

УДК 550.89+550.42

ГЕНЕЗИС Au-Ag МИНЕРАЛИЗАЦИИ В СФАЛЕРИТОВЫХ РУДАХ ПО ДАННЫМ О СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СФАЛЕРИТА С Ag И Au В МОДЕЛЬНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

В.Л. Таусон, С.В. Липко, Д.Н. Бабкин, Н.В. Смагунов, О.Ю. Белозерова, Е.В. Канева

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

Проявления Au-Ag минерализации в сфалеритовых рудах гидротермального генезиса парадоксальны ввиду несовместимости этих элементов в сфалерите. Экспериментально изучено образование сфалерита с примесями Au и Ag в процессе гидротермальной кристаллизации ZnS при 450 °C и давлении 1 кбар. Примесь Sn использовалась в качестве источника дефектов в кристаллах, моделирующих взаимодействие Au и Ag с вакансиями. Растворимость Ag в маложелезистом сфалерите оценена как 3.8 ± 0.7 мкг/г, Au — ≤ 0.6 мкг/г. Основными формами нахождения Au и Ag являются включения фаз $(\text{Ag}, \text{Au})_x\text{S}$, в которых x варьирует в основном от 1.8 до 2.0, а содержание Au — от 0.01 до 0.75 ф. ед. Первичными формами этих элементов в сфалерите могли быть микровключения $(\text{Ag}, \text{Au})_{1.8-2.1}\text{S}$, а при высоких f_{S_2} — близкие к $(\text{Ag}, \text{Au})\text{S}$. В присутствии Sn растворимости Au и Ag в сфалерите возрастают. Поведение Au соответствует реакции замещения $\text{Sn}^{4+} + \text{Au}^+ + \text{v}^- \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ при наличии двух типов вакансационных дефектов (v^-) — «собственных» вакансий, зависящих от условий кристаллизации, и вакансий, сопровождающих вхождение Sn^{4+} . Вхождение Ag, по-видимому, больше зависит от условий по f_{S_2} и не коррелирует с Sn. Избыточные вакансии возникают вследствие метастабильной кристаллизации в условиях пересыщения ростовой среды, что подтверждается сферолитовой морфологией продуктов синтеза и примесью вортцитовой формы ZnS. Для обоих благородных металлов (БМ) наблюдается рост коэффициентов распределения и сокристаллизации, при этом Au переходит из несовместимых в категорию высококогерентных элементов в сфалерите. Рассмотрены геохимические обстановки, в которых следует ожидать образования высокодефектных кристаллов минералов, способных поглощать БМ и другие несовместимые в «идеальном» кристалле элементы за счет их взаимодействия с вакансиями (как конституционными, присущими самому веществу, так и неравновесными) и поверхностными наноразмерными образованиями (неавтономными фазами). Эволюция этих первоначально «невидимых» форм БМ при метаморфизме и ремобилизации рудного вещества может приводить к выделению Ag и Au, агрегирующихся в микрочастицы.

Эксперимент, серебро, золото, олово, сфалерит, гидротермальные системы

ORIGIN OF Au-Ag MINERALIZATION IN SPHALERITE ORES FROM DATA ON SPHALERITE CO-CRYSTALLIZATION WITH Ag AND Au IN MODEL HYDROTHERMAL SYSTEMS

V.L. Tauson, S.V. Lipko, D.N. Babkin, N.V. Smagunov, O.Yu. Belozerova, E.V. Kaneva

Au-Ag mineralization occurrences in sphalerite ores of hydrothermal genesis are paradoxical in view of the incompatibility of these elements in sphalerite. The formation of sphalerite with Au and Ag impurities under hydrothermal crystallization of ZnS at 450 °C and 1kbar pressure was studied experimentally. Sn impurity was taken as a source of point defects in crystals modelling the interaction of Au and Ag with vacancies. The Ag solubility in low-Fe sphalerite is estimated as 3.8 ± 0.7 μg/g, Au — ≤ 0.6 μg/g. The main forms of Ag and Au occurrence in sphalerite are the inclusions of $(\text{Ag}, \text{Au})_x\text{S}$ phases with x varies mainly from 1.8 to 2.0, and Au varies from 0.01 to 0.75 a.p.f.u. The primary forms of the elements in ores might be microinclusions $(\text{Ag}, \text{Au})_{1.8-2.1}\text{S}$ or close to $(\text{Ag}, \text{Au})\text{S}$ at higher f_{S_2} . In presence of Sn, solubilities of Au and Ag become higher. The behavior of Au corresponds to the substitution reaction $\text{Sn}^{4+} + \text{Au}^+ + \text{v}^- \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ in the presence of two types of vacancy defects (v^-) — the “inherent” vacancies dependent on the crystallization conditions and the vacancies accompanying Sn^{4+} incorporation. Ag entrance is seemingly more dependent on f_{S_2} conditions and does not correlate with Sn. The extra vacancies arise because of metastable crystallization under the conditions of oversaturation of growth medium. This is supported by the spherulite morphology of growth products and the admixture of wurtzite ZnS form. The distribution and cocrystallization coefficients show an increasing trend for both precious metals (PM), due to which Au changes from incompatible to the category of highly compatible elements in sphalerite. The geochemical environments favorable for the formation of imperfect mineral crystals are considered. Such crystals are capable to uptake PMs and other incompatible in “ideal” crystal elements because of their interaction with vacancies, both constitutional (inherent to the substance) and non-equilibrium defects, and surficial nano-sized formations (nonautonomous phases). The evolution of these initially “invisible” forms of PM under metamorphic processes and remobilization of ore substance may result in Au and Ag escape and aggregation into microparticles.

Experiment, silver, gold, tin, sphalerite, hydrothermal systems

ВВЕДЕНИЕ

Причины и механизмы концентрирования рудного вещества в объектах, где оно представлено несовместимыми элементами (благородные металлы, редкие земли и др.), относятся к наиболее сложным и недостаточно изученным проблемам рудной геохимии. Все более распространяющиеся исследования наnanoуровне (доходящем до атомного) показали, что стандартные представления о состоянии элементов в минералах не всегда соответствуют действительности, и что инициируемые флюидом реакции могут вызывать движение от нано- к микронному масштабу ремобилизации микроэлементов [Cook et al., 2022].

Так, в относительно высокотемпературных гидротермальных системах золото является несовместимой примесью в пирите с коэффициентом распределения кристалл/раствор на уровне 0.1 [Таусон и др., 2011; Pokrovski et al., 2019]. Однако в условиях относительно низкотемпературных (~60—100 °C) геотермальных полей вулканических областей обнаруживается повышение этого коэффициента на 5—6 порядков величины и Au становится высококогерентным элементом в пирите [Таусон и др., 2015]. Детальные исследования привели к выводу, что высокий коэффициент аккумуляции Au в объеме и еще больший в поверхности кристаллов пирита вызван поглощением небольших кластеров Au⁰ поверхностью коллоидных частиц FeS₂, слагающих «монокристаллы», а по сути, блочные агрегаты пирита. Формирование подобных кластеров при взаимодействии минерал—флюид подтверждается методами электронной микроскопии высокого разрешения и интерпретируется некоторыми авторами как образование нанорасплавов Au-Ag [Dominguez-Carretero et al., 2023]. Впрочем, более обоснованным выглядит предположение, что данные кластеры концентрируются в областях растяжения кристаллической решетки минерала как в дислокационных стенках, формирующихся при сопряжении «строительных» коллоидных частиц, так и на границах с когерентными или полукогерентными напряженными поверхностными фазами [Таусон и др., 2015].

Сфалерит обычно не рассматривают в качестве концентратора золота [Cook et al., 2009], хотя иногда отмечаются случаи более высоких содержаний Au, связанных со сфалеритом, даже по сравнению с таким признанным его концентратором, как пирит [Hurley, Crocket, 1985]. Сфалерит нередко содержит частицы золота, серебра и электрума на месторождениях, претерпевших ремобилизацию рудного вещества сульфидных отложений, сформировавшихся в условиях дна океана, при которой Au и Ag могли изменить свою первоначальную форму нахождения. В сульфидных трубах, выявленных в южной части бассейна Лау в районе хр. Валу Фа (юго-запад Тихого океана), 85 % золота обнаруживается в виде включений (в основном 1—5 мкм) в массивном сфалерите с 0.3—1.5 мол. % FeS, содержание Au достигает 28.7 мкг/г при среднем 3.1 мкг/г [Herzig et al., 1993]. Авторы считают, что микрочастицы Au⁰ и сфалерит осаждались быстро и синхронно, но это не единственный вариант механизма образования подобных частиц. Наблюдения видимых форм Au и Ag в рудных сульфидных постройках вдоль срединно-океанических хребтов (СОХ) крайне редки, тогда как существование «невидимых» форм этих благородных металлов (БМ) в субмаринных гидротермальных системах подтверждено многочисленными исследователями (см. статью [Wu et al., 2016] и ссылки в ней). Микро- и субмикроскопические (включая наночастицы) формы БМ в богатых Zn сульфидных осадках на выходах активных гидротермальных систем могли быть результатом «сброса» этих компонентов, первоначально представленных примесями, захваченными на дефекты (включая поверхность) или регулярные структурные позиции кристаллизующихся минералов. Этому способствовали условия быстрого осаждения сульфидного вещества (высокая дефектность, развитая межфазная поверхность) и повышенные значения коэффициентов распределения и сокристаллизации БМ вследствие действия факторов двойственности этих коэффициентов [Tauson et al., 2018]. В настоящее время неясно, возможен ли подобный механизм и при каких условиях он способен реализоваться. Для сфалерита и его полиморфной модификации вюрцита малоизвестны и начальные условия: растворимости Ag и Au в ZnS в соответствующей области параметров температуры и давления, природа дефектов и их абсорбционная емкость поенным металлам, влияние других элементов-примесей, включая наиболее распространенную изоморфную примесь Fe.

Механизмы и пределы вхождения Ag и Au в природный и синтетический сфалерит остаются во многом дискуссионными. Литературные данные по серебру в сфалерите на месторождениях разного генезиса отвечают широкому интервалу — от первых до сотен и даже тысяч грамм на тонну [Cook et al., 2009], но даже в отсутствие собственных фаз Ag предполагают, что высокие содержания связаны с субмикронными включениями Ag-содержащих фаз — сульфида серебра или его хлоридной или оксихлоридной формы [Taylor, Radtke, 1969]. Тем не менее допускают, что Ag может присутствовать в сфалерите в форме твердого раствора при его содержании на уровне десятков грамм на тонну [George et al., 2016]. Эксперимент с насыщением тонких слоев сульфида цинка серебром показал, что его растворимость при 600—750 °C составляет 0.024—0.110 мас. % Ag [Вишняков, Иофис, 1974], однако использование валового анализа могло привести к завышению результатов (см. ниже). Золото не входит в число

распространенных элементов-примесей в сфалерите; в тех случаях, когда оно в нем обнаруживается, содержание Au обычно составляет от 0.1 до 10.0 г/т [Vikentyev et al., 2021]. Это по порядку величины согласуется с экспериментальными результатами по растворимости Au в гидротермальном сфалерите (450 °C, 1 кбар) — 0.7 и 5.0 г/т для низко- и высокожелезистого сфалерита соответственно [Lipko et al., 2020]. В высокотемпературных опытах (750—850 °C), выполненных методами газово-транспортной реакции и раствора в солевом расплаве [Tonkacheev et al., 2015], в безжелезистом Mn и Cd-содержащем сфалерите (0.76 и 0.56 мас. % соответственно) определили 610 ± 350 г/т Ag методом рентгеноспектрального микронализа (PCMA). Сфалерит с 1.73 мас. % Fe содержал меньше Ag (340 ± 90 г/т), но был неоднороден по этому элементу, тогда как Au, напротив, распределялось равномерно, его содержание составляло 230 ± 30 г/т и достигало 3000 ± 460 г/т в присутствии примесей Mn, In, Se и Cd. Химическая обстановка в этих опытах неясна и, очевидно, далека от условий образования природных сфалеритов.

Возможность вхождения в сфалерит значительных количеств Au и Ag в присутствии In при высоких температурах (> 700 °C) по схеме $\text{Me}^+ + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ ($\text{Me}^+ = \text{Au}^+, \text{Ag}^+, \text{Cu}^+$) показана в работах [Тонкачев и др., 2019; Filimonova et al., 2019; Trofimov et al., 2020]. Реакция замещения весьма чувствительна к температуре, поэтому величину растворимости для более низкотемпературных гидротермальных условий невозможно предсказать, хотя идея определить ее для «чистой» фазы ZnS путем экстраполяции содержаний Au и Ag к нулевой концентрации In выглядит привлекательной.

Как и два предыдущих микроэлемента, олово, о котором также пойдет речь в настоящей работе, является в сфалерите довольно редкой примесью, содержание Sn может достигать десятков—сотен (редко тысяч) грамм на тонну [Georg et al., 2016]. Данный элемент обычно присутствует в сфалерите в форме включений Sn-содержащих минералов [Cook et al., 2009]. Впрочем, корреляционные связи показывают, что в значительных концентрациях Sn^{4+} может входить в структуру сфалерита совместно с 2In^{3+} , замещая пять катионов Zn^{2+} с образованием двух нейтральных вакансий [Li et al., 2020]. В гидротермальных экспериментах при 500 °C и 1 кбар растворимость Sn в сфалерите определена как 1.7 мас. % в равновесии со станинином и показано, что она близка к предельному значению для природных сфалеритов [Nekrasov et al., 1981].

В настоящей работе проведено экспериментальное моделирование образования сфалерита с примесями Ag и Au в процессе кристаллизации ZnS из относительно высокотемпературных гидротерм, характерных для районов гидротермальной активности в СОХ и некоторых задуговых спрединговых центрах. Одна из модельных систем включает примесь Sn как возможного источника дефектов в сфалерите, моделирующих взаимодействие примесей с вакансиями. Впервые полученные данные о формах нахождения Ag и Au в гидротермальном сфалерите могут оказаться полезными для варьирования состоянием активаторов в сульфиде цинка, одном из старейших люминофоров, известных науке [Argarian, 1968]. Выяснение природы примеси Sn в сфалерите важно и для понимания особенностей распределения элементов между сфалеритом и станинином и использования соответствующего геотермометра [Некрасов и др., 1976; Shimizu, Shikazono, 1985].

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗА

Эксперименты выполнены по стандартной методике гидротермального термоградиентного синтеза с внутренним отбором флюида в ловушку. Схема опыта и технические детали приведены в работах [Tauson et al., 2018; Смагунов и др., 2023]. Основные параметры эксперимента: температура в зоне роста 450 ± 3 °C, перепад температуры ΔT — 15 °C по стенке автоклава или примерно 2 °C в ростовой ячейке (вкладыше из титанового сплава BT-8), давление по PTFC-диаграмме 1 кбар, продолжительность 24 сут, из которых первые 4 сут в изотермических условиях, закалка автоклавов в холодной проточной воде со скоростью ~ 5 град./с. Исходный ZnS марки «х.ч.» для люминофоров имел средний размер кристаллитов 55 нм [Таусон, Чернышев, 1981]. Минерализующий раствор готовили на основе хлорида аммония (концентрация 2 м); реактив квалификации «х.ч.». Источниками компонентов изучаемой системы были Ag_2S , металлические Fe и Au и элементная S. В опытах с оловом к 2 м NH_4Cl добавляли SnCl_2 и KClO_3 , последний — с целью образования $\text{Sn}(\text{IV})$ в растворе. Квалификация используемых реактивов: Ag_2S , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и KClO_3 «ч.», Fe и S «ос.ч.», Au 99.99.

Анализ захваченных ловушкой флюидов выполнен на атомно-абсорбционных спектрометрах Perkin-Elmer Model 403, 503 и Analyst 800 (США) в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (ИГХ СО РАН). Микроэлементы, представляющие интерес для настоящего исследования, определялись с точностью ± 12 % и пределом обнаружения 0.5 нг/мл.

При анализе твердых продуктов опытов применяли методы PCMA, масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой и лазерной аблацией (ЛА-ИСП-МС) и порошкового рентгенофракционного анализа (РДА). Первые два метода применяли на одних и тех же образцах, запрессованных в эпоксидную шашку. PCMA выполнен в ИГХ СО РАН на микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd,

Япония), оснащенном энергодисперсионным (ЭДС) и волновыми дисперсионными спектрометрами (ВДС). Количественный анализ элементного состава проведен с помощью ВДС при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 20 нА и диаметре зонда 1 мкм. Регистрация интенсивностей аналитических K_{α} линий определяемых элементов была выполнена с помощью кристаллов-анализаторов: для ZnK_{α} линии использовали кристалл LIFH, для SK_{α} — кристалл PETJ, для FeK_{α} — кристалл LIF. Регистрация интенсивностей аналитических L_{α} линий для элементов Ag, Sn и аналитической M_{α} линии для Au была выполнена с использованием кристалла-анализатора PETJ. При регистрации интенсивностей экспозиция измерения для примесных элементов на пике аналитической линии составляла 40 с, в позициях фона измерение составляло 20 с по обе стороны от линии, для основных элементов экспозиция измерения составляла соответственно 10 и 5 с.

Расчет поправочных факторов на матричные эффекты и содержаний определяемых элементов выполнен ZAF-методом по программе количественного анализа программного обеспечения микроанализатора. В качестве эталонных образцов сравнения использовали хорошо охарактеризованные материалы: минералы известного состава — ZnS (сфалерит), FeS₂ (пирит), SnO₂ (кассiterит), сертифицированные как стандартные образцы предприятия (СОП) в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (Новосибирск), и двухкомпонентные сплавы AuAg, синтезированные и аттестованные как СОП в Иркутском институте редких металлов. Правильность определения содержаний элементов по используемой методике анализа и ее метрологические характеристики были оценены на тех же образцах СОП сульфидных минералов и сплавов известного состава. Сопоставление результатов определения содержаний с аттестованными значениями и относительных стандартных отклонений, характеризующих воспроизводимость измерений, с допустимыми значениями среднеквадратических отклонений для определяемых элементов показало, что используемая методика РСМА по воспроизводимости и правильности удовлетворяет требованиям, предъявляемым ко второй категории качества количественных определений (согласно ОСТ 41-08-212-04).

Проанализировано по 4—6 зерен из каждого опыта, всего по 80—100 точек на каждую пробу. Случайные погрешности, которые рассчитывали как усредненные по всему массиву данных после применения критерия 1σ , составили (отн. %): Zn — 0.04, S — 0.09, Fe — 3, Sn — 9, Ag — 16. Для Au значение не получено по причине его неравномерного распределения в зернах сфалерита. Анализ сульфидов (Ag, Au)_nS и образованных ими включений в сфалерите проводили с учетом их неустойчивости под действием электронного зонда. При определении макрокомпонентов Ag и Au в данных сульфидах использовали те же условия возбуждения аналитического сигнала, аналитические линии и кристаллы-анализаторы, которые описаны выше, но варьировали экспозицию измерения и диаметр зонда. Экспозиция измерения на пике аналитической линии составляла 10 с, в позициях фона 5 с по обе стороны линии, диаметр зонда варьировали в диапазоне от 1 до 10 мкм, в зависимости от размера исследуемых фаз и включений. Предел обнаружения Au и Ag составил 0.1 мас. %.

Анализ методом ЛА-ИСП-МС выполнен в Лимнологическом институте СО РАН (ЛИН СО РАН) на приборе Agilent 7500ce с платформой лазерной абляции New Wave Research UP-213 (США). Параметры съемки: мощность плазмы 1580 Вт, скорость потока несущего газа 1.2 л/мин, мощность лазерного луча 90 %, плотность энергии 6 Дж/см, частота 20 Гц, диаметр лазерного пятна 55 мкм, время экспозиции 20 с. Анализировали следующие изотопы микроэлементов: ¹⁰⁷Ag, ¹⁹⁷Au и ¹¹⁸Sn. Калибровка и обработка данных точечного ЛА-ИСП-МС анализа осуществлялась с использованием стандартного образца NIST 612 в сопоставлении с собственным референтным материалом с более близкой к образцам матрицей — гидротермально синтезированным кристаллом α -CdS [Lipko et al., 2022]. Анализ проведен в 20 точках каждого образца, в 3—4 зернах. Рассчитанные пределы обнаружения составили 0.6 мкг/г для каждого из указанных выше трех микроэлементов.

При обработке результатов, полученных методами РСМА и ЛА-ИСП-МС, применяли ранее предложенный подход для анализа форм Au, предполагающий формирование критериально обоснованных статистических выборок (КОСВ) данных, соответствующих определенной форме нахождения элемента [Tauson, 1999; Таусон, Лустенберг, 2008].

РДА выполнен в ИГХ СО РАН на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия), оснащенном сцинтилляционным детектором и зеркалом Göbel, при пошаговом режиме съемки в диапазоне дифракционных углов 2θ от 3° до 70° , с использованием CuK_{α} источника излучения. Экспериментальные условия были следующими: 40 кВ, 40 мА, время экспозиции 1 с, размер шага $0.02^{\circ} 2\theta$. Обработка полученных данных выполнена с применением пакета программных средств DIFFRAC^{plus}. Образцы были идентифицированы с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2 (ICDD, 2007) и индицированы с применением программного обеспечения EVA (Bruker, 2007). Для расчета параметров элементарных ячеек образцов использовалась программа TOPAS (Bruker, 2008), начальные параметры элементарной ячейки и координаты атомов, необходимые для расчетов, были взяты из структурной базы данных пакета программных средств DIFFRAC^{plus}. Погрешность измерения параметра — в пятом знаке (нм).

Таблица 1. Условия и результаты гидротермальных экспериментов по синтезу сфалерита с примесями Ag и Au при 450 °C и давлении 1 кбар

№ опыта	Состав раствора	Состав шихты, мас. %*					Полученные фазы	Раствор в ловушке, мкг/г			
		ZnS	Ag ₂ S	Au	Fe	S		Ag	Au	Zn·10 ⁻³	Fe
1	2m NH ₄ Cl	96.5	2.0	1	0.5	—	Sph, Ac	8.7	0.13	8.4	88
2	»	93.5	5.0	1	0.5	—	»	9.5	0.012	11	509
3	»	92.0	2.0	1	5.0	—	»	98.0	4.6	2.6	1370
4	»	85.0	2.0	1	5.0	7	Sph, Ac, Py	105.0	3.9	2.6	100
5	2m NH ₄ Cl + 0.05m SnCl ₂ + 0.05m KClO ₃	98.0	0.5	1	0.5	—	Sph, Wz, Py	4.3	0.053	19	43
6	2m NH ₄ Cl + 0.1m SnCl ₂ + 0.1m KClO ₃	97.5	1.0	1	0.5	—	Sph, Wz, Hz	6.8	0.008	24	57

Примечание. Sph — сфалерит, Ac — Au-содержащий акантит, частично окисленный, Py — пирит, Hz — герценбергит, Wz — вюртцит (~ 15 %); по данным РДА, в опытах 5, 6 присутствует Zn₄SO₄(OH)₆ (≤ 2 %). Прочерк — компонент не добавлен в шихту, м — моляльность.

* Суммарная навеска 5 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В таблице 1 приведены исходные условия опытов, полученные фазы и элементные составы флюидов в ловушках.

Кристаллы сфалерита в опытах 1—4 размером до 2 мм имели обычные для него габитусные формы с развитием граней двух противолежащих тетраэдров и подчиненным значением {100}, редко {110} [Таусон, Чернышев, 1981]. Во всех этих опытах в разных соотношениях присутствовали два типа кристаллов сфалерита — светлоокрашенные (L) и темноокрашенные (D) (рис. 1). В качестве дополнительной фазы присутствовал акантит в виде пластинчатых кристаллов (рис. 2) с неоднородной поверхностью, частично окисленной (Ag₂O, AgO, возможно, Ag₃O₄, Ag₂S₂O₇).

На микрофотографиях (рис. 3) видно, что включения в сфалерите чаще всего имеют пластинчатую или нитевидную форму. Заметим, что Ag-содержащий сфалерит, синтезированный в эвтектическом расплаве LiCl/RbCl при 460 °C и $\Delta T = 90$ °C содержал игольчатые микровключения Ag₂S [Vikentyev et al., 2021].

В опытах с оловом (см. табл. 1, опыты 5, 6) образовались сферолитоподобные агрегаты сфалерита размером до 1 мм (рис. 4); РДА показал присутствие вюртцита, небольших количеств пирита (оп. 5) и герценбергита, SnS (оп. 6). Количество вюртцита не превышало 15 % (рис. 5).

Согласно данным РСМА, темноокрашенные кристаллы сфалерита (D) характеризуются в целом большей насыщенностью микровключениями с более высокими атомными номерами компонентов по сравнению с образцами типа L (рис. 6, 7).

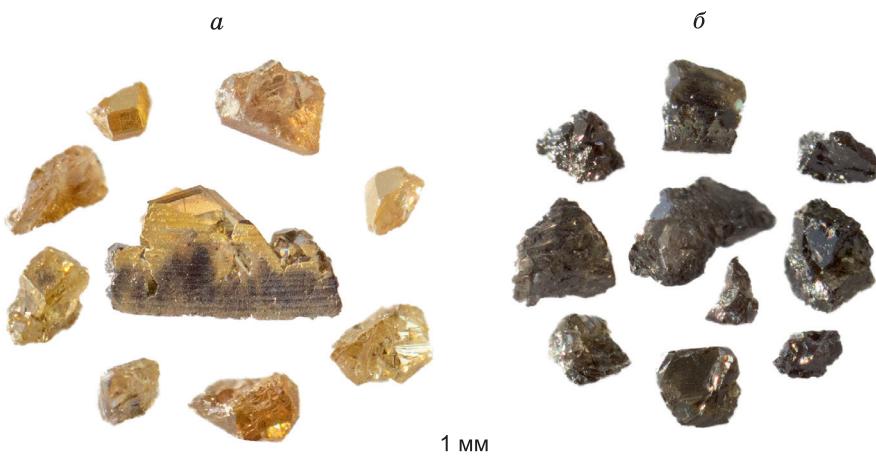


Рис. 1. Синтезированные кристаллы сфалерита в системе ZnS—Ag₂S—Au—Fe — основные габитусные формы.

а — светлоокрашенные разности; б — темноокрашенные разности.



Рис. 2. Пластинчатые кристаллы $(\text{Ag}, \text{Au})_2\text{S}$ с окисленной поверхностью, полученные в ассоциации со сфалеритом (оп. 2).

Количественные данные это в какой-то мере подтверждают (табл. 2): пониженное число точек в интервале $\pm 1\sigma$ для Ag по сравнению с матричными элементами (Zn, Fe, S) свидетельствует о менее однородном распределении серебра. Золото распределено крайне неоднородно и фиксируется лишь в отдельных точках. Необходимо отметить существенно пониженный параметр элементарной ячейки Sn-содержащего сфалерита по сравнению с другими образцами. Приведенные в табл. 2 формулы показывают, что темные разности практически не отличаются от светлых по составу матрицы сфалерита, кристаллы близки к стехиометрии (отклонения 0.001—0.004 ф. ед.) и в отсутствие Sn часто имеют избыток металла. Оба образца Sn-сфалерита, напротив, характеризуются небольшим дефицитом

металлической компоненты (0.0023 и 0.0015 ф. ед.), согласующимся с понижением a . Оценки по отдельным зернам приведены далее; они не противоречат представленным в табл. 2 усредненным данным. Тем не менее следует заметить, что выявленный дефицит соизмерим с суммарной погрешностью определения элементов, поэтому представленные данные свидетельствуют только о тенденции и не могут считаться сильным аргументом в пользу присутствия в структуре металлических вакансий.

В таблице 3 приведены результаты анализа и расчета элементного состава включений в сфалерите из опытов 1—4 с размерами, достаточными для того, чтобы минимизировать влияние матрицы. Здесь также приведены данные для пластинчатых кристаллов из оп. 2 (обозначены как 2Pm — матрица, 2Pi — включения). Расчет состава предполагаемых фаз не всегда был возможен в рамках ассоциации $\text{ZnS} + (\text{Ag}, \text{Au})_n\text{S}$; в этих случаях избытки Ag и Au относили на их элементные формы.

Результаты анализа микроэлементов в кристаллах сфалерита из опытов 1—4 (в основном светлоокрашенных) и сфалерит-вюрцитовых агрегатов из опытов 5 и 6 методом ЛА-ИСП-МС представлены в табл. 4.

Золото не обнаруживается в большинстве точек анализа, за исключением Sn-содержащих образцов, поэтому применить процедуру КОСВ для Au удалось только в этих последних случаях. Ситуация для Ag более благоприятна: элемент обнаруживается во всех точках анализа больше предела обнаружения (ПО), хотя размах содержаний оказывается весьма значительным. Впрочем, это не помешало применить процедуру КОСВ и получить оценки содержаний структурной формы Ag в сфалерите (см. табл. 4).

В сфалерит-вюрцитовых агрегатах Au, Ag и Sn распределены достаточно однородно, несмотря на то, что сами эти агрегаты на растровых изображениях не выглядят однородными (рис. 8). Тем не менее



Рис. 3. Микрофотографии включений в кристаллах сфалерита, относящихся к светлоокрашенной (а) и темноокрашенной (б) разностям.

Образцы из оп. 4.

Таблица 2. Химический состав по данным РСМА и параметр элементарной ячейки синтезированных кристаллов сфалерита

№ опыта	№ образца	Содержание элементов, мас. %					a , нм
		Zn	Fe	Ag	Sn	S	
1	1L	67.34 ± 0.02 (70)	0.046 ± 0.003 (74)	0.018 ± 0.003 (54)	—	33.10 ± 0.03 (69)	0.54103
		$(\text{Zn}_{0.9976}\text{Fe}_{0.0008}\text{Ag}_{0.0002})_{0.9986}\text{S}$					
1	1D	67.45 ± 0.02 (67)	0.053 ± 0.002 (68)	0.030 ± 0.004 (58)	—	33.05 ± 0.03 (63)	0.54093
		$(\text{Zn}_{1.0008}\text{Fe}_{0.0009}\text{Ag}_{0.0003})_{1.002}\text{S}$					
2	2L	67.29 ± 0.03 (81)	0.214 ± 0.003 (77)	0.009 ± 0.002 (39)	—	32.99 ± 0.03 (75)	0.54084
		$(\text{Zn}_{1.0002}\text{Fe}_{0.0037}\text{Ag}_{0.0001})_{1.004}\text{S}$					
2	2D	67.41 ± 0.02 (78)	0.216 ± 0.003 (70)	0.012 ± 0.002 (37)	—	33.14 ± 0.03 (62)	0.54064
		$(\text{Zn}_{0.9975}\text{Fe}_{0.0037}\text{Ag}_{0.0001})_{1.0013}\text{S}$					
3	3	64.83 ± 0.03 (69)	2.55 ± 0.01 (71)	0.016 ± 0.002 (37)	—	33.30 ± 0.03 (71)	0.54111
		$(\text{Zn}_{0.9547}\text{Fe}_{0.044}\text{Ag}_{0.0001})_{0.9988}\text{S}$					
4	4L	67.54 ± 0.02 (75)	0.194 ± 0.005 (76)	0.010 ± 0.002 (46)	—	33.11 ± 0.03 (71)	0.54101
		$(\text{Zn}_{1.0003}\text{Fe}_{0.0034}\text{Ag}_{0.0001})_{1.0038}\text{S}$					
4	4D	67.68 ± 0.03 (82)	0.202 ± 0.006 (75)	0.017 ± 0.003 (52)	—	33.22 ± 0.03 (72)	0.54081
		$(\text{Zn}_{0.9991}\text{Fe}_{0.0035}\text{Ag}_{0.0002})_{1.0028}\text{S}$					
5	5	67.49 ± 0.03 (55)	0.141 ± 0.003 (55)	0.013 ± 0.002 (31)	0.092 ± 0.008 (48)	33.28 ± 0.03 (58)	0.53985
		$(\text{Zn}_{0.9945}\text{Fe}_{0.0024}\text{Ag}_{0.0001}\text{Sn}_{0.0007})_{0.9977}\text{S}$					
6	6	67.57 ± 0.03 (71)	0.193 ± 0.003 (69)	0.018 ± 0.002 (28)	0.052 ± 0.005 (57)	33.28 ± 0.03 (67)	0.54008
		$(\text{Zn}_{0.9946}\text{Fe}_{0.0033}\text{Ag}_{0.0002}\text{Sn}_{0.0004})_{0.9985}\text{S}$					

Примечание. В скобках — число точек в интервале $\pm 1\sigma$ среднего значения в исходной выборке ($n = 80$ —100 точек, 4—6 зерен каждого образца). Прочерк — элемент не определялся (отсутствовал в системе), a — параметр элементарной ячейки.

* Здесь и в табл. 3, 4, 6: L — светлоокрашенные кристаллы, D — темноокрашенные кристаллы (см. рис. 1).

они лишены и каких-либо ярких включений, которыми изобилуют остальные образцы (особенно серии D). В последних выявлены четкие корреляции между Ag и Au (рис. 9), что подтверждает данные табл. 3 о входлении обоих элементов в одни и те же фазы Ag, Au, S-содержащих включений в сфалерите.

Особый интерес вызывает положительная корреляция между концентрациями Au и Sn в точках анализа в опытах 5, 6 (коэффициенты детерминации 0.6 и 0.7 соответственно) (рис. 10) и отсутствие корреляции между Ag и Sn, несмотря на достаточно однородное распределение элементов. Возможные причины этого будут обсуждаться ниже, здесь же рассмотрим результаты РСМА отдельных зерен из опытов 5 и 6 (табл. 5), которые демонстрируют некоторый (хотя и непостоянный) дефицит металлов



Рис. 4. Сферолитоподобные агрегаты сфалерита, полученные в системе с Sn (оп. 5).

Таблица 3. Химический состав ассоциирующих фаз и включений в кристаллах сфалерита (данные РСМА, приведенные к 100 %)

№ образца*	Содержание элементов, ат. %					Формальный состав**	Предполагаемая фаза***
	Ag	Au	Zn	Fe	S		
1L	57.85	8.44	3.28	0.06	30.37	$\text{Ag}_{1.90}\text{Au}_{0.28}\text{Zn}_{0.11}\text{S}$	$(\text{Ag}_{1.75}\text{Au}_{0.25})_2\text{S} + (\text{AgAu})^0 + \text{ZnS}$
	57.27	8.57	3.19	0.03	30.94	$\text{Ag}_{1.85}\text{Au}_{0.28}\text{Zn}_{0.10}\text{S}$	$(\text{Ag}_{1.74}\text{Au}_{0.26})_2\text{S} + (\text{AgAu})^0 + \text{ZnS}$
1D	2.59	0.78	47.62	0.02	48.99	$\text{Zn}_{0.97}\text{Ag}_{0.05}\text{Au}_{0.02}\text{S}$	$\text{ZnS} + (\text{Ag}_{1.43}\text{Au}_{0.57})_2\text{S} + (\text{AgAu})^0$
	12.93	3.51	39.68	0.04	43.84	$\text{Zn}_{0.90}\text{Ag}_{0.29}\text{Au}_{0.08}\text{S}$	$\text{ZnS} + (\text{Ag}_{1.57}\text{Au}_{0.43})_2\text{S} + (\text{AgAu})^0$
2D	62.61	0.63	1.62	H/o	35.14	$\text{Ag}_{1.78}\text{Au}_{0.02}\text{Zn}_{0.05}\text{S}$	$(\text{Ag}_{1.87}\text{Au}_{0.02})_{1.89}\text{S} + \text{ZnS}$
	58.88	1.18	3.98	0.07	35.89	$\text{Ag}_{1.64}\text{Au}_{0.03}\text{Zn}_{0.11}\text{S}$	$(\text{Ag}_{1.84}\text{Au}_{0.03})_{1.87}\text{S} + \text{ZnS}$
2Pm	67.57	0.66	0.31	H/o	31.46	$\text{Ag}_{2.15}\text{Au}_{0.02}\text{Zn}_{0.01}\text{S}$	$(\text{Ag}_{2.17}\text{Au}_{0.02})_{2.19}\text{S} + \text{ZnS}$
	65.14	0.45	0.07	»	34.34	$\text{Ag}_{1.90}\text{Au}_{0.01}\text{S}$	$(\text{Ag}_{1.90}\text{Au}_{0.01})_{1.91}\text{S}$
2Pi	62.89	1.37	0.03	»	35.71	$\text{Ag}_{1.76}\text{Au}_{0.04}\text{S}$	$(\text{Ag}_{1.76}\text{Au}_{0.04})_{1.80}\text{S}$
	63.73	1.46	0.03	»	34.77	$\text{Ag}_{1.83}\text{Au}_{0.04}\text{S}$	$(\text{Ag}_{1.83}\text{Au}_{0.04})_{1.87}\text{S}$
4L	38.23	21.50	5.76	»	34.51	$\text{Ag}_{1.11}\text{Au}_{0.62}\text{Zn}_{0.17}\text{S}$	$(\text{Ag}_{1.33}\text{Au}_{0.75})_{2.08}\text{S} + \text{ZnS}$
	13.31	7.13	36.87	0.12	42.57	$\text{Zn}_{0.87}\text{Ag}_{0.31}\text{Au}_{0.17}\text{S}$	$\text{ZnS} + (\text{Ag}_{1.29}\text{Au}_{0.71})_2\text{S} + (\text{AgAu})^0$
	26.23	31.51	5.58	H/o	36.68	$\text{Ag}_{0.72}\text{Au}_{0.86}\text{Zn}_{0.15}\text{S}$	$(\text{Ag}_{0.85}\text{Au}_{1.01})_{1.86}\text{S} + \text{ZnS}$
4D	24.48	27.81	0.10	»	47.62	$\text{Ag}_{0.51}\text{Au}_{0.58}\text{S}$	$(\text{Ag}_{0.51}\text{Au}_{0.58})_{1.09}\text{S}$
	26.08	24.41	0.30	»	49.21	$\text{Ag}_{0.53}\text{Au}_{0.5}\text{S}$	$(\text{Ag}_{0.53}\text{Au}_{0.5})_{1.03}\text{S}$
	39.12	29.28	1.13	»	30.47	$\text{Ag}_{1.28}\text{Au}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{S}$	$(\text{Ag}_{1.14}\text{Au}_{0.86})_2\text{S} + (\text{AgAu})^0 + \text{ZnS}$

Примечание. H/o — не обнаружено.

* См. прим. к табл. 2; № 2Р относится к пластиначатым (plate-like) кристаллам (см. рис. 2), 2Pm обозначает матрицу (matrix), 2Pi — включения в ней (inclusions).

** Учитывали только основные компоненты (≥ 0.01 ф. ед.).

*** $(\text{AgAu})^0$ обозначает твердые растворы или частицы Ag^0 и Au^0 .

Таблица 4. Содержания микроэлементов в кристаллах сфалерита по данным ЛА-ИСП-МС

№ образца	Содержания микрокомпонентов, мкг/г					
	Мин.—макс. среднее			Данные КОСВ*		
	Ag	Au	Sn	Ag	Au	Sn
1L	<u>4—4040</u> 900	<u><ПО—800</u> 160	—	13 ± 7	H.o.	—
2L	<u>2—510</u> 60	<u><ПО—770</u> 40	—	2.3 ± 0.3	»	—
3	<u>3—240</u> 40	H.o.	—	5.7 ± 1.1	»	—
4L	<u>2—500</u> 40	H.o.	—	3.3 ± 0.7	»	—
4D	<u>2—2460</u> 390	<u><ПО—1640</u> 250	—	16 ± 8	»	—
5	<u>2—90</u> 13	<u>15—50</u> 28	<u>230—820</u> 430	2.8 ± 0.7	22 ± 2	320 ± 40
6	<u>18—45</u> 29	<u>2—13</u> 6	<u>100—500</u> 250	22 ± 2	3.3 ± 0.6	190 ± 20

Примечание. H.o. — не определено (подавляющее большинство точек ниже предела обнаружения (ПО)). Прочерк — элемента не было в системе.

* Обработка данных по процедуре критериально-обоснованных статистических выборок (КОСВ) [Tauson, 1999; Таусон, Лустенберг, 2008].

Рис. 5. Дифрактограмма кристаллов ZnS из оп. 5.

Рефлексы: 1 — вюртцита, 2 — сфалерита.

относительно стехиометрической формулы сфалерита. Хотя он и не выходит за пределы суммарной погрешности анализа, этот факт следует учитывать в ряду прочих свидетельств образования в структуре сфалерита металлических вакансий.

В таблице 6 на основе данных табл. 1, 4 рассчитаны коэффициенты распределения и сокристаллизации Ag и Au в изученных системах сфалерит—гидротермальный раствор. Их подробный анализ дается в следующем разделе статьи.

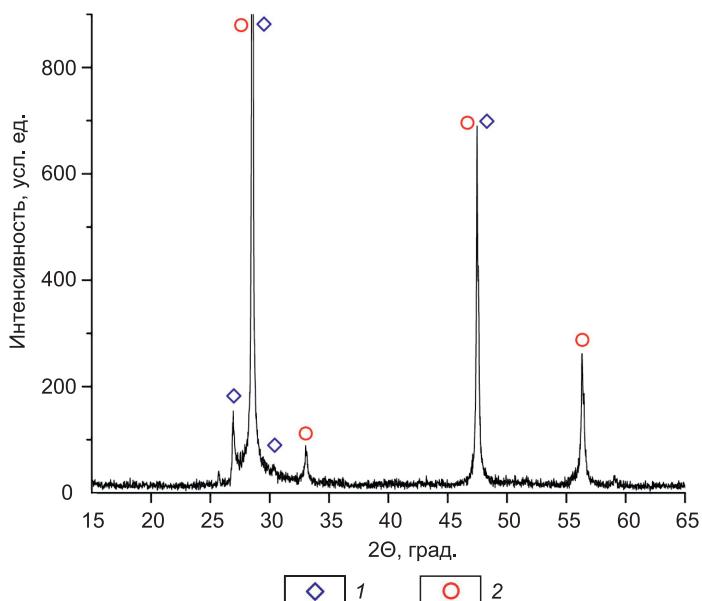


Таблица 5.

Данные РСМА по отдельным зернам сфалерита из опытов 5, 6

№ опыта (№ зерна)	Zn	Fe	Sn	S	Дефицит Me
5 (1)	66.864	0.142	0.07	32.923	
	0.9959	0.0025	0.0006	1	0.001
5 (2)	66.858	0.136	0.075	32.921	
	0.9959	0.0024	0.0006	1	0.0011
5 (3)	66.840	0.142	0.04	32.977	
	0.9939	0.0025	0.0003	1	0.0033
5 (4)	66.750	0.152	0.103	32.994	
	0.9921	0.0026	0.0008	1	0.0045
6 (1)	66.858	0.187	0.035	32.918	
	0.9960	0.0033	0.0003	1	0.0004
6 (2)	66.830	0.185	0.067	32.915	
	0.9957	0.0032	0.0005	1	0.0006
6 (3)	66.805	0.197	0.051	32.945	
	0.9944	0.0034	0.0004	1	0.0018

Примечание. Анализ данных основывался на Sn: расчет содержаний Zn, Fe и S осуществляли для точек, оставшихся в финальных выборках после обработки данных для Sn по процедуре КОСВ. Содержания структурных (равномерно распределенных) форм Au и Ag много ниже ПО РСМА и при расчетах по данным ЛА-ИСП-МС (см. табл. 4, КОСВ), их вклад в ф. ед. только в пятом знаке. Содержания элементов Zn, Fe, Sn, S: над чертой — мас. %, под чертой — ф. ед. (количество формульных единиц на 1 атом S).

Таблица 6. Коэффициенты распределения и сокристаллизации структурных примесей Ag и Au в системе сфалерит—водный флюид (aq) при 450 °C и 1 кбар

№ образца	$D_{\text{Me}}^{\text{Sph}/\text{aq}} = C_{\text{Me}}^{\text{Sph}} / C_{\text{Me}}^{\text{aq}}$		$D_{\text{Me/Zn}}^{\text{Sph}/\text{aq}} = (C_{\text{Me}}/C_{\text{Zn}})^{\text{Sph}} / (C_{\text{Me}}/C_{\text{Zn}})^{\text{aq}}$	
	Ag	Au	Ag	Au
2L	0.24 ± 0.06	H.o.	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	H.o.
3	0.06 ± 0.02	»	$(2.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$	»
4L	0.03 ± 0.01	»	$(1.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$	»
5	0.6 ± 0.20	420 ± 80	$(1.8 \pm 0.8) \cdot 10^{-2}$	12 ± 3
6	3.2 ± 0.60	410 ± 80	0.12 ± 0.03	15 ± 5

Примечание. Использованы данные табл. 1, 4 (по процедуре КОСВ, относительные погрешности содержания БМ 13—25 %). Н. о. — не определено (см. прим. к табл. 4).

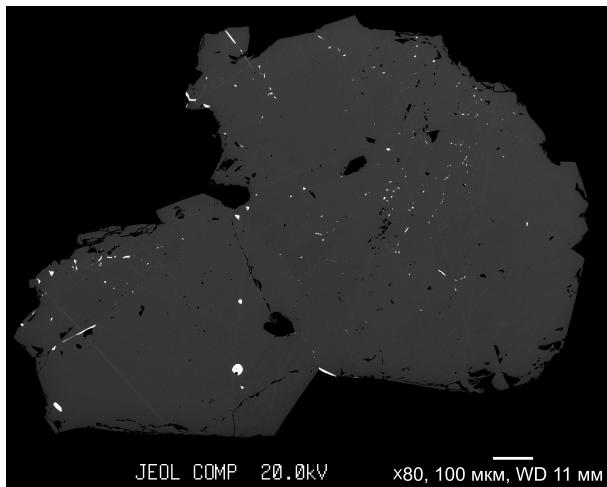


Рис. 6. Изображение в обратнорассеянных электронах зерна темноокрашенного сфалерита (обр. 2D, см. табл. 2, 3).

Яркие включения (с более высокой средней атомной массой элементов) приурочены к внутренним границам и линейным дефектам.

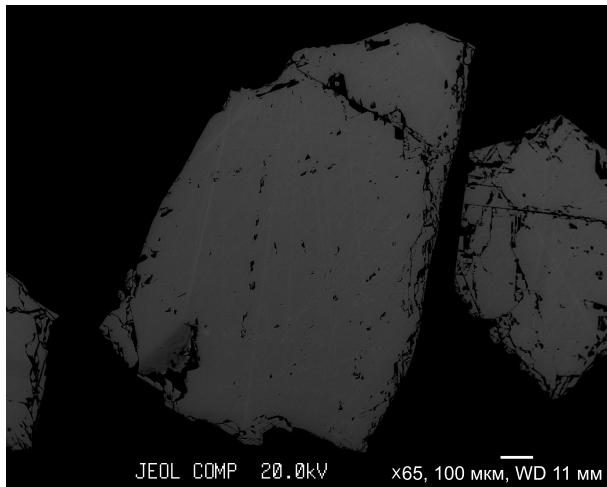


Рис. 7. Изображение в обратнорассеянных электронах зерен светлоокрашенного сфалерита (обр. 2L, см. табл. 2, 3).

Прозрачные, светлоокрашенные кристаллы содержат много меньше ярких включений, но нередко в них присутствуют темные («облачные») скопления очень мелких частиц (см. рис. 1, *a*, кристалл в центре).

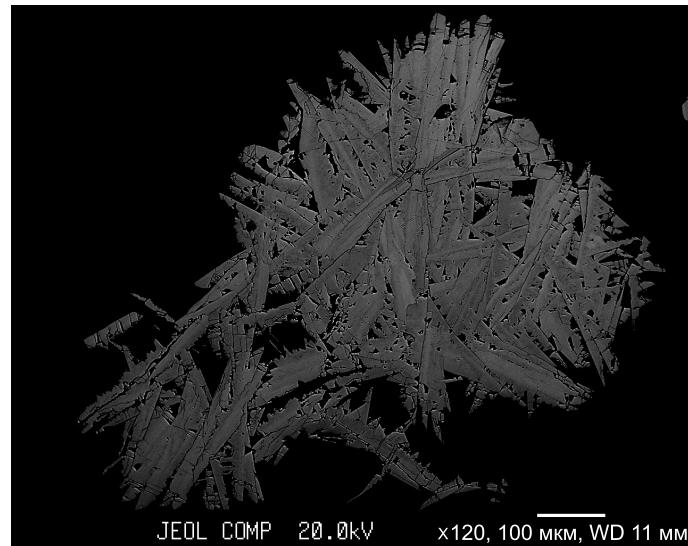


Рис. 8. Внутренняя структура сферолита Sn-содержащего сфалерита в обратнорассеянных электронах (обр. 5).

Яркие включения, подобные присутствующим на рис. 6, полностью отсутствуют, но матрица не вполне однородна.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система ZnS—Ag—Au. Серебро рассматривается как примесь, эпизодически присутствующая в составе твердого раствора в сфалерите в концентрации на уровне десятков грамм на тонну (см. табл. 1 в [George et al., 2016]). Это не противоречит экспериментальным данным по растворимости Ag_2S в сфалерите, которая описывается выражением $\lg(\text{мол. \% } \text{Ag}_2\text{S}) = -3894/T, \text{ K} + 2.4987$ [Вишняков, Иофис, 1974]. Экстраполяция этой зависимости к температуре наших опытов (723 K) приводит к величине 0.0013 мол. % Ag_2S (29 мкг/г Ag). Тем не менее надо иметь в виду, что примененный в данной работе потенциометрический метод анализа Ag описан крайне скрупулезно и, по-видимому, не обладает необходимой избирательностью и локальностью, т. е. такая оценка является ненадежной и, скорее всего, максимальной.

Полученные нами данные ЛА-ИСП-МС в этой системе (см. табл. 4) позволяют оценить растворимость Ag в сфалерите при 450 °C и 1 кбар величиной 3.8 ± 0.7 мкг/г по результатам анализа трех образцов из экспериментов 2, 3 и 4, для которых относительные погрешности составили $\pm 13\text{--}21\%$. Поскольку в продуктах этих опытов присутствует Au-содержащий Ag_2S как отдельная фаза и в виде

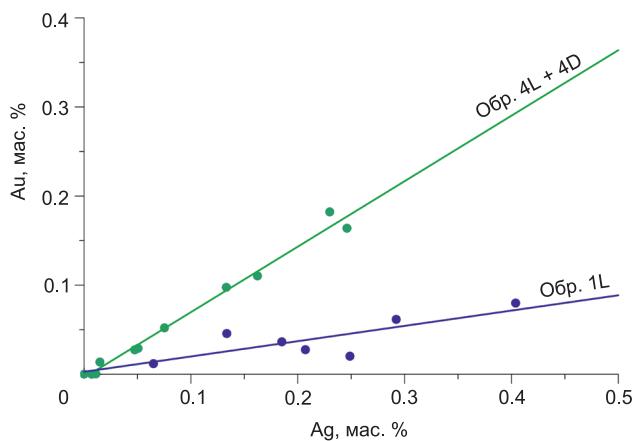


Рис. 9. Корреляции между содержаниями Ag и Au в сфалерите в системах без Sn, по данным ЛА-ИСП-МС. Образцы из опытов 1 и 4.

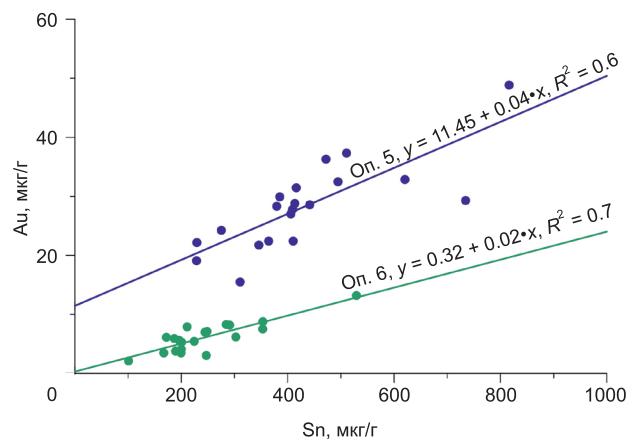


Рис. 10. Корреляции Au—Sn в оловосодержащих сфалеритах из опытов 5 и 6, по данным ЛА-ИСП-МС.

включений в кристаллы сфалерита, то следует говорить именно о растворимости, т. е. о предельном содержании Ag в ZnS. Данные по образцам 1L и 4D (см. табл. 4) не были приняты во внимание в связи с высокой погрешностью оценки содержания Ag (± 54 и 50 отн. %). Что касается золота, то несмотря на его высокие концентрации в фазах $(\text{Ag}, \text{Au})_2\text{S}$ и $(\text{Ag}, \text{Au})\text{S}$ (см. табл. 3), оно не обнаруживается в матрице сфалерита, что говорит о величине его растворимости ≤ 0.6 мкг/г. Это подтверждает сделанную нами ранее оценку растворимости Au для аналогичных *PT*-условий в низкожелезистом сфалерите $— 0.7 \pm 0.3$ мкг/г [Таусон, Липко, 2020]. Таким образом, можно заключить, что основной формой нахождения Au в сфалерите в данной системе являются включения фаз $(\text{Ag}, \text{Au})_x\text{S}$, в которых x варьирует в основном от 1.8 до 2.0, и реже близок к 1, а содержание Au изменяется в широких пределах — от 0.01 до 0.75 ф. ед. (см. табл. 3). В отсутствие In доминирующими формами Au и Ag в сфалерите считаются Au_2S , самородное Ag и Ag_2S [Vikentyev et al., 2021]. Однако, по нашим данным, первичными формами могли быть включения $(\text{Ag}, \text{Au})_{1.8-2.1}\text{S}$, а при высокой f_{S_2} — включения, близкие к составу $(\text{Ag}, \text{Au})\text{S}$.

Система Zn—Sn—S как показатель активности вакансационных дефектов в кристаллах сфалерита. На приведенном в известном обзоре [Moh, 1975] изотермическом разрезе 600 °C данной тройной системы не зафиксирована область смесимости между ZnS и SnS. Авторы цитируемой ниже монографии также пришли к выводу, что «изоморфизм цинк-олово в структуре сфалерита практически невозможен» [Осадчий, Сорокин, 1989, с. 98], хотя несколько ранее были получены сведения, указывающие на возможность вхождения ~ 400 мкг/г Sn (0.033 мол. % SnS) в сфалерит, ассоциирующий с герценбергитом (SnS) при 500 °C [Некрасов и др., 1977]. Более высокие содержания Sn связывают с образованием твердых растворов сфалерита со сложными сульфидами олова — станнином $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ и кестеритом $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Fe})\text{SnS}_4$ [Nekrasov et al., 1981; Осадчий, Сорокин, 1989]. Схема изоморфного замещения, обычно приводимая в литературе, предполагает участие в этом процессе Cu^+ и(или) Ag^+ [Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; Kolodziejczyk et al., 2016; Pring et al., 2020] и обосновывается наличием положительной корреляции между Cu и Sn, а реакция изоморфного обмена предполагает участие трех катионов цинка:



Заметим, что в результате такого обмена должна наблюдаться отрицательная корреляция между Zn и Sn. Подтвердить ее на природном материале сложно по причине неоднородности Sn-содержащего сфалерита, присутствия в нем микро- и субмикроскопических включений станнина [Oen et al., 1980; Добровольская и др., 2008]. Однако выявить корреляционные связи между Cu, Sn и Zn можно, если использовать данные экспериментов при низком содержании Cu. Нами рассмотрены результаты гидротермальных экспериментов по синтезу сфалерита в системе Cu—Fe—Zn—Sn—S при давлении 1 кбар и температурах 400 и 500 °C (данные при 300 °C не рассматривались ввиду возможной неравновесности) [Nekrasov et al., 1981]. Содержания Cu составляли от 0.5 до 1.0 мас. %, Sn — от 0.8 до 1.8 мас. %, Fe — от 1.2 до 15.1 мас. %. Дефицит металлов по отношению к стехиометрической формуле сфалерита интерпретировали как атомное количество металлических вакансий [v]. Для получения зависимостей между атомными содержаниями элементов использовали наиболее надежные данные PCMA. Величина [v] варьировала от 0 до 0.024, примерно по зависимости $[\text{Sn}] = 1/3 [\text{v}]$, отношение Cu/Sn оказалось близким

к единице: $[Sn] = 0.9 [Cu]$ ($R^2 = 0.83$), а не к двум, как в станинне. Между атомными содержаниями Sn и суммы Zn + Fe наблюдается отрицательная корреляция:

$$[Sn] = 0.15 - 0.15 [Zn + Fe] (R^2 = 0.75), \quad (2)$$

которая, впрочем, не соответствует схеме (1). Хотя не может быть особых иллюзий по поводу точности РСМА и статистической достоверности данных (особенно в отношении $[v]$, определяемой «по остаточному принципу»), представленные результаты могут пролить свет на механизм вхождения Sn в сфалерит. Для твердого раствора станин-кестерит $[Zn + Fe] = 0.125$ и $[Sn] = 0.125$, что очень близко к величине, полученной по выражению (2): $[Sn] = 0.131$. Учитывая близость к 1 отношения Cu/Sn и возможное присутствие металлических вакансий, можно предложить следующую формальную реакцию вхождения Sn в структуру Cu и Fe-содержащего сфалерита:



причем роль Cu в ее отсутствие может перейти к другому моновалентному катиону — Ag^+ или Au^+ . Различие в размерах Me^+ и Zn^{2+} не имеет большого значения в данном случае, поскольку Me^+ ассоциирует с вакансиями. Зарядовые состояния элементов в схеме (3) в некотором роде условны, поскольку ZnS не является полностью ионным соединением (степень ионности, по Л. Полингу, 0.59 [Таусон, Чернышев, 1981]). В пользу схемы (3) и вытекающего из нее механизма вхождения Sn в чистый сфалерит:



говорят и некоторые соображения структурного плана. Исходя из величин эффективных ионных радиусов, Zn^{2+} в четверной координации ($r_i = 0.60 \text{ \AA}$) вполне может быть изоморфно замещен Sn^{4+} ($r_i = 0.55 \text{ \AA}$) с компенсацией заряда вакансиями и (или) примесными дефектами. Появление вакансий должно сопровождаться уменьшением параметра элементарной ячейки, как это имеет место в подобном случае системы ZnS— Ga_2S_3 с гетеровалентным изоморфизмом $Zn^{2+} \leftrightarrow Ga^{3+}$. Параметр a элементарной ячейки понижается примерно на 5×10^{-4} нм на 1 ат. % Ga в твердом растворе сфалерита, который авторы описывают как $(Zn, Fe, Ga, \square)S$, где \square — вакансия [Ueno, Scott, 1991]. В наших экспериментах a сфалерита также понижается, причем более сильно — примерно на 0.03 нм на 1 ат. % Sn (см. табл. 2). Понижение a может быть связано с примесью кислорода, которую трудно определить по данным РСМА [Sokol et al., 2020]. В условиях наших экспериментов при относительно низкой температуре и высокой фугитивности серы этот эффект пренебрежимо мал, и в любом случае понижение a вследствие замещения $S^{2-} \leftrightarrow O^{2-}$ не превышает 2×10^{-4} нм [Skinner, Barton, 1960]. Сравнительно большая величина понижения параметра решетки в нашем случае говорит о том, что присутствие в кристалле Sn^{4+} , возможно, не единственная причина возникновения вакансий. Данные табл. 5 показывают, что для отдельных зерен Sn-сфалерита дефицит металлов на порядок превосходит атомное содержание Sn. Вероятно, метастабильный рост при относительно высоком пересыщении раствора мог вызывать не только образование сферолитов (см. рис. 4) и вюртцитовой модификации ZnS, но и появление собственных вакансационных дефектов. Последние способствовали вхождению в структуру сфалерита Sn, Ag и Au в соответствии со схемой, аналогичной (3).

Интересной особенностью экспериментов в данной системе является появление в них вюртцита, скорее всего, в форме политипа 2Н. В цитированных выше работах И.Я. Некрасова и соавторов его появление связывают с метастабильным фазообразованием, но вместе с этим достаточно хорошо известен факт, что донорные примеси в ZnS способствуют стабилизации вюртцитовой формы ZnS [Атрощенко и др., 1972]. Такой примесью является Sn^{4+} на позиции Zn^{2+} . Образование вюртцита в наших экспериментах (см. рис. 5, табл. 1), условия которых достаточно сильно отличаются от условий опытов предыдущих исследователей [Некрасов и др., 1977; Nekrasov et al., 1981], свидетельствует о том, что примесь Sn играет структурно-активную роль в этом процессе. Однако остается неясным, способствует ли Sn метастабильному образованию фазы 2Н или же Sn-содержащий вюртцит имеет при данных условиях собственное поле устойчивости на диаграмме ZnS—SnS (подобно системам ZnS—CdS, ZnS—MnS [Таусон, Чернышев, 1981])? Этот вопрос требует специального исследования, тем более что природные данные также указывают на связь вюртцита и политипии ZnS с донорными примесями. В сфалеритах из месторождений в Перу типа долины Миссисипи (MVT) Ge и Ga, по данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и корреляционных зависимостей между микроэлементами, входят в сфалерит в форме структурно-связанных элементов по механизму парного замещения с моновалентными катионами (Cu^+, Ag^+, Tl^+), вызывая структурный политипизм (2Н, 10Н) [Torgó et al., 2023].

Система ZnS—Sn—Ag—Au: модель механизма поглощения БМ сфалеритом. Поведение Au в этой системе, в принципе, не противоречит высказанной выше гипотезе о двух типах вакансационных дефектов, а именно дефектов нестехиометрии, зависящих от условий кристаллизации, и вакансий, со-

проводящих вхождение в структуру Sn^{4+} . Как показывает рис. 10, в сфалерите из оп. 6 золото связано преимущественно с вакансиями, вызванными вхождением Sn^{4+} , поскольку при $[\text{Sn}] = 0$ мы получаем величину содержания Au 0.3 мкг/г, на уровне растворимости Au в низкожелезистом сфалерите при 450 °C и 1 кбар — 0.7 ± 0.3 мкг/г [Таусон, Липко, 2020]. В сфалерите из оп. 5 часть Au связана с «собственными» вакансиями, обеспечивающими повышение растворимости Au в чистом сфалерите, содержащем такие дефекты, до 11.4 мкг/г (см. рис. 10). Подобная дифференциация в какой-то мере подтверждается данными табл. 5, где наибольший дефицит металла характеризует зерна сфалерита из оп. 5.

Если поведение Au не противоречит схеме, подобной (3):



то серебро не обнаруживает корреляции с Sn и, следовательно, не согласуется с таким механизмом вхождения в ZnS. Следует обратить внимание на тот факт, что в оп. 5 образовался также пирит (см. табл. 1), что позволяет определить по содержанию Fe в сфалерите фугитивность серы [Scott, Barnes, 1971]: $\lg f_{\text{S}_2} = -1.8$ бар. Сопоставим это значение с такой же оценкой для оп. 4: $\lg f_{\text{S}_2} = -2.1$ бар. Заметим, что при таком высоком значении фугитивности серы в оп. 4 в сфалерите появляются микровключения фаз двухвалентного серебра (Ag, Au)S (см. табл. 3). В опыте 5 f_{S_2} еще выше и серебро, находящееся в системе преимущественно в форме Ag^{2+} , непосредственно не принимает участия в схеме (5), но может очень ограниченно замещать Zn^{2+} ввиду большого различия в ионных радиусах (~30 %). Если в экспериментах 1—4 обнаруживается четкая корреляция Au—Ag (см. рис. 9), то в Sn-содержащем сфалерите из опытов 5, 6 она отсутствует (коэффициент корреляции $r = 0.04$). То обстоятельство, что по всему массиву данных ЛА-ИСП-МС по опытам 5, 6 Au хорошо коррелирует с Sn ($r = 0.82$), а Ag с Sn практически не коррелирует ($r = 0.07$), свидетельствует о разных механизмах вхождения Ag и Au в сфалерит в присутствии Sn в условиях, когда микровключения собственных фаз БМ не являются основной формой их нахождения в сфалерите. В этой связи особый интерес вызывает резкое увеличение содержания Ag в оп. 6 при достаточно однородном распределении элемента и концентрации его структурной формы 22 ± 2 мкг/г (см. табл. 4), значительно превосходящей сделанную выше оценку растворимости Ag в сфалерите в системе ZnS—Ag—Au. Причина этого явления требует дополнительного исследования, но можно предположить, что наличие обусловленного вакансиями свободного кристаллического пространства способствует формированию нанокластеров AgS или Ag_2S , подобно нанокристаллитам CuS (~1.5 нм) в электролюминофорах ZnS:Cu, Cl и ZnS:Mn, Cu, Cl [Warkentin et al., 2007].

Коэффициенты распределения и сокристаллизации БМ. Геохимические следствия. По данным распределения золота в гидротермальных экспериментах в мультифазных сульфидных системах при 450 °C и 1 кбар [Lipko et al., 2020], для сфалерита с содержанием Fe ~ 3 мас. % коэффициент распределения Au $D_{\text{Au}}^{\text{Sph}/aq}$ составляет 0.17 ± 0.04 и коэффициент сокристаллизации Au/Zn $D_{\text{Au}/\text{Zn}}^{\text{Sph}/aq} = 3.6 \cdot 10^{-3}$, где aq — 5 и 10 %-й раствор NH_4Cl . Сопоставление этих данных с представленными в табл. 6 свидетельствует о росте обоих коэффициентов в системе с Sn более чем на три порядка величины. При этом Au переходит из разряда сильнонекогерентных в категорию высококогерентных элементов в сфалерите. Следует заметить, что на коэффициенты распределения и сокристаллизации влияют и другие факторы — фугитивности серы и кислорода, закомплексованности БМ и т. д. Однако, судя по данным моделирования в упомянутой работе [Lipko et al., 2020], для Au в сфалерите вариации этих коэффициентов далеко не так велики, не более чем трехкратные. Серебро также демонстрирует несовместимость в сфалерите в системах без Sn (в среднем, $D_{\text{Ag}}^{\text{Sph}/aq} = 0.1$, что близко к аналогичной величине для Au) и заметное возрастание обоих коэффициентов в экспериментах с оловом, становясь совместимым в оп. 6. Оба коэффициента увеличиваются слабее, чем в случае золота — в среднем менее чем на два порядка величины (см. табл. 6).

В отношении систем с Sn следует заметить, что сферолитный рост из растворов требует довольно высокого относительного пересыщения ($\Delta\mu/RT > 0.5$, где $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов) и сравнительно небольших кинетических коэффициентов; примеси стимулируют образование сферолита [Shtukenberg et al., 2012]. Исходный ZnS в наших экспериментах не содержит вюртцита, но малый размер частиц в нем (~ 55 нм) мог вызвать высокие стартовые пересыщения за счет более высокой растворимости ZnS и формирование дисперсных центров, на которых росли сферолитоподобные агрегаты (см. рис. 4). Такая ситуация подробно описана на примере гидротермального роста смешанных кристаллов (Zn, Cd)S и их электронно-микроскопического исследования [Таусон, 1988]. Присутствие вюртцита может быть связано с так называемым фазовым размерным эффектом, благодаря которому система эволюционирует путем укрупнения кристаллитов в условиях устойчивости фаз сфалерита (3С) и вюртцита (2Н) в отношении друг друга при определенных комбинациях размеров и форм их кристаллитов [Tauson et al., 1993]. Для этого механизма важно присутствие в структуре примесей, стабилизирующих вюртцит и затормаживающих его твердофазный переход в сфалерит (Cd, Mn , возможно, Sn), низкая теплота пе-

рехода и наличие постоянного, пусть и небольшого, пересыщения раствора, необходимого для роста, но недостаточного для переограничения равновесной формы [Таусон, 1988; Tauson et al., 1993]. В природных системах такие условия могут реализоваться при массовом осаждении сульфидного вещества в местах выхода гидротермальных источников на дно океанов в районе COX, гидротермальных полей островных дуг и задуговых бассейнов, и смешения их с морской водой при больших перепадах интенсивных параметров (см. Введение). При этом следует ожидать образования высокодефектных кристаллов минералов, способных поглощать БМ и другие несовместимые в «идеальном» кристалле элементы за счет их взаимодействия с вакансиями (как конституционными, присущими самому веществу, так и неравновесными) и поверхностными наноразмерными образованиями (неавтономными фазами) [Таусон и др., 2004; Tauson et al., 2018]. Как показывают наши исследования, коэффициенты распределения и сокристаллизации БМ возрастают при этом на несколько порядков величины, переводя эти элементы в высококогерентные в сфалерите и обеспечивая довольно высокие содержания их «невидимых» форм. В дальнейшем при метаморфизме и ремобилизации рудного вещества сульфидных построек эти формы могут распадаться, а выделяющиеся Ag и Au — агрегироваться в микрочастицы. Колломорфный сфалерит с сильнонеоднородным и, по-видимому, неравновесным распределением примесных элементов нередко наблюдается на месторождениях мирового класса типа Irish и MVT (см. статью [Mu et al., 2023] и ссылки в ней). Считается, что это следствие высокой степени переохлаждения, пересыщения и быстрой реакции между биогенной серой и богатым металлами флюидом. Повышенные содержания «невидимых» Ag и Au обнаруживаются и в сфалеритах колчеданных месторождений и их современных аналогов, имеющих явные следы неравновесной кристаллизации в виде колломорфных агрегатов зонального строения, фрамбоидальных текстур, присутствия вюрцитита [Викентьев, 2015; Maslennikov et al., 2017]. Вхождению Au в сфалерит способствуют не столько температурные условия его кристаллизации, сколько пересыщенные магматические флюиды и соосаждающиеся с Au другие химические элементы [Vikentyev et al., 2021]. Это качественное заключение получает в настоящей работе количественное обоснование, показывая, насколько сильно меняются константы распределения БМ и с чем это связано. Следовательно, рассмотренный нами механизм поглощения БМ может иметь важное значение для понимания происхождения, прогнозирования и оценки редкоэлементного потенциала рудных объектов.

ВЫВОДЫ

1. В гидротермальных экспериментах в системе ZnS—Ag—Au при 450 °C и 1 кбар получены кристаллы сфалерита и установлены формы нахождения в них Ag и Au. Растворимость Ag в маложелезистом сфалерите оценена величиной 3.8 ± 0.7 мкг/г, Au — ≤ 0.6 мкг/г. Основной формой нахождения Ag и Au в сфалерите являются включения фаз $(Ag, Au)_xS$, в которых x варьирует в основном от 1.8 до 2.0, и реже близок к 1, а содержание Au изменяется в широких пределах — от 0.01 до 0.75 ф. ед. Первичными формами элементов в сфалеритовых рудах могли быть микровключения $(Ag, Au)_{1.8-2.1}S$, а при высоких f_{S_2} — близкие к $(Ag, Au)S$.

2. Анализ экспериментальных данных предыдущих исследователей в сопоставлении с полученными в настоящей работе результатами в системе ZnS—Sn—Ag—Au указывает на образование металлических вакансий при вхождении Sn, регулируемом для Cu- и Fe-содержащих сфалеритов формальной реакцией $Sn^{4+} + Cu^+ + v^- \leftrightarrow 2 (Zn, Fe)^{2+}$. В присутствии Sn пределы вхождения Au и Ag в сфалерит возрастают, однако корреляционную связь с Sn обнаруживает только Au, согласно реакции $Sn^{4+} + Au^+ + v^- \leftrightarrow 2 Zn^{2+}$.

3. Сравнительно большая величина понижения параметра элементарной ячейки сфалерита свидетельствует, что присутствие в кристалле Sn^{4+} , возможно, не единственная причина возникновения вакансий. Данные РСМА показывают, что для отдельных зерен Sn-сфалерита дефицит металлов существенно превосходит атомное содержание Sn. Вероятно, метастабильный рост при относительно высоком пересыщении раствора мог вызывать не только образование сферолитов и вюрцититовой модификации ZnS, но и появление собственных вакансационных дефектов, которые способствовали вхождению в структуру сфалерита Sn, Ag и Au. Поведение Au соответствует гипотезе о двух типах вакансационных дефектов, а именно дефектов нестехиометрии, зависящих от условий кристаллизации, и вакансий, сопровождающих вхождение в структуру Sn^{4+} . Вхождение Ag, по-видимому, более чувствительно к f_{S_2} и не исключено, что наличие обусловленного вакансиями свободного кристаллического пространства способствует формированию в структуре нанокластеров AgS или Ag_2S .

4. Au и Ag несовместимы в сфалерите, их коэффициенты распределения кристалл/раствор в условиях эксперимента составляют 0.17 и 0.10 соответственно. Однако в системах с Sn они существенно увеличиваются, особенно для Au, который переходит в категорию высококогерентных элементов в сфалерите с коэффициентом распределения ~ 400 и сокристаллизации ~ 13 .

5. Условия образования высокодефектных кристаллов минералов, способных поглощать БМ и другие несовместимые в «идеальном» кристалле элементы за счет их взаимодействия с вакансиями и другими типами дефектов, могут реализоваться при массовом осаждении сульфидного вещества в местах выхода гидротермальных источников на дно океанов в районах COX, гидротермальных полей островных дуг и задуговых бассейнов, и смешения их с морской водой при больших перепадах интенсивных параметров. Подобная ситуация возникает и на месторождениях типа Irish и MVT при высокой степени переохлаждения, пересыщения и быстрой реакции между биогенной серой и богатым металлами флюидом. Вхождению Au и Ag в сфалерит способствуют пересыщенные магматические флюиды и соосаждающиеся с БМ другие химические элементы, такие как In, Ga, Ge и Sn. Эволюция этих первоначально «невидимых» форм БМ при метаморфизме и ремобилизации рудного вещества впоследствии приводит к выделению Ag и Au, агрегирующихся в микрочастицы. Рассмотренный механизм поглощения БМ может иметь важное значение для понимания происхождения и оценки редкоэлементного потенциала рудных объектов.

Авторы искренне признательны двум рецензентам за интерес к работе и полезные замечания.

Работа выполнена согласно государственному заданию ИГХ СО РАН, проект № 0284-2021-0002. Использовалось оборудование ЦКП «Изотопно-геохимические исследования» ИГХ СО РАН и «Ультра-микроанализ» ЛИН СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

Атрошенко Л.В., Бринцев Ф.И., Саркисов Л.А., Сысоев Л.А. Стабилизация гексагональной модификации ZnS легированием донорными примесями (B, Al, In, Ga, Tl) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1972, т. 8, № 4, с. 639—641.

Викентьев И.В. Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала // Геол. руд. месторожд., 2015, т. 57, № 4, с. 267—298, doi 10.7868/S001677701504005X.

Вишняков А.В., Иофис Б.Г. Растворимость Ag_2S (Se) в ZnS, CdS и CdSe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1974, т. 10, № 7, с. 1184—1186.

Добровольская М.Г., Генкин А.Д., Бортников Н.С., Голованова Т.И. Необычные структуры срастаний сфалерита, халькопирита и станинина в оловорудных месторождениях // Геол. руд. месторожд., 2008, т. 50, № 1, с. 83—94.

Некрасов И.Я., Сорокин В.И., Осадчий Е.Г. Распределение железа и цинка между сфалеритом и станинином при $T = 300—500^\circ$ и $P = 1$ кбар // Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 5, с. 1166—1168.

Некрасов И.Я., Сорокин В.И., Осадчий Е.Г., Тихомирова В.И. Экспериментальное изучение системы Zn—Sn—S при 300—500 °C в гидротермальных условиях // Очерки физико-химической петрологии / Под ред. В.А. Жарикова, В.Н. Зырянова. М., Наука, 1977, вып. 6, с. 200—207.

Осадчий Е.Г., Сорокин В.И. Станининсодержащие сульфидные системы. М., Наука, 1989, 136 с.

Смагунов Н.В., Липко С.В., Таусон В.Л., Белозерова О.Ю., Бабкин Д.Н. Распределение и формы нахождения лантаноидов в системе магнетит (гематит)—гидротермальный раствор при 450 °C и давлении 100 МПа // Геохимия, 2023, т. 68, № 9, с. 938—946, doi: 10.31857/S0016752523090091.

Таусон В.Л. О микроминералогии и капиллярных явлениях в геохимических системах // Геохимия, 1988, № 12, с. 1683—1697.

Таусон В.Л., Чернышев Л.В. Экспериментальные исследования по кристаллохимии и геохимии сульфида цинка. Новосибирск, Наука, 1981, 190 с.

Таусон В.Л., Лустенберг Э.Е. Количественное определение форм нахождения золота в минералах методом анализа статистических выборок аналитических данных // Геохимия, 2008, № 4, с. 459—464.

Таусон В.Л., Липко С.В. Растворимость золота в основных минералах-концентраторах благородного металла // Геология и геофизика, 2020, т. 61 (12), с. 1619—1636, doi: 10.15372/GiG2020165.

Таусон В.Л., Акимов В.В., Пархоменко И.Ю., Непомнящих К.В., Меньшиков В.И. Изучение вхождения примеси кадмия в пирротины различной стехиометрии // Геохимия, 2004, № 2, с. 152—159.

Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Краснощекова Т.С., Лустенберг Э.Е., Белозерова О.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал — гидротермальный раствор». I. Аккумуляция золота пиритом // Геохимия, 2011, № 6, с. 595—604.

Таусон В.Л., Рычагов С.Н., Акимов В.В., Липко С.В., Смагунов Н.В., Герасимов И.Н., Давлетбаев Р.Г., Логинов Б.А. Роль поверхностных явлений в концентрировании некогерентных элементов: золото в пиритах гидротермальных глин термальных полей Южной Камчатки // Геохимия, 2015, № 11, с. 1000—1014.

Тонкачеев Д.Е., Чареев Д.А., Абрамова В.Д., Ковальчук Е.В., Викентьев И.В., Тагиров Б.Р. Механизм вхождения Au в In-, Fe- и In-Fe-содержащие синтетические кристаллы сфалерита по данным

PCMA и ЛА-ИСП-МС // Литосфера, 2019, т. 19, № 1, с. 148—161, doi: 10.24930/1681-9004-2019-19-1-148-161.

Arpiarian N. The centenary of the discovery of luminescent zinc sulfide // Proc. Int. Conf. Luminescence (Budapest, 1966). Budapest, 1968, v. 1, p. 903—906.

Cook N.J., Ciobanu C., Pring A., Skinner W., Shimizu M., Danyushevsky L., Saini-Eidukat B., Melcher F. Trace and minor elements in sphalerite: a LA-ICPMS study // Geochim. Cosmochim. Acta, 2009, v. 73 (16), p. 4761—4791, doi: [10.1016/j.gca.2009.05.045](https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.05.045).

Cook N.J., Ciobanu C.L., Verdugo-Ihl M.R., Courtney-Davies L., Ehrig K., Li W., Liu W., Xu J. Trace elements in minerals: where do we stand on the road between the Holy Grail and a can of worms? // Proceedings of the 16th SGA Biennial Meeting, 28—31 March 2022 (Rotorua, New Zealand) / Ed. A.B. Christie, v. 1, p. 65—68.

Domínguez-Carretero D., González-Jiménez J.M., Proenza J.A., Villanova-de-Benavent C., Llovet X., García-Casco A. A track record of Au—Ag nanomelt generation during fluid-mineral interaction // Sci. Rep., 2023, v. 13, 7895, doi: [10.1038/s41598-023-35066-y](https://doi.org/10.1038/s41598-023-35066-y).

Filimonova O.N., Trigub A.L., Tonkacheev D.E., Nickolsky M.S., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Chaplygin I.V., Lafuerza S., Tagirov B.R. Substitution mechanisms in In-, Au-, and Cu-bearing sphalerites studied by X-ray absorption spectrometry of synthetic compounds and natural minerals // Mineral. Mag., 2019, v. 83 (3), p. 435—451, doi: [10.1180/mgm.2019.10](https://doi.org/10.1180/mgm.2019.10).

Herzig P.M., Hannington M.D., Fouquet Y., von Stackelberg U., Petersen S. Gold-rich polymetallic sulfides from the Lau back arc and implications for the geochemistry of gold in sea-floor hydrothermal systems of the Southwest Pacific // Econ. Geol., 1993, v. 88, p. 2182—2209, doi: [10.2113/gsecongeo.88.8.2182](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.88.8.2182).

Hurley T.D., Crocket J.H. A gold-sphalerite association in a volcanogenic base-metal-sulfide deposit near Tilt Cove, Newfoundland // Can. Mineral., 1985, v. 23, p. 423—430.

George L.L., Cook N.J., Ciobanu C.L. Partitioning of trace elements in co-crystallized sphalerite—galena—chalcopyrite hydrothermal ores // Ore Geol. Rev., 2016, v. 77, p. 97—116, doi: [10.1016/j.oregeorev.2016.02.009](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.02.009).

Kolodziejczyk J., Pršek J., Voudouris P., Melfos V., Asllani B. Sn-bearing minerals and associated sphalerite from lead-zinc deposits, Kosovo: an electron microprobe and LA-ICP-MS study // Minerals, 2016, v. 6, 42, doi: [10.3390/min6020042](https://doi.org/10.3390/min6020042).

Li Z., Ye L., Hu Y., Wei C., Huang Z., Yang Y., Danyushevsky L. Trace elements in sulfides from the Maozu Pb-Zn deposit, Yunnan Province, China: Implications for trace-element incorporation mechanisms and ore genesis // Am. Mineral., 2020, v. 105, p. 1734—1751, doi: [10.2138/am-2020-6950](https://doi.org/10.2138/am-2020-6950).

Lipko S., Tauson V., Bychinskii V. Gold partitioning in a model multiphase mineral-hydrothermal fluid system: distribution coefficients, speciation and segregation // Minerals, 2020, v. 10, 890, doi: [10.3390/min10100890](https://doi.org/10.3390/min10100890).

Lipko S., Tauson V., Smagunov N., Babkin D., Parkhomenko I. Distribution of trace elements (Ag, Pd, Cd, and Mn) between pyrite and pyrrhotite and selectivity of surficial nonautonomous phases in a hydrothermal system // Minerals, 2022, v. 12, 1165, doi: [10.3390/min12091165](https://doi.org/10.3390/min12091165).

Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V., Herrington R.J., Ayupova N.R., Zaykov V.V., Lein A.Yu., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Tessalina S.G. Chimneys in Paleozoic massive sulfide mounds of the Urals VMS deposits: Mineral and trace element comparison with modern black, grey, white and clear smokers // Ore Geol. Rev., 2017, v. 85, p. 64—106, doi: [10.1016/j.oregeorev.2016.09.012](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.012).

Moh G.H. Tin-containing mineral systems, Part II: Phase relations and mineral assemblages in the Cu-Fe-Zn-Sn-S system // Chem. Erde, 1975, v. 34, p. 1—61.

Mu L., Hu R., Bi X., Lan T., Tang Y., Chen Y., Gao W. In situ trace elements and sulfur isotope analyses of layered sphalerite as a record of ore-forming processes in the world-class Jinding sediment-hosted Zn-Pb Ore Deposit, China // Ore Geol. Rev., 2023, v. 163, 105794, doi: [10.1016/j.oregeorev.2023.105794](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105794).

Nekrasov I.Ya., Sorokin V.I., Osadchiy Ye.G. Causes of increased tin capacity of sphalerite // Int. Geol. Rev., 1981, v. 23 (2), p. 173—178, doi: [10.1080/00206818209467228](https://doi.org/10.1080/00206818209467228).

Oen I.S., Kager P., Kieft C. Oscillatory zoning of a discontinuous solid-solution series: sphalerite—stanite // Am. Mineral., 1980, v. 65 (11—12), p. 1220—1232.

Pokrovski G.S., Kokh M.A., Proux O., Hazemann J.-L., Bazarkina E.F., Testemale D., Escoda C., Boiron M.-C., Blanchard M., Aigouy T., Gouy S., de Parseval P., Thibaut M. The nature and partitioning of invisible gold in the pyrite-fluid system // Ore Geol. Rev., 2019, v. 109, p. 545—563, doi: [10.1016/j.oregeorev.2019.04.024](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.04.024).

Pring A., Wade B., McFadden A., Lenehan C.E., Cook N.J. Coupled substitutions of minor and trace elements in co-existing sphalerite and wurtzite // Minerals, 2020, v. 10, 147, doi: [10.3390/min10020147](https://doi.org/10.3390/min10020147).

Scott S.D., Barnes H.L. Sphalerite geothermometry and geobarometry // *Econ. Geol.*, 1971, v. 66 (4), p. 653—669, doi: [10.2113/gsecongeo.66.4.653](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.66.4.653).

Shimizu M., Shikazono N. Iron and zinc partitioning between coexisting stannite and sphalerite: a possible indicator of temperature and sulfur fugacity // *Mineral. Deposita*, 1985, v. 20, p. 314—320, doi: [10.1007/BF00204292](https://doi.org/10.1007/BF00204292).

Shtukenberg A.G., Punin Yu.O., Gunn E., Kahr B. Spherulites // *Chem. Rev.*, 2012, v. 112, p. 1805—1838, doi: [10.1021/cr200297f](https://doi.org/10.1021/cr200297f).

Skinner B.J., Barton P.B., Jr. The substitution of oxygen for sulfur in wurtzite and sphalerite // *Am. Mineral.*, 1960, v. 45 (5—6), p. 612—625.

Sokol E.V., Kokh S.N., Seryotkin Yu.V., Deviatiiarova A.S., Goryainov S.V., Sharygin V.V., Khoury H.N., Karmanov N.S., Danilovsky V.A., Artemyev D.A. Ultrahigh-temperature sphalerite from Zn-Cd-Se-rich combustion metamorphic marbles, Daba complex, Central Jordan: paragenesis, chemistry, and structure // *Minerals*, 2020, v. 10, 822, doi: [10.3390/min10090822](https://doi.org/10.3390/min10090822).

Tauson V.L. Gold solubility in the common gold-bearing minerals: experimental evaluation and application to pyrite // *Eur. J. Mineral.*, 1999, v. 11 (6), p. 937—947.

Tauson V.L., Abramovich M.G., Akimov V.V., Scherbakov V.A. Thermodynamics of real mineral crystals: Equilibrium crystal shape and phase size effect // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, v. 57 (4), p. 815—821, doi: [10.1016/0016-7037\(93\)90170-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90170-2).

Tauson V.L., Lipko S.V., Smagunov N.V., Kravtsova R.G. Trace element partitioning dualism under mineral-fluid interaction: Origin and geochemical significance // *Minerals*, 2018, v. 8, 282, doi: [10.3390/min8070282](https://doi.org/10.3390/min8070282).

Taylor C.M., Radtke A.S. Micromineralogy of silver-bearing sphalerite from Flat river, Missouri // *Econ. Geol.*, 1969, v. 64, p. 306—318, doi: [10.2113/gsecongeo.64.3.306](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.64.3.306).

Tonkacheev D.E., Chareev D.A., Abramova V.D., Yudovskaya M.A., Minervina E.A., Tagirov B.R. Sphalerite as a matrix for noble, non-ferrous metals and semimetals: A EPMA and LA-ICP-MS study of synthetic crystals // Proc. 13th SGA Biennial Meeting on Mineral Resources in a Sustainable World, August 24—27, 2015, Nancy, France. 2015, v. 2, p. 847—849.

Torró L., Millán-Nuñez A.J., Benites D., González-Jiménez J.M., Laurent O., Tavazzani L., Vallance J., Chelle-Michou C., Proenza J., Flores C., Melgarejo J.C., Rosas S., Fontboté L. Germanium- and gallium-rich sphalerite in Mississippi Valley-type deposits: the San Vicente district and the Shalipayco deposit, Peru // *Mineral. Deposita*, 2023, v. 58, p. 853—880, doi: [10.1007/s00126-023-01160-4](https://doi.org/10.1007/s00126-023-01160-4).

Trofimov N.D., Trigub A.L., Tagirov B.R., Filimonova O.N., Evstigneeva P.V., Chareev D.A., Kvashnina K.O., Nickolsky M.S. The state of trace elements (In, Cu, Ag) in sphalerite studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic minerals // *Minerals*, 2020, v. 10, 640, doi: [10.3390/min10070640](https://doi.org/10.3390/min10070640).

Ueno T., Scott S.D. Solubility of gallium in sphalerite and wurtzite at 800 °C and 900 °C // *Can. Mineral.*, 1991, v. 29, p. 143—148.

Vikentyev I., Vikent'eva O., Tyukova E., Nikolsky M., Ivanova J., Sidorova N., Tonkacheev D., Abramova V., Blokov V., Spirina A., Borisova D., Palyanova G. Noble metal speciations in hydrothermal sulphides // *Minerals*, 2021, v. 11, 488, doi: [10.3390/min11050488](https://doi.org/10.3390/min11050488).

Warkentin M., Bridges F., Carter S.A., Anderson M. Electroluminescence materials ZnS:Cu,Cl and ZnS:Cu,Mn,Cl studied by EXAFS spectroscopy // *Phys. Rev. B*, 2007, v. 75, 075301, doi: [10.1103/PhysRevB.75.075301](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.075301).

Wu Z., Sun X., Xu H., Konishi H., Wang Y., Wang C., Dai Y., Deng X., Yu M. Occurrences and distribution of “invisible” precious metals in sulfide deposits from the Edmond hydrothermal field, Central Indian Ridge // *Ore Geol. Rev.*, 2016, v. 79, p. 105—132, doi: [10.1016/j.oregeorev.2016.05.006](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.05.006).

Ye L., Cook N.J., Ciobanu C.L., Yuping L., Qian Z., Tiegeng L., Wei G., Yulong Y., Danyushevskiy L. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: a LA-ICPMS study // *Ore Geol. Rev.*, 2011, v. 39, p. 188—217, doi: [10.1016/j.oregeorev.2011.03.001](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.03.001).