
МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ

ДИФфуЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА КОНТАКТАХ САМОРОДНЫХ ЗОЛОТА И МЕДИ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ АННИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА СРЕДНЕМ УРАЛЕ

© 2022 г. Д. члены В. В. Мурзин¹, *, Д. А. Варламов², **

¹Институт геологии и геохимии Уральского отделения РАН,
ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110 Россия

²Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН,
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: murzin@igg.uran.ru

**e-mail: dima@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 28.06.2022 г.

После доработки 12.09.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

Агрегат Cu–Au фаз, образованных при разложении блеклой руды в условиях гипергенеза, был исследован с применением локальных методов анализа. Агрегат сложен зернами первичного самородного золота (пробность 814–834, до 1 мас. % Hg) и гипергенной самородной меди с каймой вторичного ажурного (кавернозного) золота мощностью до 50 мкм (пробность 677–838, до 2.3 мас. % Hg). Межзерновое пространство в агрегатах меди остается полым или выполнено оксидами железа и купритом. Между основным телом зерен самородной меди и каймой ажурного золота присутствует реакционная диффузионная зона шириной до 20 мкм. На профилях концентраций элементов фиксируется двухслойное строение реакционной диффузионной зоны. В слое монокристаллического строения, примыкающем к зерну меди, образуются бинарные Au–Cu составы, которые в следующем (кавернозном) слое сменяются составами с постепенно возрастающим содержанием серебра. Золото диффундирует в самородную медь постепенно, вплоть до достижения эквиатомного состава AuCu. В качестве промежуточной стабильной фазы образуются твердые растворы на основе интерметаллида AuCu₃ с полем составов, простирающемся от AuCu₃ до AuCu₅. Серебро при замещении меди золотом не участвует в диффузионном процессе вплоть до достижения состава AuCu₂ (не более 1.3 ат. % Ag). Затем содержание Ag в фазах реакционной зоны возрастает до 15 ат. % для фаз эквиатомного состава AuCu. В ажурном золоте медь замещает до 20% атомов золота при инертном поведении серебра. Фазовый состав реакционной зоны в целом согласуется с диаграммой состояния системы Au–Cu с интерметаллидами AuCu₃, AuCu и Au₃Cu, однако присутствие в составе контактирующих металлов Au–Ag твердого раствора обусловило вовлечение в диффузионные процессы серебра в области эквиатомного состава и, как следствие, отсутствия в реакционной зоне интерметаллида Au₃Cu.

Ключевые слова: взаимодиффузия, медь, золото, реакционная зона, зона гипергенеза, твердые растворы, интерметаллиды

DOI: 10.31857/S086960552206003X

ВВЕДЕНИЕ

Диффузионные процессы между минералами в природных условиях описываются достаточно редко. Наиболее изучены процессы взаимодиффузии между компонента-

ми сульфидных минералов в колчеданных месторождениях (Демин, Сергеева, 1981). Ширина диффузионных зон на контактах сульфидов может достигать нескольких десятков микрон. Этими исследованиями показано, что при повышенных температурах в сухих условиях появлению и сохранению диффузионных зон на контактах между сульфидными минералами препятствуют высокие скорости диффузии компонентов и выравнивание состава минералов при их перекристаллизации, а в водной среде – вынос компонентов в водный раствор (Демин, Сергеева, 1981).

Образованию широких “замороженных” диффузионных профилей элементов на контактах минералов может способствовать фактор времени (длительности процесса), что характерно для природных условий. Так, в гидротермальных месторождениях диффузионное проникновение элементов в самородное золото, контактирующее с сульфидными минералами, фиксировалось для Cu, Fe, Bi (Чеботарев, Волков, 1973; Покровский и др., 1977). Ширина диффузионных зон при этом иногда достигает нескольких десятков микрон, что значительно превышает возможные погрешности их фиксации за счет размеров электронного зонда и вызванной им области вторичного возбуждения вещества.

В 1941 г. известным уральским геологом А.И. Александровым в зоне окисления одной из кварцевых жил Аннинского золоторудного месторождения, вскрытой глубоким шурфом на глубине 12 м, были извлечены образцы с зернами самородного золота, а также их сростаниями с самородной медью и купритом. Первое описание зернистого агрегата самородных золота и меди размерами до 5 мм было выполнено в 1951 г. А.П. Переляевым (Переляев, 1951). В полированных срезах зернистых агрегатов им было зафиксировано присутствие не только крупных изометричных или овальных зерен самородного золота и меди, но и тонких периферических каемок золота губчатого строения. Губчатое строение каемок золота на самородной меди и установленное структурным травлением концентрически-зональное строение зерен меди стали основанием для отнесения этих образований к супергенным (экзогенным, гипергенным). Другое интересное наблюдение, сделанное А.П. Переляевым, касается присутствия между каймой и основным телом самородной меди переходной зоны розово-желтого цвета, которая предположительно возникла при диффузии золота в медь. В первичном золоте А.П. Переляевым также зафиксированы включения блеклой руды, при окислении которой возможно образовалась самородная медь.

Отсутствие в тот период локальных методов изучения химического состава вещества заставило нас вернуться к дополнительному изучению описанных А.П. Переляевым образований, выполненному нами в полированных препаратах из его сохранившейся коллекции. Предварительное изучение контакта между зернами меди и золота методом РСМА, проведенного нами ранее (Мурзин, Малюгин, 1987) показало наличие узкой зоны (3–5 мкм) промежуточного золотомедного состава на профилях концентраций элементов. В данном исследовании приведены последние результаты исследования агрегатов самородных золота и меди с применением рентгеновского картирования и высоколокальных методов анализа.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОЛОГИИ АННИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение расположено в пределах Богомолковского кварцево-жильного рудного поля, в правом борту долины р. Салды в 6 км к ЮВ от г. Красноуральск. Кварцевые жилы Богомолковского рудного поля содержат убогую вкрапленную сульфидную минерализацию (в основной массе до 0.5%, в редких участках – до 15–25 об. %), представленную пиритом (в некоторых жилах арсенипиритом), халькопиритом, галенитом, сфалеритом, крупным самородным золотом (Сазонов и др., 2001). Сульфидные минералы в кварцевых жилах с поверхности частично или полностью окислены с образованием гидроксидов железа, куприта, ковеллина, иногда самородных меди и серы, а так-

же других минералов. Гипергенные изменения сульфидов особенно отчетливо проявлены в участках повышенной трещиноватости жильного кварца, к которым обычно тяготеют и гнездообразные сульфидные скопления с самородным золотом.

Оруденение Аннинского месторождения представлено кварцевыми и альбит-карбонат-кварцевыми жилами северо-западного простирания среди метасоматически измененных андезитобазальтов красноуральской свиты, прорванных дайкой плагиогранитов. К дайке приурочен штокверк золотоносных альбит-карбонат-кварцевых прожилков. По архивным данным, объект разрабатывался до 1946 года, до горизонта 23 м. Среднее содержание золота – 8 г/т.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Электронно-зондовый микроанализ, включающий рентгеноспектральный локальный микроанализ, получение изображений исследуемых объектов во вторичных (secondary) и отраженных (обратно-рассеянных, back-scattered) электронах, а также рентгеновское картирование в характеристических лучах $\text{CuK}\alpha$, $\text{AgL}\alpha$, $\text{AuM}\alpha$, выполнялся в ИЭМ РАН на электронных сканирующих микроскопах Tescan VEGA-II XMU (со спектрометром с волновой дисперсией Oxford INCA Wave 700) и CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM), а также в ЦКП Геоаналитик ИГГ УрО РАН на сканирующем электронном микроскопе JSM 639LV. Микроскопы оснащены детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионными спектрометрами Oxford Instruments INCA Energy 450.

Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для предотвращения диффузии элементов и повышения локальности микроанализа использовался главным образом EDS режим с пониженными значениями токов электронного пучка. Часть анализов проверялись в WDS режиме. Размер электронного зонда на поверхности образца составлял 121–170 нм, при сканировании до 60 нм. Область возбуждения в зависимости от состава образца и геометрии фаз обычно не превышает 3 мкм в диаметре. Съемка микрофотографий осуществлялась главным образом в режиме обратно-рассеянных электронов с вещественным контрастом (BSE – back-scattered electrons) с увеличениями от 8.5 до 4000 крат и рабочим разрешением фотографий 1280×1280 пикселей.

При записи эталонных профилей серий линий характеристического рентгеновского излучения использовались стандартные образцы сравнения: металлы (Au, Ag, Cu) и синтетический HgTe. Аналитические линии: AuL (картирование, анализ), AuM (анализ), AgL, CuK, HgL (картирование, анализ), HgM (анализ). Из-за значительного перекрытия пиков золота и ртути во избежание завышения содержаний последней при измерении ртути рассчитывались концентрации по HgL и HgM линиям, и в расчет принималось наименьшее полученное значение. Во избежание возникновения диффузионных эффектов при проведении рентгеновского картирования также применялись пониженные токи с высоким разрешением карт, что ведет к использованию больших периодов экспозиции (до первых часов) с использованием технологии SiteLock для контроля возможного смещения электронного пучка.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изученный полиминеральный агрегат слагают различные по крупности выделения первичного золота, окруженного многочисленными зернами самородной меди округлых или угловатых форм (рис. 1, а). В первичном золоте присутствуют включения кварца. Межзерновое пространство в агрегатах меди остается полым или выполнено оксидами железа и купритом.

Зерна самородной меди, а участками и самородного золота, окаймляются вторичным “ажурным” золотом кавернозного строения, содержащим множество полых ка-

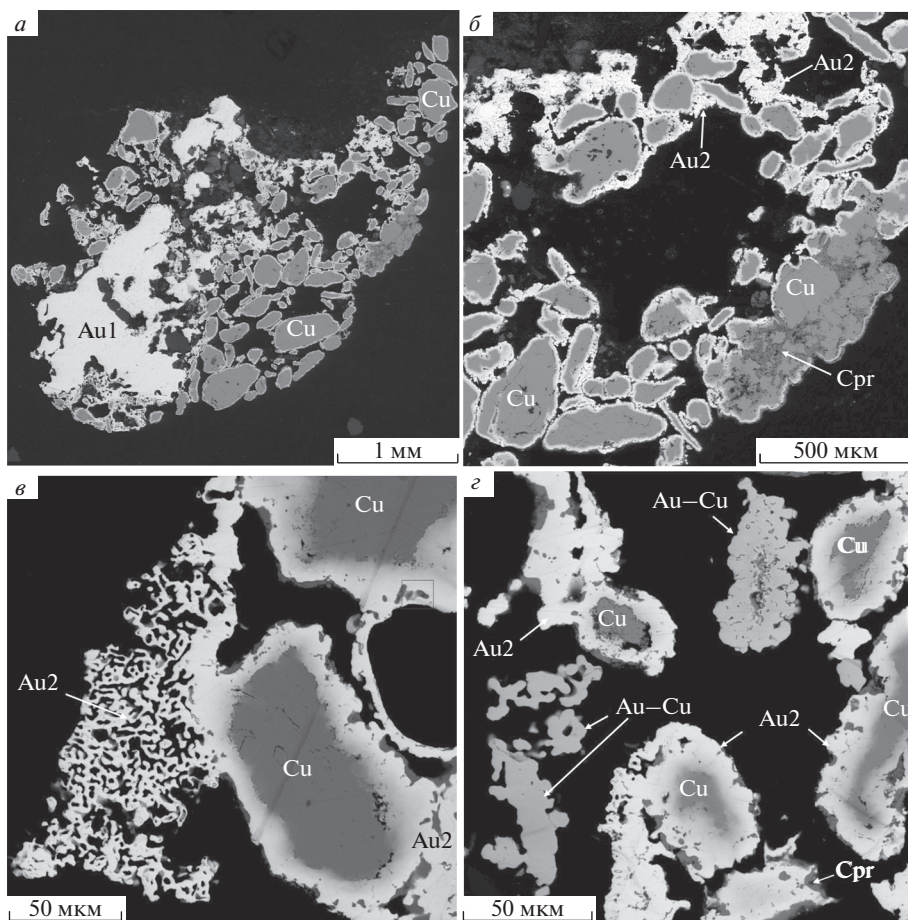


Рис. 1. Строение изученного агрегата зерен первичного золота (Au1) и гипергенной меди (Cu). *a* – общий вид, *б–г* – увеличенные фрагменты: *б* – зерна самородной меди, замещающейся купритом (Cpr) и обрастающие ажурным золотом (Au2); *в* – каймы ажурного золота на самородной меди с реакционной зоны между ними; *г* – выделения медистого золота AuCu_{3–5} (Au–Cu) среди зерен меди с каймами ажурного золота.

Fig. 1. Structure of the studied aggregate of grains of primary gold (Au1) and supergene copper (Cu). *a* – general view, *б–г* – enlarged fragments: *б* – grains of native copper, replaced by cuprite (Cpr) and overgrown with openwork gold (Au2); *в* – openwork gold rims on native copper from the reaction zone between them; *г* – segregations of cuprous gold AuCu_{3–5} (Au–Cu) among copper grains with openwork gold rims.

верн, иногда заполненных купритом. Толщина каемок ажурного золота обычно не превышает 10 мкм, и лишь местами достигает 50 мкм. Куприт нарастает на ажурное золото, заполняет в нем поры, а также развивается по самородной меди (рис. 1, б).

Между основным телом зерен самородной меди и каймой ажурного золота присутствует реакционная зона переходного состава, ширина которой не превышает 20 мкм (рис. 1, в, г).

Наконец, среди описанных фаз в полиминеральных агрегатах обнаружены немногочисленные группы выделений медистого золота, имеющих монолитное или кавернозное строение, причудливую морфологию и размеры до 50 мкм (рис. 1, г).

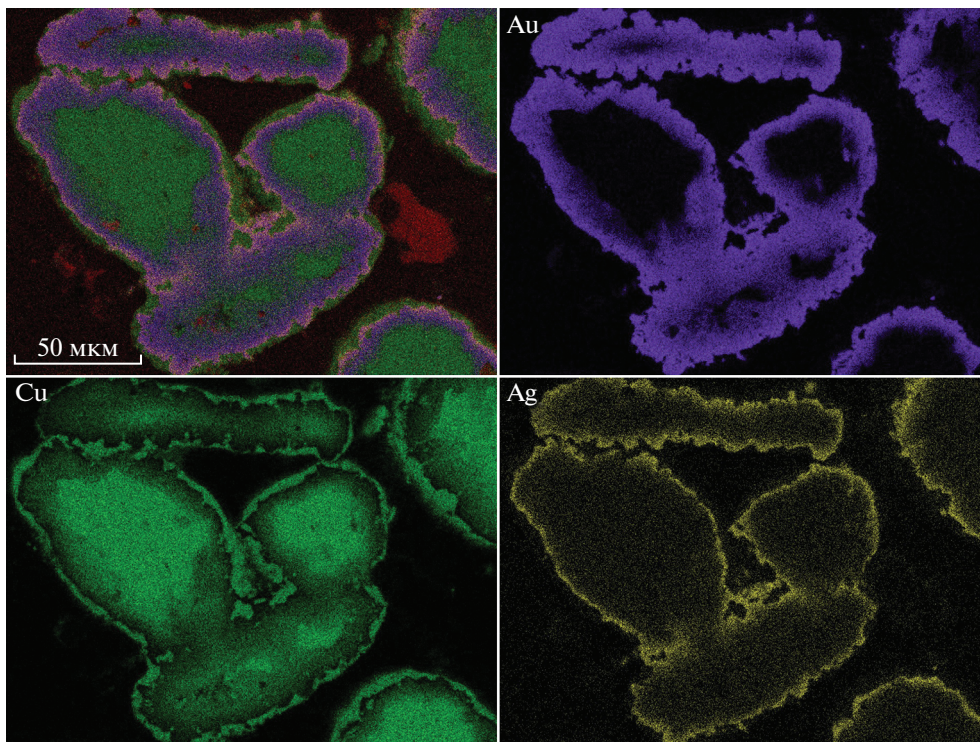


Рис. 2. Снимки участка с зернами самородной меди с каймами ажурного золота и реакционной зоной в характеристических лучах $AuM\alpha$, $CuK\alpha$, $AgL\alpha$, а также интегральный снимок (верхний левый).

Fig. 2. Images of the area with grains of native copper with openwork gold rims and the reaction zone in the characteristic X-rays of $AuM\alpha$, $CuK\alpha$, $AgL\alpha$, as well as an integral image (top left).

В целом в изученном агрегате выделяются пять основных самородных фаз, различающихся химическим составом – самородная медь, первичное самородное золото, медистое золото, вторичное ажурное золото, фазы реакционной зоны на контакте самородной меди и ажурного золота. Наличие реакционной зоны между медью и ажурным золотом хорошо отражают снимки в характеристическом рентгеновском излучении основных элементов (рис. 2).

Химический состав наиболее характерных фаз приведен в табл. 1. Самородная медь не содержит каких-либо примесных элементов, кроме серебра в количестве до 0.15 мас. %. Крупное выделение первичного самородного золота представлено $Au-Ag$ твердым раствором пробностью 814–834 и содержит 0.2–0.6 мас. % Cu , а в краевых частях до 1.1 мас. % Hg . Медистое золото характеризуется составами с вариациями золота от 33.4 до 52.7 мас. % и меди от 46.3 до 66.4 мас. %. Количество примеси серебра в медистом золоте не превышает 2.5 мас. %.

Ажурное золото представлено $Au-Ag$ твердыми растворами (пробность 677–838) с широко варьирующими содержаниями примесей меди (от 0.4 до 15 мас. %) и примесью ртути (до 2.3 мас. %). На профилях микрозондирования, пересекающих контакт меди и каймы ажурного золота (рис. 3), отчетливо видно, что процессы взаимодиффузии меди и золота захватывают всю ширину каймы ажурного золота. Ртуть в диффузионном слое распределена равномерно и не участвует в диффузионном процессе, а серебром резко обогащена кайма ажурного золота с её внешней стороны (см. рис. 2, 3).

Таблица 1. Наиболее характерные анализы химического состава самородных фаз, мас. %
Table 1. The most characteristic analyzes of the chemical composition of native phases, wt %

№ точки	Cu	Ag	Au	Hg	Total	Пробность золота, ‰
Самородная медь						
p.5	100.60	0.14	0.00	0.00	100.74	
p.6	100.33	0.11	0.00	0.00	100.44	
p.32	98.22	0.15	0.00	0.00	98.37	
p.49	98.84	0.00	0.00	0.00	98.84	
Самородное золото						
p.1	0.15	16.95	82.42	0.00	99.52	828
p.2	0.36	16.71	81.20	0.00	98.27	826
p.3	0.16	16.41	81.96	1.13	99.66	822
p.71	0.39	16.71	82.25	0.34	99.69	825
p.39	0.62	17.81	80.78	0.00	99.21	814
Медистое золото (AuCu ₃₋₅)						
p.16	59.52	1.54	38.98	0.00	100.04	390
p.27	48.61	0.26	50.34	0.00	99.21	507
p.28	55.80	0.40	42.89	0.00	99.09	433
p.29	46.50	0.58	52.66	0.00	99.74	528
p.48	52.07	1.69	45.64	0.00	99.40	459
Ажурное золото						
p.10	14.92	11.17	72.59	0.77	99.45	730
p.24	8.44	19.62	70.74	0.96	99.76	709
p.25	8.40	19.07	71.06	1.40	99.93	711
p.44	4.25	17.73	77.35	0.59	99.92	774
p.62	2.77	16.75	79.28	0.61	99.41	798
p.63	0.38	15.78	83.74	0.00	99.90	838
p.64	0.64	16.09	82.68	0.15	99.56	830
p.69	2.16	18.25	77.41	2.19	100.01	774
p.70	1.93	15.67	80.83	1.49	99.92	809
p.80	3.32	22.27	71.97	2.25	99.81	721
p.83	6.08	23.45	66.76	2.30	98.59	677
Фазы реакционной зоны						
p.9	37.84	1.24	60.45	0.00	99.53	607
p.11	19.15	3.45	77.24	0.01	99.85	774
p.12	54.63	0.26	45.48	0.01	100.38	453
p.18	9.21	18.51	70.14	1.70	99.56	704
p.19	5.50	17.86	72.81	1.87	98.04	743
p.22	84.24	0.34	14.05	0.00	98.63	142
p.23	55.16	0.97	43.84	0.00	99.97	439
p.33	89.99	0.52	8.79	0.43	99.73	88
p.34	74.52	0.07	25.77	0.00	100.36	257
p.36	8.72	20.12	69.77	0.80	99.41	702
p.50	90.88	0.14	7.74	0.00	98.76	78
p.52	57.33	1.02	41.40	0.00	99.75	415
p.53	19.42	7.22	72.17	1.16	99.97	722
p.54	5.37	17.23	76.58	0.00	99.18	772
p.60	16.34	8.47	74.79	0.03	99.63	751
p.68	53.46	1.12	45.67	0.00	100.25	456
p.75	69.49	0.97	29.69	0.00	100.15	296
p.76	79.38	0.58	20.59	0.00	100.55	205
p.77	55.52	1.22	43.40	0.00	100.14	433
p.78	27.79	6.55	66.02	0.00	100.36	658
p.79	10.49	23.18	66.37	0.00	100.04	663

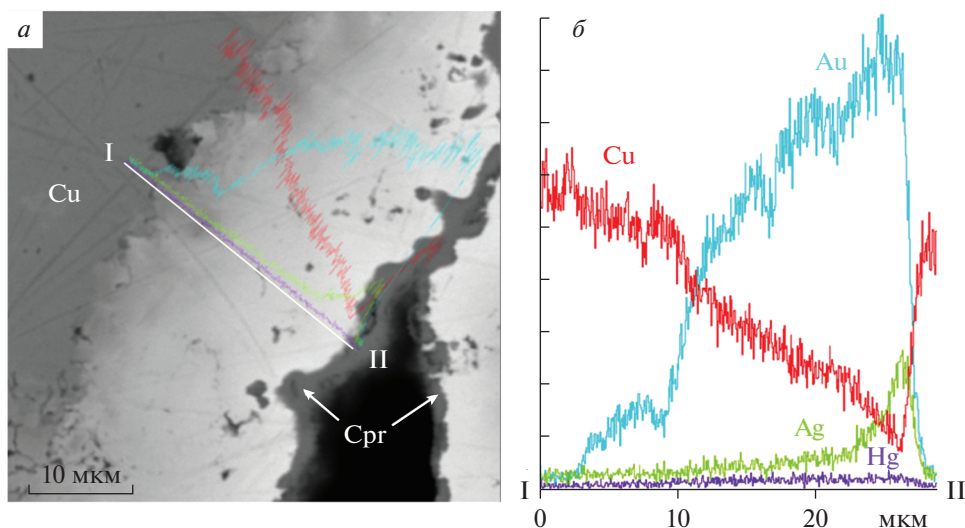


Рис. 3. Распределение элементов по профилю I–II, пересекающему реакцию зону на контакте самородной меди (Cu) и каймы ажурного золота. *a* – снимок на СЭМ в режиме BSE и положение профиля, *б* – интенсивность линий AuM α , AgL α , CuK α и HgL α вдоль профиля. На внешней части каймы развит куприт (Cpr).

Fig. 3. Distribution of elements along profile I–II, crossing the reaction zone at the contact of native copper (Cu) and openwork gold rim. *a* – SEM image in BSE mode and profile position, *б* – intensity of the AuM α , AgL α , CuK α , and HgL α lines along the profile. Cuprite (Cpr) is developed on the outer part of the rim.

На профилях фиксируется двухслойное строение реакционной диффузионной зоны. В слое монокристаллического строения, примыкающем к зерну меди, образуются бинарные Au–Cu составы, которые в следующем кавернозном слое сменяются составами с постепенно возрастающим содержанием серебра.

Диаграмма Au–Ag–Cu, на которую вынесены все имеющиеся анализы, иллюстрирует динамику взаимодиффузии Au и Cu в реакционных зонах контактов самородной меди и ажурного золота (рис. 4). Золото диффундирует в самородную медь постепенно вплоть до достижения эквиатомного состава AuCu. В качестве промежуточной стабильной фазы образуется медистое золото, отвечающее по составу твердым растворам на основе интерметаллида AuCu₃ (аурикуприд) с полем, простирающимся от AuCu₃ до AuCu₅. Серебро при замещении меди золотом практически не участвует в диффузионном процессе в реакционной зоне вплоть до достижения состава AuCu₂ (не более 1.3 ат. % Ag). Затем содержание Ag в фазах реакционной зоны возрастает до 15 ат. % для фаз эквиатомного состава AuCu. В (Au, Ag) твердом растворе, слагающем ажурное золото, медь замещает до 20% атомов золота при практически инертном поведении серебра.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Многочисленными экспериментальными работами по исследованию взаимной диффузии для металлических систем, представленных непрерывными твердыми растворами, диффузионный слой характеризуется непрерывным изменением состава. В тоже время в системах с интерметаллическими соединениями в диффузионном слое образуются слои интерметаллических соединений, соответствующих их диаграмме состояний (Бокштейн, 1978).

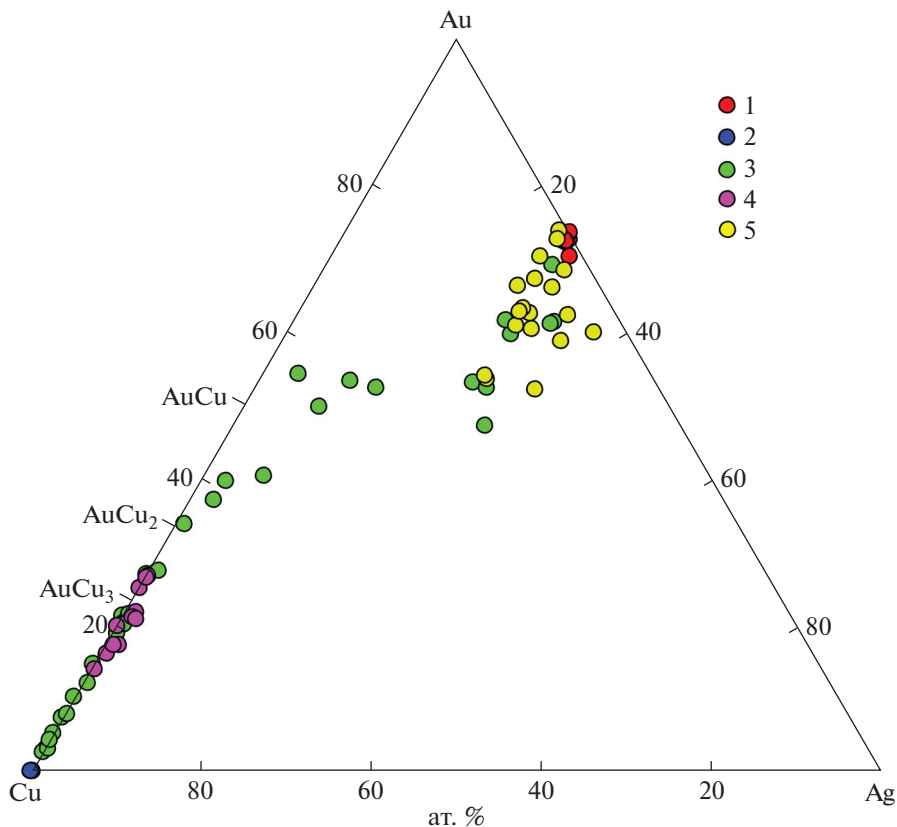


Рис. 4. Состав самородных фаз на диаграмме Au–Ag–Cu. 1 – самородное золото, 2 – самородная медь, 3 – фазы реакционной зоны, 4 – медистое золото, 5 – ажурное золото.

Fig. 4. Composition of native phases on the Au–Ag–Cu diagram. 1 – native gold, 2 – native copper, 3 – phases of the reaction zone, 4 – cuprous gold, 5 – openwork gold.

Экспериментально процессы диффузии и взаимодиффузии на контактах металлических золота и меди изучены достаточно детально для температур $>350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Моисеенко и др., 2002; Ravi, Paul, 2012; и др.). Низкотемпературные условия практически недоступны для экспериментального изучения из-за малых скоростей диффузии в тугоплавких металлах и минералах. Исключение составляют эксперименты для систем золота с легкоплавкими металлами, такими как Pb и Bi. Для этих систем установлено, что на границе металлических золота со свинцом и висмутом в условиях пониженных температур, вплоть до криогенных, реакционный слой не образуется, а имеет место субструктурная деструкция золота с образованием субмикроструктур, усиливающаяся при динамическом воздействии (Рождествина и др., 2007; Рождествина, 2020a, 2020b). При этом деструкция золота сопровождается на начальной стадии перемещением (диффузией) атомов примеси к границам субмикроструктур и формированию эвтектоидных смесей фаз с участием интерметаллидов (например $\text{Pb} + \text{AuPb}_3$), а затем при стабилизации условий преобразования поликомпонентных смесей фаз в моноэлементные смеси.

В рамках проведенного нами исследования мы полагаем, что изученный нами агрегат гипергенных самородных золота и меди был изначально представлен сростаниями

блеклой руды в сростании с самородным золотом и кварцем, что согласуется с присутствием включений этих минералов в первичном золоте (Переляев, 1951). Окисление первичного агрегата блеклой руды и золота в зоне гипергенеза привело к переходу меди и частично золота в раствор и последующему отложению из него зерен самородной меди и формированию на них каемок вторичного “ажурного” золота в восстановительных условиях. Процесс завершился сменой восстановительных условий окислительными и образованием куприта.

Исходя из диаграммы состояния системы Au–Cu (Федоров, Волков, 2016), при температурах ниже 400 °С в зоне взаимной диффузии должны быть устойчивыми три упорядоченные фазы – AuCu₃, AuCu и Au₃Cu. В изученном нами образце в реакционной зоне наблюдается образование относительно гомогенной фазы, представленной твердым раствором на основе соединения AuCu₃ и промежуточных фаз между AuCu₃ и AuCu. Фаза Au₃Cu не образуется. Зафиксированный на диаграмме Au–Ag–Cu излом тренда химического состава реакционной зоны в области эквиаомного состава (см. рис. 4), сопряжен с вовлечением в диффузионные процессы серебра и диффузии меди в Au–Ag твердые растворы. При высоких температурах для системы Au–Cu в диапазоне составов 40–50 ат. % Cu установлены максимальные скорости диффузии (Ravi, Paul, 2012). В этом же диапазоне составов отмечается минимальная температура ликвидуса в системе Au–Cu около 44 ат. % Cu при 910 °С.

Велик соблазн использовать состав и ширину реакционных диффузионных зон для оценки скорости диффузии при низких температурах (температуры гипергенных процессов можно оценить из их значений в неглубоких горных выработках, т.е. пределах 0–10 °С) или времени их формирования. Однако анализ имеющихся в литературе данных указывает на то, что подобные оценки практически неосуществимы вследствие множественности факторов, влияющих на скорость диффузии. Отметим лишь некоторые из них.

Прежде всего, мы не можем объективно оценить – идет ли речь об объемной взаимной диффузии меди и золота или диффузии по границам зерен и дефектам кристаллической решетки. Коэффициенты диффузии меди в золоте и золота в меди также могут различаться. Так, в экспериментах по взаимной диффузии меди и золота при 733–857 °С показано, что коэффициент примесной диффузии Cu в Au выше, чем коэффициент диффузии примеси Au в Cu (Ravi, Paul, 2012).

Оценка скоростей взаимодиффузии золота и меди, полученных при высоких температурах не может быть также рассчитана путем экстраполяции их значений в область более низких температур, что было показано в (Ravi, Paul, 2012). В частности, в этой работе установлены более высокие скорости диффузии при 350 °С, нежели при 600–850 °С, которые связываются со сменой механизма объемной диффузии на диффузию по границам зерен. Доминирование механизма пограничной диффузии над объемной наблюдается и при повышенных температурах в случае присутствия в зоне взаимодиффузии золота и меди жидкой фазы. Золото при этом проникает в медь, образуя в пограничном слое разрастающиеся зародыши (Моисеенко и др., 2002).

ВЫВОДЫ

1. Полученные нами данные указывают на возможность протекания процессов взаимодиффузии на контактах самородных золота и меди в низкотемпературных природных условиях зоны гипергенеза.

2. Ширина реакционной зоны на контактах зерен гипергенных зерен самородной меди и вторичного золота кавернозного строения достигает размеров до 20 мкм, а сама она имеет двухслойное строение. В слое, примыкающем к зерну меди, образуются бинарные Au–Cu составы, представленные твердыми растворами на основе соединения AuCu₃, а также обогащенные серебром промежуточные фазы между AuCu₃ и Au–Cu. В слое, примыкающем к кавернозному золоту, проявлена диффузия меди в Au–Ag твердые растворы до достижения ими состава (Au, Ag)Cu.

3. В целом изученный нами фазовый состав реакционной зоны согласуется с общими закономерностями формирования состава диффузионного слоя в бинарных металлических системах в соответствии с диаграммами их состояний, т.е. образования интерметаллидов AuCu_3 , AuCu и Au_3Cu . Присутствие в составе контактирующих металлов золото-серебряного твердого раствора обусловило вовлечение в диффузионные процессы серебра в области эквиатомного состава и, как следствие, отсутствия в реакционной зоне интерметаллида Au_3Cu .

4. Вследствие множественности факторов, влияющих на диффузионные процессы, оценка времени и реальных скоростей взаимодиффузии меди и золота в низкотемпературных условиях не может быть полностью достоверной.

Исследования проведены в рамках тем НИР ИГГ УрО РАН (№ государственной регистрации АААА-А18-118052590028-9) и ИЭМ РАН (FMUF-2022-0003). Использовались оборудование ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН, дооснащение и комплексное развитие которого осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2021-680).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бокштейн Б.С.* Диффузия в металлах. М.: Металлургия, **1978**. 247 с.
- Демин Ю.И., Сергеева Н.Е.* Межфазовые диффузионные зоны в рудообразующих минералах как показатель интенсивности преобразования колчеданных месторождений // Геология рудных месторожд. **1981**. № 5. С. 65–78.
- Моисеенко В.Г., Палажченко В.И., Макеева Т.Б.* Особенности аккумуляции золота на медной подложке // Докл. РАН. **2002**. Т. 386. № 3. С. 376–378.
- Мурзин В.В., Малюгин А.А.* Типоморфизм золота зоны гипергенеза (на примере Урала). Свердловск: УНЦ АН СССР, **1987**. 96 с.
- Переляев А.П.* Ассоциация самородного золота и самородной меди супергенного происхождения // ЗВМО. **1951**. № 4. С. 289–291.
- Покровский П.В., Сандлер Г.А., Чесноков Б.В., Берзон Р.О., Александров А.И., Баранников А.Г., Хрытова Р.Г.* Особенности распределения серебра, железа, меди и висмута в самородном золоте некоторых уральских месторождений / Труды Института геологии и геохимии. Свердловск: УНЦ АН СССР, **1977**. Вып. 131. С. 120–124.
- Рождествина В.И., Мудровский Е.А., Левицкий Ю.Т.* Контактный массоперенос и фазообразование в системе Au-Pb // Неорганические материалы. **2007**. Т. 43. № 8. С. 917–923.
- Рождествина В.И.* Твердофазные взаимодействия в системе Bi-Au // Физика твердого тела. **2020а**. Т. 62. № 3. С. 351–363.
- Рождествина В.И.* Твердофазная низкотемпературная эволюция бинарной системы Pb-Au : через контактные взаимодействия к интерметаллидам, через деструктуризацию к новому многоэлементному состоянию // Физика твердого тела. **2020б**. Т. 62. № 11. С. 1755–1768.
- Сазонов В.Н., Огородников В.Н., Коротеев В.А., Поленов Ю.А.* Месторождения золота Урала. Екатеринбург: Изд-во УГГГА, **2001**. 622 с.
- Федоров П.П., Волков С.Н.* Фазовая диаграмма системы Au-Cu // Журн. неорганической химии. **2016**. Т. 61. № 6. С. 809–812.
- Чеботарев Г.М., Волков Ю.А.* Исследование состава включений золота в тонкозернистом арсениците из Мурунтау (методом локального рентгеноспектрального микроанализа) // Записки Узб. Отд. ВМО. Вып. 27. Ташкент: ФАН Уз ССР, **1973**. С. 32–37.

Diffusion Processes at Contacts of Native Gold and Copper in the Oxidation Zone of the Anninskoe Deposit in the Middle Urals

V. V. Murzin^{a, *} and D. A. Varlamov^{b, **}

^aZavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Akademika Vonsovskogo Str., 15, Ekaterinburg, 620110 Russia

^bInstitute of Experimental Mineralogy RAS, Academician Ossipyan Str. 4, Chernogolovka town, Moscow district, 142432 Russia

*e-mail: murzin@igg.uran.ru

**e-mail: dima@iem.ac.ru

An aggregate of Cu–Au phases formed during the decomposition of fahlore under hypergenesis conditions was studied using local microanalysis methods. The aggregate is composed of grains of primary native gold (fineness 814–834, up to 1 wt % Hg) and supergene native copper with a rim of secondary openwork (cavernous) gold up to 50 μm thick (fineness 677–838, up to 2.3 wt % Hg). The intergranular space in copper aggregates remains hollow or filled with iron oxides and cuprite. Between the main body of grains of native copper and the rim of openwork gold, there is a reaction diffusion zone up to 20 μm wide. The concentration profiles of the elements show a two-layer structure of the reaction diffusion zone. In the monolithic layer adjacent to the copper grain, binary Au–Cu compositions are formed, which in the next cavernous layer are replaced by compositions with a gradually increasing silver content. Gold diffuses into native copper gradually, up to reaching the equiatomic composition of AuCu. As an intermediate stable phase, solid solutions are formed based on the AuCu₃ intermetallic compound with a composition field extending from Au–Cu₃ to AuCu₅. Silver, when copper is replaced by gold, does not participate in the diffusion process until the AuCu₂ composition is reached (no more than 1.3 at % Ag). Then the content of Ag in the phases of the reaction zone increases to 15 at % for the phases of the equiatomic composition AuCu. In openwork gold, copper replaces up to 20% of gold atoms with the inert behavior of silver. The phase composition of the reaction zone is generally consistent with the state diagram of the Au–Cu system with intermetallic compounds AuCu₃, Au–Cu and Au₃Cu, however, the presence of Au–Ag solid solution in the composition of the contacting metals led to the involvement of silver in the diffusion processes in the region of equiatomic composition and, as a consequence, the absence of silver in reaction zone of Au₃Cu intermetallide.

Keywords: interdiffusion, copper, gold, reaction zone, hypergenesis zone, solid solutions, intermetallic compounds

REFERENCES

- Bokstein B.S. Diffusion in metals. Moscow: Metallurgy, **1978**. 247 p. (in Russian).
- Chebotaev G.M., Volkov Yu.A. Investigation of the composition of gold inclusions in fine-grained arsenopyrite from Muruntau (by the method of local X-ray microanalysis). *Zapiski Uzb. Dep. VMO*. Iss. 27. Tashkent: FAN UzSSR, **1973**. P. 32–37 (in Russian).
- Demin Yu.I., Sergeeva N.E. Interphase diffusion zones in ore-forming minerals as an indicator of the intensity of transformation of pyrite deposits. *Geol. Ore Deposits*. **1981**. N 5. P. 65–78 (in Russian).
- Fedorov P.P., Volkov S.N. Au–Cu Phase Diagram. *Russian J. Inorganic Chem.* **2016**. Vol. 61(6). P. 772–775.
- Moiseenko V.G., Palazhchenko V.I., Makeeva T.B. Peculiarities of gold accumulation on copper substrate. *Doklady Earth Sci.* **2002**. Vol. 386. N 7. P. 835–837.
- Murzin V.V., Malyugin A.A. Typomorphism of gold in the hypergenesis zone (on the example of the Urals). Sverdlovsk: Ural Scientific Center AN USSR, **1987**. 96 p. (in Russian).
- Pereleyaev A.P. Association of native gold and native copper of supergene origin. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1951**. Vol. 80. N 4. P. 289–291 (in Russian).
- Pokrovsky P.V., Sandler G.A., Chesnokov B.V., Berzon R.O., Aleksandrov A.I., Barannikov A.G., Khrypova R.G. Features of the distribution of silver, iron, copper and bismuth in native gold of some Ural deposits. In: *Proc. Inst. Geology and Geochemistry*. Sverdlovsk: Ural Scientific Center AN USSR, **1977**. Iss. 131. P. 120–124 (in Russian).
- Ravi R., Paul A. Diffusion mechanism in the gold-copper system. *J. Mater. Sci.: Mater Electron.* **2012**. Vol. 23. P. 2152–2156.
- Rozhdestvina V.I. Solid-Phase Interactions in the Bi–Au System. *Phys. Solid State*. **2020a**. Vol. 62(3). P. 401–413.
- Rozhdestvina V.I. Solid-Phase Low-Temperature Evolution of the Binary Pb–Au System: Via Contact Interactions to Intermetallic Compounds, through the Destructurization to a New Multielemental State. *Phys. Solid State*. **2020b**. Vol. 62(11). P. 1973–1986.
- Rozhdestvina V.I., Mudrovskii E.A., Levitskii Yu.T. Contact mass transfer and phase formation in the Au–Pb system. *Inorganic Materials*. **2007**. Vol. 43(8). P. 816–821.
- Sazonov V.N., Ogorodnikov V.N., Koroteev V.A., Polenov Yu.A. Ural gold deposits. Yekaterinburg: UGGGA, **2001**. 622 p. (in Russian).