованием NH ₄ Cl в качестве транспортного реагента при 850°C на горячем конце ампулы в течение 25 дней; синтез выполнен без добавления дополнительной серы в систему												
2026	0				0.0002	67.20 (0.85)	33.27 (0.90)		–	100.47		0.0003 (0.0001)
2027	0.01	–	0.0073	–	0.0003	67.25 (0.42)	33.21 (0.28)	–	–	100.46	0.0086 (0.0005)	0.0005 (0.0003)
2028	0.03	0.03	0.0123	–	0.0007	67.32 (0.12)	33.42 (0.17)	0.03 (0.01)	–	100.77	0.0145 (0.0015)	0.0014 (0.0001)
2029	0.13	0.04	0.0140	–	0.0007	66.87 (0.27)	33.19 (0.48)	0.05 (0.02)	–	100.11	0.0165 (0.0010)	0.0014 (0.0002)
2030	0.26	0.21	0.1959	–	0.0009	66.72 (0.54)	33.19 (0.51)	0.25 (0.05)	–	100.16	0.23 (0.02)	0.0018 (0.0002)
2031	0.61	0.41	0.4170	–	0.0009	66.62 (0.60)	33.06 (0.47)	0.48 (0.04)	–	100.16	0.49 (0.03)	0.0047 (0.0005)
2032	0.99	0.47	0.4650	–	0.0042	65.81 (0.68)	32.29 (0.14)	0.54 (0.01)	–	98.64	0.54 (0.02)	0.0084 (0.0010)
Метод солевого расплава (в эвтектической смеси NaCl/KCl), при 850°C на горячем и 800°C на холодном концах ампулы, в течение 18 дней												
5473	0.01	–	0.0025	–	0.0011	66.98 (0.23)	33.20 (0.34)	–	–	100.18	0.0030 (0.0002)	0.0022 (0.0001)
5474	0.03	–	0.0055	–	0.0021	67.01 (0.74)	33.13 (0.40)	–	–	100.14	0.0065 (0.0015)	0.0043 (0.0004)
5475	0.13	0.02	0.0125	–	0.0053	66.45 (0.99)	33.60 (0.30)	0.02 (0.01)	–	100.07	0.0147 (0.0005)	0.0106 (0.0010)
5476	0.26	0.02	0.0198	–	0.0056	66.43 (0.43)	32.96 (0.23)	0.02 (0.01)	–	99.41	0.0233 (0.0023)	0.0114 (0.0013)
5477	0.50	0.08	0.0929	0.02	0.0172	65.84 (1.26)	33.69 (0.69)	0.09 (0.02)	0.03 (0.02)	99.65	0.1094 (0.0334)	0.0348 (0.0034)
5478	0.99	0.20	0.1842	0.03	0.0288	65.80 (1.00)	33.43 (0.76)	0.23 (0.02)	0.05 (0.01)	99.51	0.2167 (0.0174)	0.0581 (0.0077)
5479	1.51	0.41	0.4182	0.04	0.0382	67.01 (0.74)	32.98 (0.33)	0.48 (0.05)	0.08 (0.03)	100.55	0.4910 (0.0598)	0.0769 (0.0035)

*Теоретический состав (здесь и в табл. 3 и 4) означает долю компонента в мол. % в составе исходной шихты для синтеза.

**Химический состав выращенных кристаллов определен с помощью методов PCMA и ЛА–ИСП–МС.

*Column includes the calculated chemical composition of the starting mixture (in the Table 3 and 4 the same column exists).

**The chemical composition of the obtained crystals determined using LA-ICP-MS and EPMA.

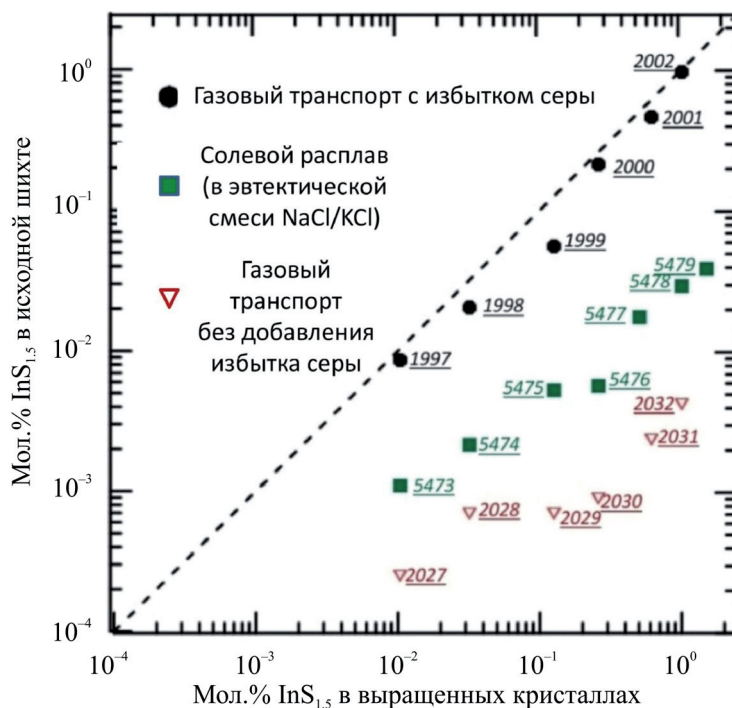


Рис. 3. Химический состав (в мол. % $\text{InS}_{1.5}$) исходной шихты и получившихся кристаллов In -сфалерита по данным РСМА и ЛА-ИСП-МС.

Подчеркнутые числа – номера синтезированных образцов из табл. 2. Кристаллы синтезированы при $\approx 850^\circ\text{C}$ на горячем и $\approx 800\text{--}750^\circ\text{C}$ на холодном конце ампулы. Пунктиром показана линия соответствия реального и теоретических составов кристаллов.

Fig. 3. Average chemical composition (mol. % $\text{InS}_{1.5}$) of the starting mixture vs final crystals of In -sphalerite.

Underlined numeric symbols show the number of the samples in the Table 2. Crystals were synthesized at $\approx 850^\circ\text{C}$ at the hot and $\approx 800\text{--}750^\circ\text{C}$ at the cold end of the ampoule. Dashed line shows the corresponding of the theoretical and measured chemical compositions of the final crystals.

ния In , однако, по данным порошковой рентгеновской дифрактометрии, структура минерала остается сфалеритовой.

При превышении предела растворимости In в ZnS (≈ 2 мас. % при 800°C) [Larre, 1962] образовывалась фаза состава ZnIn_2S_4 . Она встречалась в виде сростаний (рис. 5) или в виде индивидуальных зерен. Концентрация Au в ней не превышала 20 г/т.

Анализ химического состава выращенных кристаллов подтверждает тот факт, что при увеличении концентрации In в образцах увеличивается и содержание Au (рис. 6). Прерывистая линия соответствует эквивалентному количеству атомов In и Au (тангенс угла ее наклона равен 1). Тангенс угла наклона линии, проведенной через закрашенные символы (синтезированные при высокой фугитивности серы образцы), близок к 1. Установленное нами близкое к 1 отношение атомных количеств Au/In отвечает образованию изоморфного раствора с участием Au и In . Мы предлагаем механизм замещения для Au , аналогичный хорошо известному для других металлов подгруппы меди [Johan, 1998; Murakami, 2013]: $\text{Au}^+ + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2 \text{Zn}^{2+}$. Таким образом, In -содержащий

или, возможно, сфалерит, содержащий любой элемент в степени окисления 3^+ , может накапливать не только Cu или Ag , но также и Au . Вероятно, такая схема замещения справедлива и для других одновалентных элементов.

Химический состав кристаллов (рис. 7), выращенных методом газового транспорта при различной фугитивности серы, представлен на рис. 6. Фугитивность серы fS_2 рассчитывалась на основе уравнения состояния идеального газа $PV_m = RT$, где P – давление, V_m – молярный объем газа, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура в К. Значение ее для сфалерита, синтезированного без добавления дополнительной серы, является приблизительным, так как не существует способа точно посчитать его без использования пирротинового индикатора. Однако наши результаты показывают, что увеличение активности серы в экспериментах приводит к увеличению содержания золота вплоть до 1.02 мас. % (обр. 4043 в табл. 6). Рост растворимости Au в сфалерите, параллельный увеличению fS_2 , подтверждает, что образуется твердый раствор. Поскольку в сфалерите Au химически связано

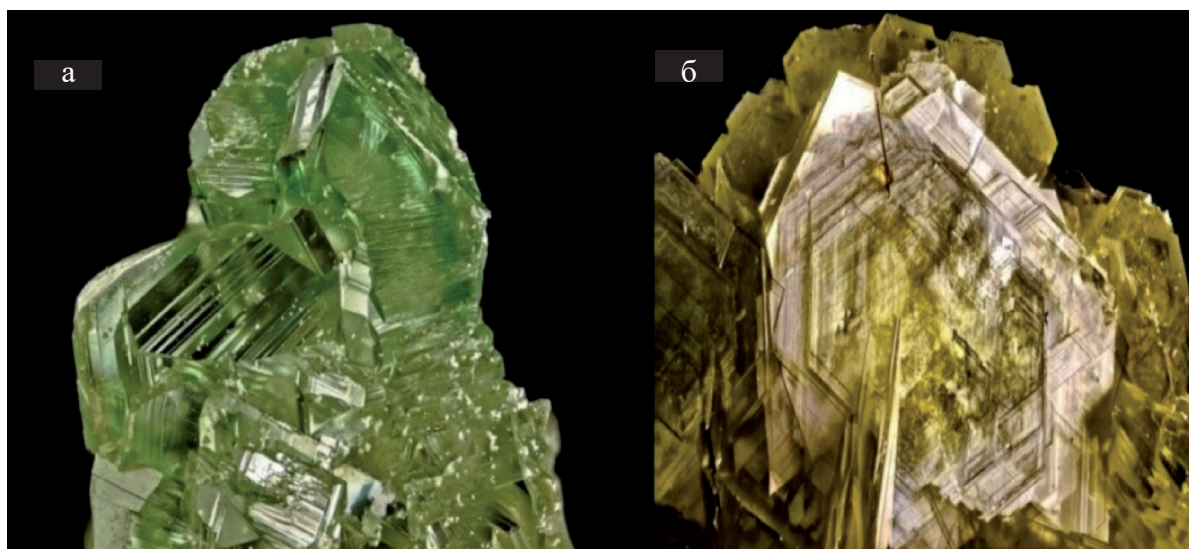


Рис. 4. Микрофото сростков кристаллов с незначительной примесью In и Au, синтезированных методом газового транспорта с использованием NH_4Cl в качестве транспортного реагента при 850°C .

а – светло-зеленые изометричные кристаллы синтетического сфалерита (обр. 2027); б – светло-желтые пластинчатые кристаллы сфалерита (обр. 2031) с несколько большим содержанием In. Поле зрения 3×4 мм. Фото Т.В. Пашко.

Fig. 4. Microphotos of synthetic sphalerite with tiny admixture of In and Au, synthesized using gas transport method using NH_4Cl as a transport agent at 850°C .

а – the light-green isomeric crystals, sample 2027; б – light-yellowish tabular crystals with higher amount of In, sample 2031. FOV 3×4 mm. Photos by T.V. Pashko.

с S, находясь в тетраэдрическом окружении атомов S [Filimonova et al., 2019], рост активности (летучести) серы в системе приводит к увеличению растворимости металлического Au в сфалерите.

Эксперименты в системе ZnS–FeS с примесью Au

Железосодержащий сфалерит с концентрациями от 1.49 до 23.95 мас. % Fe и от 0.0015 до 0.07 мас. % Au был синтезирован методом газового транспорта и в солевом расплаве, его химический состав представлен в табл. 3 и 4 и на рис. 8. Вывод о параллельном росте концентраций Au и Fe в сфалерите, полученный для этой системы, напоминает таковой для системы ZnS– In_2S_3 , хотя достигнутая максимальная концентрация Au в Fe-сфалерите оказалась значительно ниже. Современными исследованиями установлено, что часть железа в сфалерите находится в трехвалентной форме [Осадчий, 2016]. Мы полагаем, что именно существование заметной части железа в степени окисления +3 помогает накапливать золото в Fe-сфалерите в большем количестве, чем это наблюдается в случае сфалерита с примесными элементами, для которых трехвалентное состояние не характерно (например, Mn, Cd). Отметим, что при добавлении почти 24 мас. % Fe в ампуле образовалась смесь сфалерита и пирротина. При этом концентрация Au в пирротине из пирротин-сфалерито-

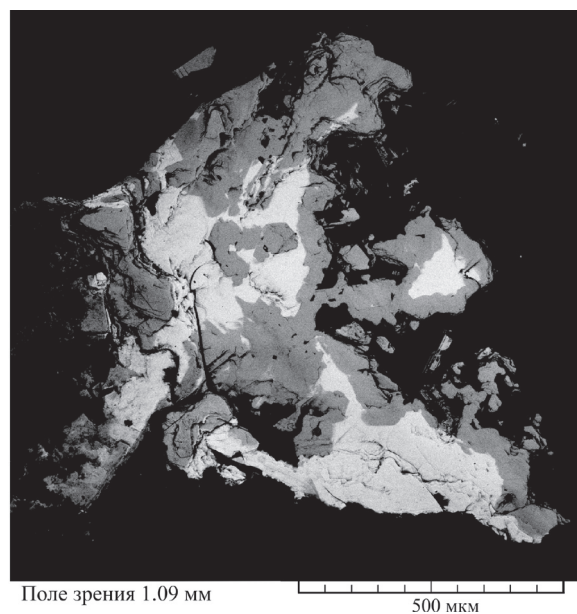


Рис. 5. Срастание In сфалерита (темно-серый) и фазы приблизительного состава ZnIn_2S_4 (светло-серая).

Фото в обратно-рассеянных электронах. Оператор А.Н. Некрасов, ИЭМ РАН.

Fig. 5. BSE image of the intergrowth of the sphalerite (dark grey) with sulfospinel phase of the approximate composition ZnIn_2S_4 (light grey).

The photo was taken by N.A. Nekrasov at IEM RAS.

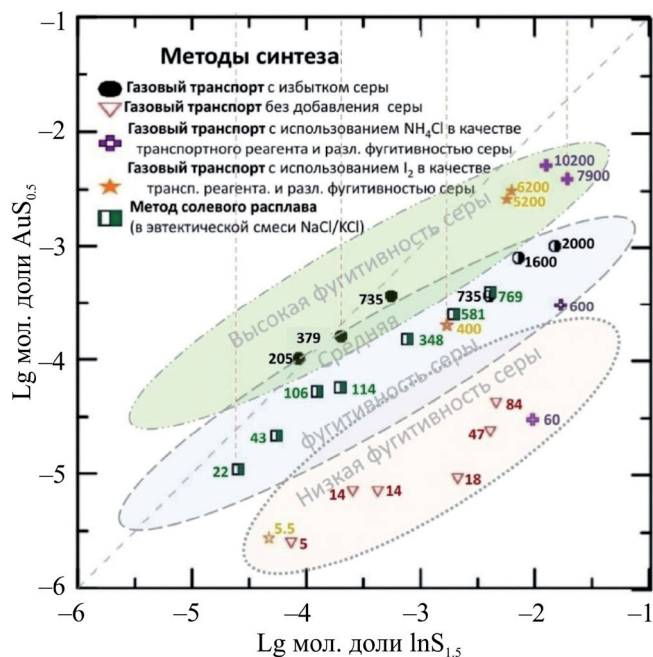


Рис. 6. Химический состав синтезированных в системе ZnS–In–Au образцов сфалерита в координатах мол. долей $\text{AuS}_{0.5}$ и $\text{InS}_{1.5}$.

Полностью залитыми символами показаны образцы, синтезированные при высокой фугитивности серы, частично залитыми – при средней, а незакрашенными – при низкой фугитивности серы. Цифры рядом с каждым из символов показывают содержание золота в синтетических кристаллах сфалерита в г/т. Кристаллы были синтезированы при 850°C на горячем и при 800–750°C на холодном конце ампулы.

Fig. 6. Average chemical composition Au vs In of the final crystals in mol. fraction.

Shaded symbols characterize samples, obtained at high fugacity of sulfur, partly shaded symbols – medium fugacity, unstained symbols – low fugacity of sulfur. Crystals were synthesized at $\approx 850^\circ\text{C}$ at the hot and $\approx 800\text{--}750^\circ\text{C}$ at the cold end of the ampoule. Numbers near the marks show the concentration of Au in ppm.

вой ассоциации (обр. 1953) на порядок ниже (17 г/т), чем в сосуществующем Fe-сфалерите (230 г/т). Как и в случае синтеза с добавлением серы в системе $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$, добавление избыточного количества серы при синтезе Fe-сфалерита приводит к увеличению содержания Au (залитые символы на рис. 8). Таким образом, Fe-содержащий сфалерит может накапливать больше Au по сравнению с чистым или Cd-, Mn- или Se-содержащим сфалеритом из-за образования твердого раствора по схеме: $\text{Au}^+ + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow 2 \text{Zn}^{2+}$.

Эксперименты в системе ZnS–In₂S₃–FeS с примесью Au

Кристаллы данной системы выращивались как методом газового транспорта, так и в солевом расплаве. При этом общее количество кристаллов, вы-

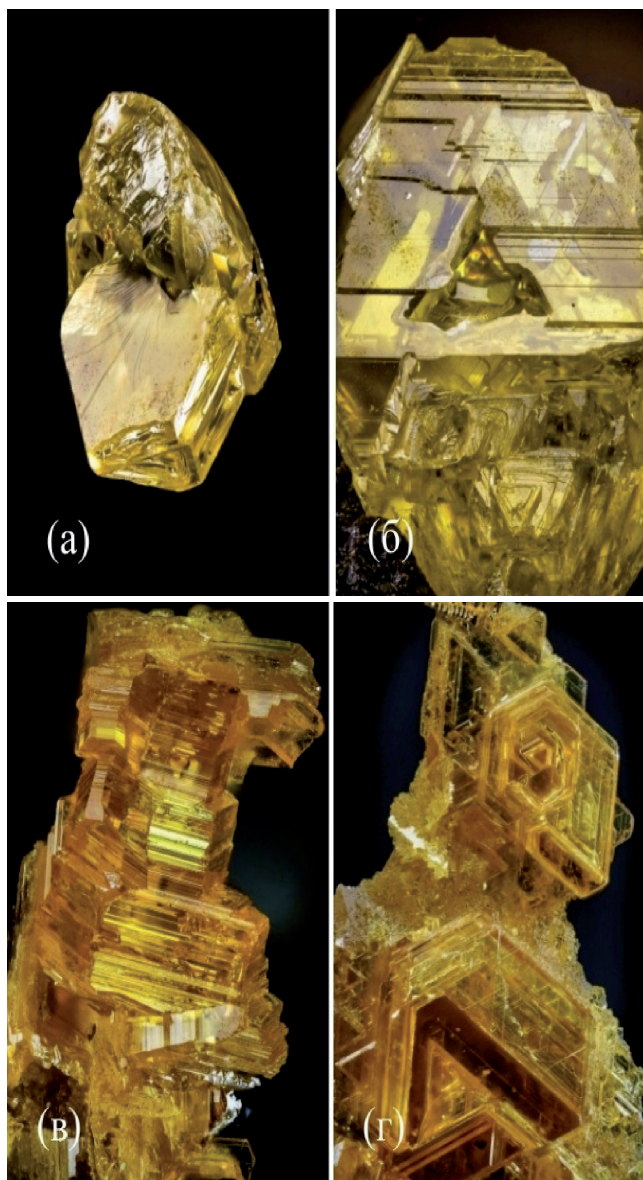


Рис. 7. Микрофото синтетических кристаллов сфалерита с примесью In и Au, синтезированных методом газового транспорта при различной фугитивности серы при 850°C.

а – обр. 2289, б – обр. 2290, в – обр. 2291, г – обр. 2292. Поле зрения 3×7 мм. Фото Т.В. Пашко.

Fig. 7. Microphotos of the yellowish sphalerite crystals with tiny admixture of In and Au, synthesized using gas transport method and various fugacity of sulfur at 850°C .

а – sample 2289, б – sample 2290, в – sample 2291, г – sample 2292. FOV 3×7 mm. Photos by T.V. Pashko.

ращенных методом газового транспорта, оказалось значительно меньшим. Химический состав получившихся образцов показан в табл. 5. Концентрация Fe меняется от 1.71 до 9.89 мас. %, In – от 0.34 до 2.31 мас. %, а Au – от 0.16 до 0.57 мас. %.

Таблица 3. Состав кристаллов сфалерита с примесью Fe и Au, синтезированных в солевом расплаве NaCl/KCl при 850→800°C в течение 28 дней

Table 3. Chemical composition sphalerite, synthesized in eutectic salt mixture of NaCl/KCl at 850→800°C during 28 days

№ обр.	PCMA, мас. % ($\pm 2\sigma$)					Формула	ЛА-ИСП-МС, мас. % ($\pm 2\sigma$)
	Zn	Fe	S	Au	Сумма		
1945	62.02 (0.71)	3.87 (0.34)	33.05 (1.06)		98.94	$Zn_{0.93}Fe_{0.07}S_{1.01}$	0.0015(0.0002)
1946	59.28 (0.93)	6.85 (0.62)	32.90 (0.36)		99.03	$Zn_{0.88}Fe_{0.12}S$	0.0017 (0.0003)
1947	54.82 (0.78)	11.08 (0.63)	33.19 (0.43)		99.09	$Zn_{0.81}Fe_{0.19}S$	0.0121 (0.0010)
1948	54.94 (1.03)	11.05 (0.72)	33.22 (0.51)		99.21	$Zn_{0.81}Fe_{0.19}S$	0.0117 (0.0010)
1949*	55.82 (0.34)	10.10 (0.04)	33.48 (0.41)	0.05 (0.02)	99.45	$Zn_{0.82}Fe_{0.17}S$	0.0465 (0.0210)
1950	49.43 (1.30)	16.30 (0.90)	33.77 (0.50)	—	99.50	$Zn_{0.72}Fe_{0.28}S$	0.0343 (0.0120)
1951	48.56 (0.74)	17.14 (0.55)	33.74 (0.44)	0.06 (0.01)	99.50	$Zn_{0.71}Fe_{0.29}S$	0.0582 (0.0180)
1952	46.52 (0.31)	19.09 (0.38)	33.83 (0.58)	0.06 (0.02)	99.50	$Zn_{0.68}Fe_{0.32}S$	0.0521 (0.0022)
1953	41.16 (0.34)	23.95 (0.53)	33.90 (0.26)		99.01	$Zn_{0.59}Fe_{0.41}S$	0.0230 (0.0009)
1953**		62.46 (1.08)	38.14 (0.58)		100.60	—	0.0017 (0.0002)

*В ампулу дополнительно было добавлено несколько мг серы.

**Состав сосуществующего со сфалеритом пирротина.

*Several mg of additional sulfur was added in the ampoule.

**Chemical composition of the pyrrhotite coexisting with sphalerite.

Таблица 4. Состав кристаллов сфалерита, синтезированных методом солевого расплава (в эвтектической смеси NaCl/KCl) при температуре 850→750°C в течение 28 дней с добавлением избытка серы

Table 4. Chemical composition sphalerite, synthesized using salt flux method (in eutectic mixture NaCl/KCl) at 850→750°C during 28 days. Several milligrams of additional sulfur was added to the ampoule before sealing

№ обр.	PCMA, мас. % ($\pm 2\sigma$)					ЛА-ИСП-МС, Au мас. % ($\pm 2\sigma$)
	Zn	Fe	S	Au	Сумма	
1799	64.47 (0.73)	2.20 (0.27)	32.92 (1.01)	—	99.59	0.0066 (0.0008)
1800	58.65 (0.98)	7.56 (0.55)	33.18 (0.26)	—	99.39	0.0247 (0.0032)
1801	54.49 (0.66)	11.40 (0.50)	33.27 (0.63)	0.05 (0.01)	99.21	0.0429 (0.067)
1802*	53.20 (0.58)	12.64 (0.79)	33.37 (0.59)	0.06 (0.01)	99.27	0.0579 (0.029)
1803	52.96 (0.41)	12.78 (0.09)	33.22 (0.59)	0.07 (0.02)	99.03	0.0592 (0.031)

*В исходной шихте.

*In the starting mixture.

Эксперименты в системе ZnS с примесью Au, без добавления дополнительных компонентов

Химический анализ чистого сфалерита, выращенного методом газового транспорта с Au, представлен в табл. 6 (образцы 2297–2300 и 4045–4048) и нанесен на рис. 9 (незалитые круглые значки). Концентрация Au в чистом ZnS в ≈ 1000 раз меньше, чем в In-содержащих образцах из той же серии экспериментов (см. рис. 9). Результаты подтверждают тот факт, что не более 10 г/т может входить в структуру сфалерита – при отсутствии примесей In, Fe и пр. – даже при 800°C. При любой фугитивности серы в этой системе C_{Au} в сфалерите остается на одном и том же низком уровне. Поэтому мы предполагаем, что это значение не зависит от fS_2 в данной системе. Из этого следует важный геологический вывод о том, что химический состав флюида и (или) вмещающих пород может играть более важную роль при накоплении Au в сфалерите

по сравнению с температурой образования месторождений. Отметим, что подобные концентрации Au примерно совпадают с теми, которые имеются в природных образцах (до 10–20 г/т) [Vikentyev et al., 2004; Cook et al., 2009; Maslennikov et al., 2009; Викентьев, 2015; и др.].

Обсуждение и выводы

Кристаллы In-содержащего сфалерита (Zn,Fe)S, имеющие в составе до 2.5 мол. % In_2S_3 и до 40.52 мол. % FeS, были синтезированы в стационарном температурном градиенте и при различной фугитивности серы методами газового транспорта и в солевом расплаве. Оба метода могут быть успешно использованы при синтезе сфалерита с примесью Fe, In и Au. К достоинству метода газового транспорта относится возможность выращивать кристаллы при различной фугитивности серы. Его недостатки: 1) при использова-

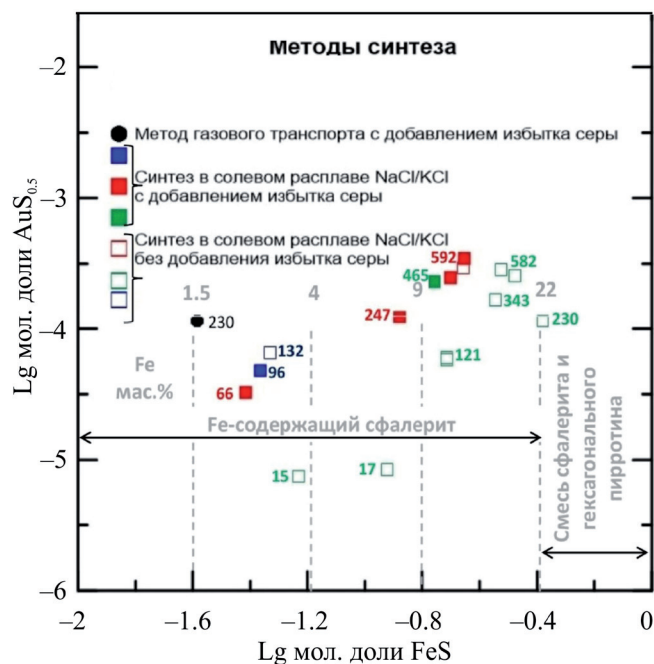


Рис. 8. Химический состав синтезированных в системе ZnS–In–Au образцов сфалерита в координатах мол. долей $\text{AuS}_{0.5}$ и FeS.

Залитые символы характеризуют образцы, полученные при добавлении избытка серы в систему, незалитые – без добавления дополнительной серы. Числа рядом с каждым из символов показывают содержание золота в синтетических кристаллах сфалерита в г/т. Серые пунктирные линии показывают концентрацию Fe в мас. %.

Fig. 8. Average chemical composition Au vs Fe of the final crystals in mol. parts.

Shaded symbols characterize samples, obtained at high fugacity of sulfur, unstained symbols – low fugacity of sulfur. Numbers near the marks show the concentration of Au in ppm. Grey dashed lines show the concentration of Fe in wt %.

нии NH_4Cl в качестве транспортного реагента в присутствии In переносится чрезвычайно мало вещества; 2) в случае использования I_2 в качестве транспортного реагента возможно его небольшое вхождение в структуру ZnS. К достоинствам синтеза в солевом расплаве NaCl/KCl относится гораздо более значительный перенос вещества, а к недостаткам – трудности в контроле фугитивности серы. Состав и распределение элементов в получившихся кристаллах изучались методами ЛА-ИСП-МС и РСМА.

Наши исследования подтверждают существование “невидимой” формы Au в сфалерите. В ходе работы была найдена четкая положительная корреляция между содержанием In и Au в синтезированном сфалерите при их равномерном распределении в кристаллах, что соответствует изоморфному замещению по схеме $\text{Au}^+ + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2 \text{Zn}^{2+}$.

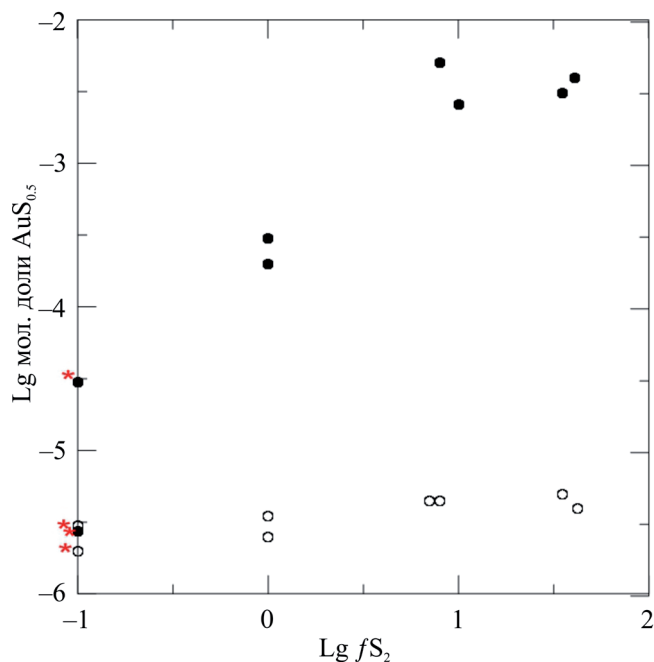


Рис. 9. Химический состав синтезированных в системе ZnS–In–Au образцов сфалерита с In или без него в координатах мол. долей $\text{AuS}_{0.5}$ в зависимости от фугитивности серы (в барах).

Красными звездочками показаны образцы, фугитивность серы которых задана условно как минимальная в данной системе.

Fig. 9. Chemical composition of synthesized In-bearing and pure sphalerites in coordinates of Au content vs sulfur fugacity (in bars).

Red asterisks note the samples, synthesized using minimal and tentative fugacity of sulphur in the current system.

В целом, концентрация Au выше в сфалерите, содержащем разные примесные компоненты, чем в чистых его кристаллах. Подобная картина наблюдается и в природе [Викентьев, 2015; и др.]. Значительное количество золота может входить в сфалерит в “невидимой” форме, особенно в относительно высокотемпературных условиях, реализуемых в средне- и высокотемпературных типах месторождений. Увеличение фугитивности серы, как и активности примесных компонентов, таких как In, Fe и, возможно, других трехвалентных элементов, способствует вхождению Au в состав сфалерита.

Другим важным выводом из работы является то, что сфалерит может сохранять золото в “невидимой” форме после закалки. Напротив, Au-содержащие Cu-Fe-сульфиды (борнит, халькопирит и промежуточный твердый раствор) нестабильны при низких температурах и охлаждение этих минералов приводит к распаду твердого раствора с выделением самородного золота [Fraleu et al., 2014]. Именно поэтому в природных сульфидных

Таблица 5. Состав синтетических кристаллов сфалерита с примесью In, Fe и Au

Table 5. Chemical composition of synthetic crystals of sphalerite with admixtures of In, Fe and Au

№ обр.	РСМА, мас. % ($\pm 2\sigma$)						ЛА-ИСП-МС, мас. % ($\pm 2\sigma$)		
	Zn	S	Fe	In	Au	Сумма	Fe	In	Au
Метод синтеза в солевом расплаве (использовалась эвтектическая смесь NaCl/KCl) при 850°C на горячем конце ампулы, в течение 30 дней									
2063	63.89 (0.71)	33.06 (0.54)	1.71 (0.21)	0.34 (0.06)	0.29 (0.03)	99.29	1.6827 (0.0052)	0.3214 (0.0011)	0.2816 (0.0015)
2064	63.09 (0.74)	33.28 (0.81)	2.85 (0.25)	0.35 (0.05)	0.23 (0.02)	99.80	2.8123 (0.0041)	0.3357 (0.0015)	0.2345 (0.0012)
2065	61.23 (0.63)	33.31 (0.62)	4.13 (0.20)	0.66 (0.08)	0.33 (0.03)	99.66	4.1474 (0.0041)	0.6475 (0.0021)	0.3194 (0.0011)
2066	58.91 (0.66)	33.40 (0.64)	6.28 (0.25)	0.59 (0.07)	0.47 (0.03)	99.65	6.3082 (0.0070)	0.5725 (0.0021)	0.4629 (0.0033)
2067	58.44 (0.64)	32.82 (0.59)	6.55 (0.22)	0.58 (0.07)	0.45 (0.03)	98.84	6.5117 (0.0072)	0.5528 (0.0011)	0.4484 (0.0023)
2068	56.16 (0.65)	32.99 (0.60)	9.22 (0.23)	0.56 (0.09)	0.51 (0.04)	99.44	9.1219 (0.0062)	0.5329 (0.0021)	0.4892 (0.0023)
2069	55.41 (0.70)	32.96 (0.55)	9.03 (0.21)	0.68 (0.04)	0.56 (0.04)	98.64	9.0113 (0.0051)	0.6622 (0.0015)	0.5392 (0.0021)
2070	54.97 (0.89)	33.16 (0.61)	9.89 (0.22)	0.55 (0.04)	0.57 (0.04)	99.14	9.8721 (0.0062)	0.5429 (0.0025)	0.5517 (0.0021)
Метод газового транспорта с использованием I ₂ в качестве транспортного реагента при 850°C на горячем конце ампулы, в течение 28 дней									
3842	58.44 (0.71)	32.90 (0.62)	5.99 (0.22)	2.14 (0.04)	0.23 (0.04)	99.70	6.0112 (0.0083)	2.1123 (0.0021)	0.2435 (0.0012)
3844	63.74 (0.58)	32.80 (0.59)	1.70 (0.21)	1.97 (0.06)	0.09 (0.02)	100.30	1.6823 (0.0061)	1.9623 (0.0032)	0.0845 (0.0012)
3846	60.70 (0.73)	32.88 (0.58)	4.06 (0.23)	2.09 (0.09)	0.16 (0.03)	99.89	4.0411 (0.0052)	2.0711 (0.0025)	0.1516 (0.0031)
3847	59.67 (0.71)	32.93 (0.71)	4.95 (0.22)	2.31 (0.07)	0.23 (0.03)	100.09	7.2912 (0.0052)	1.8223 (0.0025)	0.2221 (0.0011)
3850	57.62 (0.72)	33.05 (0.61)	7.31 (0.21)	1.83 (0.08)	0.24 (0.04)	100.05	7.2919 (0.0051)	1.8222 (0.0025)	0.2232 (0.0012)

ассоциациях концентрация химически связанного “невидимого” золота в сфалерите может быть выше, чем концентрация Au, равномерно распределенного в матрице сосуществующих Cu-Fe-сульфидов.

Количество In в синтетическом сфалерите, как и в случае с Fe, сильно влияет на цвет итоговых кристаллов. Сравнение химического состава исходной смеси и получившихся образцов показало, что лишь часть исходного In вошла в изученные в работе кристаллы. Это может быть связано с тем, что скорость переноса In от одного конца ампулы к другому меньше скорости переноса Zn и быстрое осаждение на холодном конце ампулы кристаллов ZnS препятствует соосаждению In.

Синтезированные гомогенные образцы In-содержащего сфалерита с Au могут быть использованы в качестве внешнего стандарта для проведения РСМА и ЛА-ИСП-МС анализов примесных компонентов. Эти стандарты могут быть особенно полезны для ЛА-ИСП-МС лабораторий во время измерения экстремально низких концентраций Au и In в природном сфалерите, так как

этот метод требует примерного соответствия матрицы стандарта и исследуемого материала. Кроме того, в образцах должен быть примерно одинаковый порядок содержания изучаемых элементов. Кристаллы сфалерита с содержанием золота ≈ 1 мас. % могут использоваться в качестве стандарта для проведения РСМА исследований сфалерита с примесными Au и In.

К сожалению, предел растворения In в ZnS при низких температурах чрезвычайно низок [Larpe, 1962]. Таким образом, затруднительно синтезировать серию кристаллов сфалерита при более низких температурах, близких к обычным условиям его формирования в природе. Однако мы планируем дальнейшие исследования систем с In, Fe и Au, которые будут направлены на изучение поведения этих элементов при более низких температурах. Будет изучено влияние и других элементов-примесей на содержание Au или других одновалентных элементов, которые тоже могут входить в структуру сфалерита; основное внимание будет уделено трехвалентным элементам (например, Ga).

Таблица 6. Состав исходной шихты и кристаллов сфалерита с примесью In и Au, синтезированных при различной фугитивности серы**Table 6.** Chemical composition of sphalerite crystals with admixture of In and Au, synthesized at variable fugacity of sulfur

№ обр.	In в сост. шихты, мас. %	PCMA, мас. % ($\pm 2\sigma$)					ЛА–ИСП–МС, мас. % ($\pm 2\sigma$)		fS_2
		Zn	S	In	Au	Сумма	In	Au	
Метод газового транспорта с использованием I ₂ в качестве транспортного реагента при 850°C на горячем и 775°C на холодном конце ампулы, в течение 30 дней									
2289	1	66.07 (0.66)	32.82 (0.30)	–	–	98.89	0.0064 (0.0014)	0.0006 (0.0001)	0.1*
2290	1	65.70 (0.47)	32.79 (0.35)	0.20 (0.06)	0.04 (0.02)	98.73	0.1913 (0.0113)	0.03314 (0.0112)	1
2291	1	64.83 (0.54)	32.52 (0.34)	0.67 (0.03)	0.52 (0.03)	98.54	0.6914 (0.0212)	0.5142 (0.0224)	10
2292	1	64.39 (0.89)	32.57 (0.20)	0.74 (0.05)	0.62 (0.07)	98.32	0.7012 (0.0201)	0.6033 (0.0511)	35
2297	0	65.79 (0.68)	32.87 (0.24)	–	–	98.66	–	0.0004 (0.0001)	0.1*
2298	0	66.19 (0.54)	32.82 (0.29)	–	–	99.01	–	0.0007 (0.0002)	1
2299	0	66.13 (0.48)	32.64 (0.24)	–	–	98.77	–	0.0009 (0.0001)	8
2300	0	66.19 (0.45)	32.70 (0.63)	–	–	98.89	–	0.0010 (0.0002)	35
Метод газового транспорта с использованием NH ₄ Cl в качестве транспортного реагента при 850°C на горячем конце ампулы, в течение 30 дней									
4041	1	64.60 (0.21)	33.47 (0.16)	1.14 (0.08)	–	99.21	1.11 (0.02)	0.0061 (0.0011)	0.1*
4042	1	64.04 (0.77)	33.57 (0.43)	2.00 (0.16)	0.06 (0.03)	99.67	2.02 (0.05)	0.0513 (0.0223)	1
4043	1	63.69 (0.96)	33.54 (0.49)	1.48 (0.10)	1.02 (0.05)	99.73	1.48 (0.03)	1.0113 (0.0414)	8
4044	1	62.77 (0.56)	33.47 (0.29)	2.28 (0.11)	0.79 (0.05)	99.31	2.27 (0.03)	0.7712 (0.0312)	41
4045	0	66.29 (0.42)	32.85 (0.52)	–	–	99.14	–	0.0006 (0.0001)	0.1*
4046	0	66.18 (0.74)	32.99 (0.31)	–	–	99.17	–	0.0005 (0.0001)	1
4047	0	66.18 (0.55)	33.02 (0.43)	–	–	99.20	–	0.0009 (0.0002)	7
4048	0	66.08 (0.54)	33.14 (0.62)	–	–	99.22	–	0.0008 (0.0001)	42

*Значение условное так как для его точного расчета в случае со сфалеритом без добавления серы нужны дополнительные эксперименты.

*The value is tentative as it is impossible to calculate the exact value for pure sphalerite without adding an additional sulfur. Separate set of experiments is required.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-17-00693-П, на заключительном этапе – гранта РФФИ № 18-05-70041.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бортников Н.С., Кабри Л., Викентьев И.В., Мак Мэйхон Г., Богданов Ю.А. (2000) Невидимое золото в сульфидных из современных подводных гидротермальных построек. *Докл. АН*, **372**(6), 804-807.
- Викентьев И.В. (2015) Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала. *Геол. рудн. месторождений*, **57**(4), 267-298.
- Осадчий В.О. (2016) Трехвалентное железо в структуре сфалерита. *Зап. молодежной конференции "Ломоносов-2016"*, М.: Макс-Пресс, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_6_8355.htm
- Чареев Д.А. (2016) Общие принципы синтеза халькогенидов и пниктидов в солевом расплаве с использованием стационарного температурного градиента. *Кристаллография*, **61**(3), 475-489.
- Чареев Д.А., Волкова О.С., Герингер Н.В., Кошелев А.В., Некрасов А.Н., Осадчий В.О., Осадчий Е.Г., Филимонова О.Н. (2016) Синтез кристаллов халькогенидов и пниктидов в солевых расплавах при стационарном температурном градиенте. *Кристаллография*, **61**(4), 652-662.
- Asadi H.H., Voncken J.H.L., Hale M. (1999) Invisible gold at Zarschuran, Iran. *Econ. Geol.*, **94**, 1367-1374.
- Ballhaus C., Bockrath C., Wohlgemuth-Ueberwasser C., Laurenz V., Berndt J. (2006). Fractionation of the noble metals by physical processes. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **152**, 667-684.
- Cook N.J., Ciobanu C.L., Pring A. Skinner W., Shimizu M., Danushevsky L., Melcher F. (2009) Trace and minor elements in sphalerite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 4761-4791.
- Chareev D.A., Osadchii V.O., Shiryayev A.A., Nekrasov A.N., Koshelev A.V., Osadchii E.G. (2017) Single-Crystal Fe-bearing sphalerite: synthesis, lattice parameter, thermal expansion coefficient and microhardness. *Phys. Chem. Min.*, **44**, 287-296.
- Filimonova O.N., Trigub A.L., Tonkacheev D.E., Nickolsky M.S., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Chaplygin I.V., Kovalchuk E.V., Lafuerza S., Tagirov B.R. (2019) Substitution mechanism in In, Au, and Cu-bearing sphalerites studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic and natural minerals *Min. Mag.* (Accepted)
- Fraley K.L., Frank M.R. (2014) Gold solubilities in bornite, intermediate solid solution, and pyrrhotite at 500°C to 700°C and 100MPa. *Econ. Geol.*, **109**, 407-418.
- Johan Z. (1998) Indium and germanium in the structure of sphalerite: an example of the coupled substitution with copper. *Min. Petr.*, **39**(3), 211-229.
- Lappe F., Niggli A., Nitsche R., White J.R. (1962) The crystal structure of In_2ZnS_4 . *Z. Krist.*, **117**(2-3), 146-152.
- Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Dany-

- ushevsky L.V. (2009) Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy VHMS (the Southern Urals, Russia) using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP MS). *Econ. Geol.*, **104**, 1111-1141.
- Murakami H., Shunso I. (2013) Trace elements of Indium-bearing sphalerite from tin-polymetallic deposits in Bolivia, China and Japan: A femto-second LA-ICPMS study. *Ore Geo Rev*, **53**, 223-243
- Paton C., Hellstrom J., Paul B., Woodhead J., Hergt J. (2011) Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *J. Anal. Atomic Spectrom.*, **26**, 2508-2518.
- Tonkacheev D.E., Chareev D.A., Abramova V.D., Yudovskaya M.A., Minervina E.A., Tagirov B.R., (2015) Sphalerite as a matrix for noble, non-ferrous metals and semimetals: A EPMA and LA-ICP-MS study of synthetic crystals. *Proc. 13th Biennial SGA Meeting, Nancy, France*, **2**, 847-850.
- Vikentyev I.V., Yudovskaya M.A., Mokhov A.V., Kerzin A.L., Tsepin A.I. (2004) Gold and PGE in massive sulfide ore of the Uzelginsk deposit, Southern Urals, Russia. *Canad. Mineral.*, **42**, 651-665.
- Wilson S.A., Ridley I., Koenig A.E. (2002) Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **17**, 406-409
- Cook N.J., Ciobanu C.L., Pring A. Skinner W., Shimizu M., Danushevsky L., Melcher F. (2009) Trace and minor elements in sphalerite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 4761-4791.
- Filimonova O.N., Trigub A.L., Tonkacheev D.E., Nickolsky M.S., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Chaplygin I.V., Kovalchuk E.V., Lafuerza S., Tagirov B.R. (2019) Substitution mechanism in In, Au, and Cu-bearing sphalerites studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic and natural minerals *Min. Mag.* (accepted)
- Fraley K.L., Frank M.R. (2014) Gold solubilities in bornite, intermediate solid solution, and pyrrhotite at 500°C to 700°C and 100MPa *Econ. Geol.*, **109**, 407-418.
- Johan Z. (1998) Indium and germanium in the structure of sphalerite: an example of the coupled substitution with copper. *Min. Petr.*, **39**(3), 211-229.
- Lappe F., Niggli A., Nitsche R., White J.R. (1962) The crystal structure of In_2ZnS_4 . *Z. Krist.*, **117**(2-3), 146-152.
- Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danushevsky L.V. (2009) Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy VHMS (the Southern Urals, Russia) using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP MS). *Econ. Geol.*, **104**, 1111-1141.
- Murakami H., Shunso I. (2013) Trace elements of Indium-bearing sphalerite from tin-polymetallic deposits in Bolivia, China and Japan: A femto-second LA-ICPMS study. *Ore Geo Rev*, **53**, 223-243
- Osadchii V.O. (2016) Trivalent iron in the structure of sphalerite. *Zapiski molodezhnoy konferentsii "Lomonosov-2016"* [Proc. Y Sci Conf "Lomonosov-2016"], Moscow, Max-Press Publ. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_6_8355.htm (In Russian)
- Paton C., Hellstrom J., Paul B., Woodhead J., Hergt J. (2011) Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **26**, 2508-2518.
- Tonkacheev D.E., Chareev D.A., Abramova V.D., Yudovskaya M.A., Minervina E.A., Tagirov B.R., (2015) Sphalerite as a matrix for noble, non-ferrous metals and semimetals: A EPMA and LA-ICP-MS study of synthetic crystals. *Proc. 13th Biennial SGA Meeting, Nancy, France*, **2**, 847-850.
- Vikentyev I.V. (2015) Invisible and microscopic gold in pyrite: Methods and new data for massive sulfide ores of the Urals. *Geol. Ore Dep.*, **57**(4), 237-265 .
- Vikentyev I.V., Yudovskaya M.A., Mokhov A.V., Kerzin A.L., Tsepin A.I. (2004) Gold and PGE in massive sulfide ore of the Uzelginsk deposit, Southern Urals, Russia. *Canad. Mineral.*, **42**, 651-665.
- Wilson S.A., Ridley I., Koenig A.E. (2002) Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique. *J. Anal. At om. Spectrom.*, **17**, 406-409.

REFERENCES