

УДК 549.1 : 549.28

Д. члены М. И. НОВГОРОДОВА, А. И. ЦЕПИН, А. И. ГОРШКОВ,  
И. М. КУДРЕВИЧ, Л. Н. ВЯЛЬСОВ

### НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО КРИСТАЛЛОХИМИИ И СВОЙСТВАМ ПРИРОДНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ Cu—Au

Установленным экспериментальным фактом является то, что в системе Cu—Au наряду с твердыми растворами, устойчивыми в области высоких температур ( $>410^\circ\text{C}$ ) и метастабильными при более низких температурах, существуют только три соединения простого стехиометрического состава с соотношением атомов 1 : 1 и 3 : 1 (Хансен, Андерко, 1962). Последние относятся к типу упорядоченных твердых растворов (соединения Курнакова или дальтонида) и характеризуются новой (по сравнению с разупорядоченными твердыми растворами) решеткой — сверхструктурой. Твердые растворы золота и меди в области составов, близких к  $\text{Cu}_3\text{Au}$  и  $\text{CuAu}$  в закаленных сплавах, отожженных при температуре выше  $380^\circ$ , обладают гранецентрированной кубической ячейкой. Для сплава состава  $\text{CuAu}$   $a_0=3.88 \text{ \AA}$ , а для  $\text{Cu}_3\text{Au}$   $a_0=3.77-3.79 \text{ \AA}$ .

Упорядоченные сплавы составов  $\text{Cu}_3\text{Au}$  и  $\text{CuAu}$  образуются после отжига в узком температурном интервале ( $380-410^\circ$ ). Известно, что упорядоченная фаза  $\text{CuAu}$  имеет две модификации: тетрагональную  $\text{CuAuI}$  и орторомбическую  $\text{CuAuII}$ . В тетрагональной фазе  $\text{CuAuI}$  плоскости (002) заполнены либо атомами Cu, либо Au, что приводит к возникновению двух групп антифазных доменов (Pashley, Presland, 1960). По границам антифазных доменов обнаружены периодические дефекты, которые трактуются как упорядоченные двойники (Hansson, Barnes, 1964). Орторомбическая фаза  $\text{CuAuII}$  характеризуется чередованием через каждые  $20 \text{ \AA}$  антифазных слоев со структурой  $\text{CuAuI}$ . Упорядоченные сплавы состава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  аналогичны по структуре сплавам  $\text{CuAu}$ . В сплаве  $\text{Cu}_3\text{Au}$  при упорядочении путем образования стабильных зародышей и их росте в антифазные домены возникает фаза  $\text{Cu}_3\text{AuI}$ ; из этой упорядоченной фазы внедрением антифазных доменов со смещением на правильных интервалах вдоль оси  $a_1$  образуется структура  $\text{Cu}_3\text{AuII}$ . При 31.6 ат.% Au период составляет  $18a_1$ . Установлено также, что сплавы, богатые Cu, обладают большей склонностью к образованию дальнего порядка (Отг, 1960).

Состав и структура описанного С. Иохансеном и Д. Линде (Johansson, Linde, 1936) искусственного соединения  $\text{Cu}_3\text{Au}_2$  с орторомбической структурой оказались идентичными упорядоченному сплаву  $\text{CuAu}$  (Хансен, Андерко, 1962). В отличие от четких представлений о составе и структуре искусственных соединений системы Cu—Au сведения по минералогии их природных аналогов противоречивы и неоднозначны.

Природные интерметаллические соединения системы Cu—Au описывались под общим названием медистого золота начиная с первых находок минералов этой группы в середине прошлого столетия (Diday, 1850 г.) и до самого последнего времени (Stumpfl, Clark, 1964—1965).

М. П. Ложечкиным (1939) был выделен самостоятельный минеральный вид купроаурид  $\text{Cu}_3\text{Au}_2$  с кубической решеткой и параметром  $a_0=3.82 \text{ \AA}$ .

Однако выделение его вызвало сомнения, так как химическому и рентгеновскому исследованию подвергался неоднородный материал.

П. Рамдором (Ramdohr, 1950) описан новый минерал аурикуприд, формула которого  $\text{Cu}_3\text{Au}$  была установлена лишь по аналогии с искусственными соединениями; указывалось, что в природном аурикуприде содержание Au не поднимается выше 40%, что значительно ниже теоретического (50.8%). Минерал отнесен к кубической сингонии с гранецентрированной решеткой и параметром  $a_0 = 3.75 \text{ \AA}$  (Штрунц, 1962).

В отечественных справочниках (Минералы, 1960) купроаурид и аурикуприд трактуются как представители природных твердых растворов Au и Cu, по составу близкие к  $\text{Cu}_3\text{Au}$ .

Возможные в ряду Cu—Au природные соединения состава CuAu и твердые растворы с переменным соотношением количеств Cu и Au предлагалось описывать без названия (Рамдор, 1962, 1967). Однако после опубликования (Разин и др., 1971) описаний открытых в последнее время палладиевых купроауридов (рожковита палладиевого) природное соединение состава CuAu называется П. Рамдором (Ramdohr, 1975) рожковитом, для которого приводятся  $a_0 = 4.02$ ,  $b_0 = 3.87$ ,  $c_0 = 3.71 \text{ \AA}$  в орторомбической сингонии с пространственной группой  $D_{2h}^1$ . Вместе с тем авторы открытия рожковита палладиевого трактуют его формулу как  $(\text{Cu}, \text{Pd})_3\text{Au}_2$  с  $a_0 = 3.86$ ,  $b_0 = 3.90$ ,  $c_0 = 3.84 \text{ \AA}$  в той же орторомбической сингонии (Разин и др., 1971; Разин, 1975). Это явное недоразумение возникло, очевидно, по той причине, что П. Рамдор использовал сведения о рожковите, содержащиеся в первом варианте заявки на открытие нового минерала Л. В. Разина с соавторами, впоследствии существенно переработанной. По заключению В. А. Франк-Каменецкого (письменный отзыв, хранящийся в КНМ МО ВМО) дебаеграмма рожковита (аналогичного палладиевому рожковиту, палладиевому купроауриду, палладийсодержащему купроауриду) не индицируется исходя из значений параметров элементарной ячейки, цитируемых П. Рамдором (Ramdohr, 1975). Следует признать поэтому, что сведения о рожковите (CuAu), сообщаемые П. Рамдором в новом издании его сводки (Ramdohr, 1975), ошибочны. Неоднозначность в идентификации минералов из группы медистого золота усугубляется встречающимися в литературе описаниями купроаурида состава  $\text{Cu}_2\text{Au}$ , не подтвержденного необходимыми фактическими данными (Безсмертная и др., 1973).

Исследования медистого золота из месторождения Золотая Гора в последние годы были пополнены П. В. Покровским и Р. О. Берзоном (1975). По данным рентгеноспектральных определений ими были рассчитаны составы, отвечающие  $\text{AuCu}$ ,  $\text{Au}_2\text{Cu}_5$ ,  $\text{AuCu}_7$ , а также  $\text{Au}_6\text{Ag}$ ,  $\text{Au}_4\text{Ag}$ ,  $\text{Au}_3\text{Ag}_5$ ,  $\text{Au}_3\text{Ag}_2$ ,  $\text{AuAg}$ ,  $\text{Au}_7\text{Ag}_8$ ,  $\text{AuAg}_2$  и  $\text{AuAg}_4$ ; причины изменчивости состава не обсуждались.

Как показали приведенные авторами (Новгородова, Цепин, 1976) исследования, в природных условиях в системе Cu—Au существуют соединения, близкие по составу к искусственным. Изучение медистого золота из месторождения Золотая Гора (Южный Урал) привело к выводу, что оно представлено тонкой смесью минеральных фаз, среди которых, по данным рентгеноспектрального анализа, присутствуют соединения  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , CuAu,  $\text{CuAu}_4$  и  $\text{Au}_5\text{Ag}_{10}\text{Hg}$ .

Дальнейшие исследования авторов, включающие комплекс рентгеноструктурных работ, позволили детально охарактеризовать первые две количественно преобладающие фазы состава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  и CuAu. Первая из них отвечает аурикуприду П. Рамдора, вторая описывается без названия как соединение CuAu. Предложения авторов о рациональной номенклатуре минералов системы Cu—Au направлены в номенклатурную комиссию ВМО.

Характеристика образцов медистого золота и его парагенезисы. Были изучены образцы медистого золота

из месторождения Золотая Гора (г. Карабаш, Южный Урал). Аурикуприд и соединения  $\text{CuAu}$  находятся в виде вкрапленности в секущих серпентиниты жильобразных зонах хлорито-гранато-пироксенового состава (хлорапиты) и образуют скопления в прожилках существенно карбонатного состава (Ложечкин, 1939; Берзон, Фадеева, 1974). В ассоциации с этими минералами находятся диопсид, андрадит, хлорит, карбонаты и вермикулит; из рудных минералов присутствуют магнетит, арсенопирит, халькозин, брейтгаузит, аргентит, самородная медь и минералы платиновой группы.

Аурикуприд и соединения  $\text{CuAu}$  образуют тесные сростания; обычно аурикуприд окаймляет зерна  $\text{CuAu}$ . Мономинеральные скопления соединения  $\text{CuAu}$  обнаружены в оригинальном образце М. П. Ложечкина (эталонная коллекция минераграфической лаборатории ИГЕМА АН СССР), представленном вкрапленностью медистого золота в существенно карбонатном прожилке. Скопления аурикуприда и соединения  $\text{CuAu}$  в изученных образцах достигают 0.5 см, обычные размеры агрегатов их зерен 0.1—0.25 мм. Есть указания на находки скоплений медистого золота весом более 100 г (Ложечкин, 1935). Мономинеральные зерна имеют 0.01—0.1 мм в поперечнике.

Структурным травлением изученных минералов обнаруживаются пластинчатые и решетчатые структуры агрегатов, ранее описанные М. П. Ложечкиным (1935, 1939), Т. Н. Шадлун (Бетехтин и др., 1958) и авторами (Новгородова, Цепин, 1976).

Аурикуприд легко травится в  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  и царской водке; наилучшие результаты структурного травления получаются с применением  $\text{HNO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Соединение  $\text{CuAu}$  травится с трудом в царской водке; структурное травление достигается воздействием царской водки в смеси с хромовым ангидридом (пары).

Химический состав аурикуприда и соединения  $\text{CuAu}$  был определен на электронном микроанализаторе MS-46 фирмы «Камека». Производили площадную съемку зерен в токе поглощенных электронов и в характеристическом рентгеновском излучении обнаруженных элементов. Размеры участков сканирования составляли от  $100 \times 100$  до  $300 \times 300$  мкм. Характер распределения основных компонентов определяли также путем построения концентрационных кривых, полученных при шаговом (через 1 мкм) сканировании в выбранных сечениях через зерна. Состав фаз оценивали методом количественного анализа.

Химические составы изученных минералов близки к теоретическим, отвечающим формулам  $\text{Cu}_3\text{Au}$  и  $\text{CuAu}$  (табл. 1). Аурикуприд  $\text{Cu}_3\text{Au}$  содержит незначительный избыток Au в количестве 2—6 ат.%, а соединение  $\text{CuAu}$  — избыток Cu в количестве 7—12 ат.%. Проведенное авторами повторное изучение медистого золота из оригинального образца М. П. Ложечкина («купроаурида»  $\text{Cu}_3\text{Au}_2$ ?), хранящегося в эталонной коллекции минераграфической лаборатории ИГЕМА, показало, что этот минерал обладает строго стехиометричным составом, отвечающим формуле  $\text{CuAu}$ .

Твердость и оптические свойства. Твердость аурикуприда и соединения  $\text{CuAu}$  измерена на микротвердометре ПМТ-3, тарированном по NaCl. По 15—20 замерам (нагрузка 20 гс) твердость аурикуприда  $54 \pm 10$  кгс/мм<sup>2</sup>, соединения  $\text{CuAu}$   $178 \pm 2$  кгс/мм<sup>2</sup>. Близкие значения твердости сплавов того же состава получены Н. С. Курнаковым с соавторами (1915); сплавы, содержащие 54—58 вес. % Au — 60—80 кгс/мм<sup>2</sup>, а сплавы с 71—74 вес. % Au — 189—172 кгс/мм<sup>2</sup>.

В отраженном свете аурикуприд и соединение  $\text{CuAu}$  красновато-розовые, почти не отличимые друг от друга. Аурикуприд характеризуется пониженным по сравнению с соединением  $\text{CuAu}$  отражением (табл. 2; рис. 1), изотропен, двуотражение и анизотропия соединения  $\text{CuAu}$  в воздухе не наблюдаются. Значения коэффициентов отражения получены на установке «ПИОР» (объектив 3b фирмы Лейтц с эффективной аперту-

рой 0.1; направление колебаний поляризатора перпендикулярно плоскости падения). Эталоны — кремний и пирит. Относительная погрешность измерений  $\pm 2\%$ . На рис. 1 также показан спектр отражения «купроаурида  $\text{Cu}_2\text{Au}$ » из Чорух-Дайрона, построенный по данным М. С. Безсмертной с соавторами (1973). Сравнение результатов показывает, что «купроаурид» из Чорух-Дайрона близок по оптическим характеристикам к аурикуприту, и ставит под сомнение диагностику этого минерала указанными авторами.

Рентгеновская и микродифракционная характеристика. Рентгенограммы аурикуприта и соединения  $\text{CuAu}$  (табл. 3) получены с мельчайших (0.01 мм) зерен, закатанных в резиновый шарик.

Микродифракционные исследования были выполнены на электронном микроскопе JEM-6A. Суспензионные препараты готовили следующим образом. В пробирку с небольшим количеством дистиллированной воды помещали несколько крупинок исследуемого минерала. Для усиления эффекта диспергирования суспензию обрабатывали на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2 в течение 5 мин при частоте 32 кГц. Каплю подготовленной таким образом суспензии наносили на сетку, предварительно покрытую коллодиевой пленкой, укрепленной углеродом. После ее высушивания препарат исследовали на электронном микроскопе. Для эталонирования микродифракционных картин на суспензионные препараты в вакууме наносили пленку алюминия толщиной 100 Å.

На электронных снимках аурикуприт и соединение  $\text{CuAu}$  были представлены пластинчатыми частицами, на которых видны многочисленные изгибные контуры экстинкции. Реф-

Таблица 1  
Состав аурикуприта и соединения  $\text{CuAu}$  по данным рентгеноспектрального микроанализа, вес. %

Элементы	Соединение $\text{CuAu}$						
	обр. 25				обр. 101		обр. 12
	1	2	3	4	5		6
Au	71.61 $\pm$ 0.41	69.81 $\pm$ 0.34	69.98 $\pm$ 0.28	72.62 $\pm$ 0.24	74.80 $\pm$ 0.23		53.11 $\pm$ 0.23
Ag	0.55 $\pm$ 0.04	0.51 $\pm$ 0.06	0.51 $\pm$ 0.05	0.59 $\pm$ 0.04	0.28 $\pm$ 0.06		—
Cu	27.33 $\pm$ 0.27	28.01 $\pm$ 0.11	27.62 $\pm$ 0.16	26.09 $\pm$ 0.16	23.88 $\pm$ 0.09		45.96 $\pm$ 0.09
Сумма	99.49	98.39	98.10	99.20	98.96		99.07
Количество измерений на образце	33	19	10	39	62		9
							15

Примечание. Доверительные интегралы рассчитаны для  $2\sigma = 0.95$ .

Т а б л и ц а 2

## Отражение аурикуприда и соединения CuAu

Минерал	R, % для различных $\lambda$ , нм								
	440	460	480	500	520	540	560	580	600
Аурикуприд $\text{Cu}_3\text{Au}$	44.0	44.8	46.0	47.8	50.0	53.5	59.0	66.6	72.8
Соединение AuCu	54.3	55.1	56.0	57.4	59.2	63.0	69.0	76.8	83.0

Т а б л и ц а 2 (продолжение)

Минерал	R, % для различных $\lambda$ , нм							
	620	640	660	680	700	720	740	$F = R_{480} - R_{680}$
Аурикуприд $\text{Cu}_3\text{Au}$	77.7	81.0	83.5	85.5	87.2	88.7	90.0	-39.5
Соединение AuCu	87.7	90.6	93.0	94.8	96.0	97.1	98.2	-38.8

лексы дифракционных картин, полученные от таких частиц, имели вид дискретных колец, тогда как электронограммы от малых участков частиц ( $< 0.1$  мкм) были точечными.

Плоскостная ориентация пластинок (111), (110) и (001), направление вытянутости [110].

А у р и к у п р и д  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Все рефлексy на рентгенограмме аурикуприда (табл. 3) надежно проиндцировались в кубической ячейке исходя из значения  $a_0 = 3.75$  Å, полученного для искусственного соединения аналогичного состава (Donnay, Nowaski, 1954). Отсутствие в системе

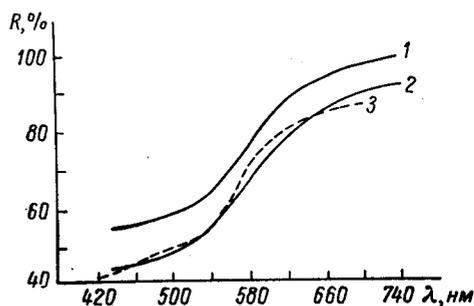


Рис. 1. Дисперсия отражения аурикуприда (1), соединения CuAu (2) и  $\text{Cu}_2\text{Au}$  (3). Отражение  $\text{Cu}_2\text{Au}$  приведено по данным М. С. Безсмертной и соавторов (1973).

рефлексов аурикуприда каких-либо закономерных погасаний указывает на примитивный характер элементарной ячейки. Пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ . Уточнение параметра элементарной ячейки для исследованного минерала дало значение  $a_0 = 3.753 \pm 0.005$  Å. Рентгеновская плотность  $12.4-12.9$  г/см<sup>3</sup>.

Для аурикуприда получены электронограммы двух типов. На первом из них присутствовали рефлексy, характеризующие гранецентрированную кубическую ячейку с параметром  $a_0 = 3.75$  Å (рис. 2). На втором помимо отражений, удовлетворяющих требованиям симметрии гранецентрированной кубической ячейки, имеются слабые рефлексy, указывающие на примитивный характер элементарной ячейки. Так, на рис. 3 представлена электронограмма, на которой достаточно четко наблюдается рефлекс (100). Расчет дифракционной картины (рис. 3) дал параметр элементарной ячейки с пространственной группой  $Pm\bar{3}m$ , оказавшийся также равным  $3.75$  Å. Очевидно, что в пластинчатых частицах аурикуприда присутствуют как разупорядоченные участки со статистическим распределением атомов Cu и Au по узлам гранецентрированной кубической ячейки, так и ча-

Таблица 3

## Результаты расчета дебаграмм аурикуприда и соединения CuAu

Записки ВМО, вып. 5, 1977 г.

Аурикуприд Cu <sub>3</sub> Au								Соединение CuAu									
обр. 12			обр. 25			расчетные Pm3m		обр. 25*			расчетные P4/mmm		обр. 101			расчетные Fm3m	
I	$\frac{d}{n}$	hkl	I	$\frac{d}{n}$	hkl	$\frac{d}{n}$	hkl	I	$\frac{d}{n}$	hkl	$\frac{d}{n}$	hkl	I	$\frac{d}{n}$	hkl	$\frac{d}{n}$	hkl
2	3.792	100	—	—	—	3.75	100	—	—	—	3.732	001	—	—	—	3.88	001
2	2.665	110	—	—	—	2.659	110	1.8	2.82	110	2.829	110	—	—	—	2.743	110
3	2.397	(111)	7	2.385	(111)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	2.170	111	10	2.158	111	—	—	—	—	—	2.250	111	10	2.242	111	2.240	111
1	2.072	(200)	1	2.071	(200)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	1.877	200	8	1.873	200	1.875	200	10	1.99	200	1.995	200	4	1.943	200	1.940	200
1	1.676	210	—	—	—	1.667	210	—	—	—	1.759	201	—	—	—	1.735	210
1	1.528	211	—	—	—	1.531	211	—	—	—	1.556	112	—	—	—	1.584	211
1	1.462	(220)	1	1.463	(220)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	1.329	220	5 ш.	1.325	220	1.326	220	—	—	—	1.410	220	3	1.376	202	1.371	220
2	1.247	300	1	1.248	300	1.250	300	—	—	—	1.243	003	—	—	—	1.293	300
8	1.126	311	5 ш.	1.130	311	1.130	311	—	—	—	1.195	131	3	1.170	131	1.170	131
1	1.080	222	4 ш.	1.081	222	1.083	222	—	—	—	1.125	222	1	1.120	222	1.120	222
$a_0 = 3.753 \pm 0.005 \text{ \AA}$								$a_0 = 3.98 \pm 0.01 \text{ \AA}$					$a_0 = 3.88 \pm 0.01 \text{ \AA}$				
								$c_0 = (3.72 \text{ \AA}?)$									

Примечание. Условия съемки: обр. 12 — камера РКУ (2R = 114 мм), диаметр резинового шарика 0.3 мм; обр. 25 — камера ВРС (2R = 143 мм), диаметр резинового шарика 0.5 мм; обр. 25\* — электронограмма получена на приборе JEM-6A; обр. 101 — камера РКД (2R = 57.3 мм), диаметр резинового шарика 0.2 мм. Съемку проводили без эталона, на Fe излучении, без фильтра. Аналитики: М. Т. Дмитриева, Г. В. Басова, И. М. Кудревич.

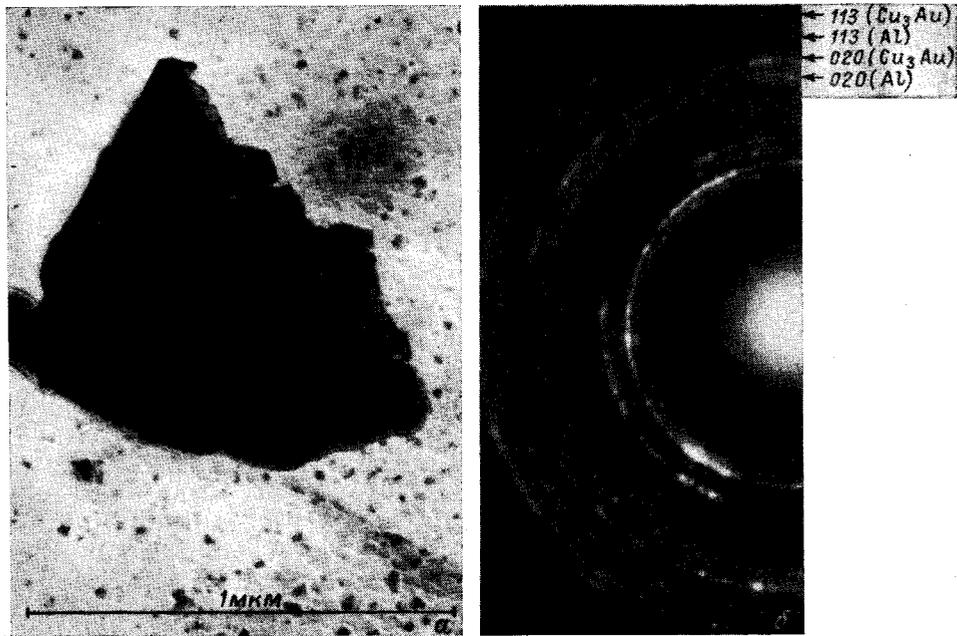


Рис. 2. Электронномикроскопическое изображение (а) и электронограмма (б) ауриприда с неупорядоченным распределением атомов Au и Cu в структуре. Снято с препарата со стандартом (Al), некоторые рефлексы которого указаны стрелками.

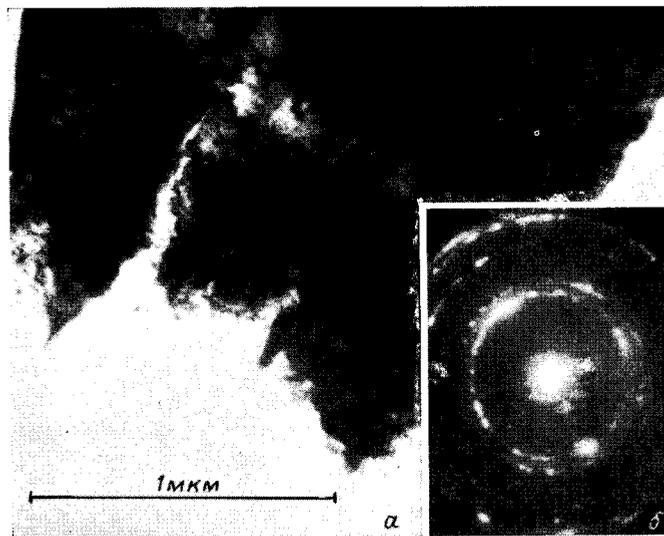


Рис. 3. Электронномикроскопическое изображение (а) и электронограмма (б) ауриприда с упорядоченным распределением атомов Au и Cu в структуре.

стично упорядоченные участки (при полном упорядочении атомы Au размещаются в вершинах кубов, а атомы Cu — в центрах граней). Полного упорядочения атомов меди и золота в структуре аурикуприда, по-видимому, не достигается. Об этом свидетельствуют присутствие на электронограммах, так же как и на рентгенограммах, лишь некоторых, а не всех возможных рефлексов, указывающих на примитивность ячейки, и их слабая интенсивность.

Вместе с тем рентгеновские данные указывают на высокую степень порядка в структуре аурикуприда; соотношения интенсивностей структурных и сверхструктурных линий на дебаеграмме в случае полного порядка близки к полученным из экспериментальных данных. Расчеты вели по известной формуле  $I_{hkl} = cAzHE^2$ , где  $c$  — постоянный множитель,  $A$  — фактор поглощения,  $z$  — фактор поляризации,  $H$  — фактор повторяемости,  $E$  — структурный фактор. Соотношение интенсивностей отражений (210) и (200) в полностью упорядоченном  $\text{Cu}_3\text{Au}$  0.1549. Экспериментально наблюдаемые соотношения интенсивностей тех же рефлексов 0.125. Если принять степень порядка в полностью упорядоченном  $\text{Cu}_3\text{Au}$  за единицу, то степень порядка в аурикуприде можно оценить величиной 0.8, лишь незначительно отличающейся от значений, характеризующих упорядоченные сплавы  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (Ageew, Shoiket, 1935; Буйнов, Комар, 1939).

Среди частиц найдены также закономерные сростки пластинок аурикуприда с самородным золотом. Электронограммы таких сростков содержат две системы рефлексов, каждая из которых характеризует гранецентрированную кубическую ячейку с параметром соответственно 3.75 и 4.06 Å (рис. 4). Базисной плоскостью пластинок и их параллельных сростков является (111).

На рентгенограммах и в суспензионных препаратах обнаружены также изолированные частицы, отнесенные к самородному золоту. Его линии на рентгенограмме 2.355 (111), 2.039 (200), 1.442 (220) и 1.23 (311). В электронномикроскопических препаратах самородное золото представлено отдельными пластинками с гранецентрированной кубической ячейкой ( $a_0 = 4.06$  Å) и их сростками с аурикупридом.

**С о е д и н е н и е**  $\text{CuAu}$ . Рентгенометрически был изучен оригинальный материал М. П. Ложечкина, по данным авторов настоящей статьи имеющий состав  $\text{CuAu}$ . Дебаеграмма этого минерала индицируется в гранецентрированной кубической ячейке,  $a_0 = 3.88 \pm 0.01$  Å (табл. 3). Рентгеновская плотность 11.21 г/см<sup>3</sup>.

При электронномикроскопическом и микродифракционном изучении суспензионных препаратов ряда других образцов из того же месторождения зафиксированы пластинчатые частицы, характеризующиеся гранецентрированной кубической ячейкой с  $a_0 = 3.88 \pm 0.01$  Å (рис. 5), что полностью согласуется с рентгеновскими данными. Полученный результат указывает на неупорядоченное (статистическое) распределение атомов Cu и Au по вершинам и центрам граней этой кубической ячейки. Для расчета элементарной ячейки соединения  $\text{CuAu}$  были использованы прежде всего его рефлексы (220) и (113), которые, находясь достаточно далеко от центра электронограммы, позволили весьма точно определить численное значение параметра этого минерала. Следует отметить, что эти рефлексы, даже при визуальной оценке их положения на дифракционной картине (по отношению к отражениям стандарта), дают возможность отличить соединение  $\text{CuAu}$  от аурикуприда. В частности, рефлекс (220) аурикуприда находится приблизительно посередине между отражениями (220) и (113) алюминия (стандарта), тогда как рефлекс (220) соединения  $\text{CuAu}$  располагается ближе к отражению (220) стандарта (рис. 2, 5).

Вместе с тем в пластинчатых частицах этого минерала обнаружены участки (< 0.1 мкм) с частично упорядоченной структурой. С одного из них получена точечная электронограмма, отображающая плоскость

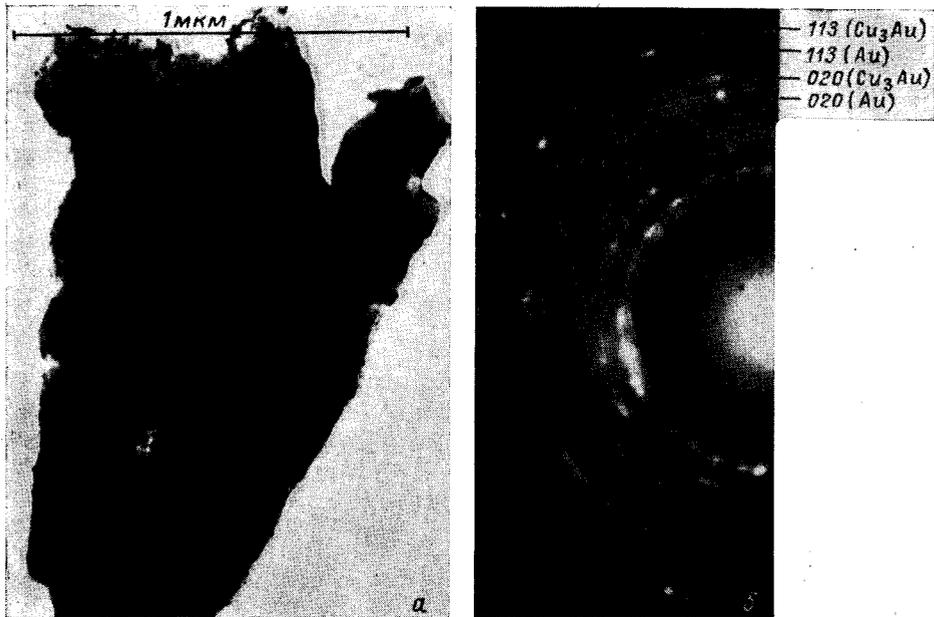


Рис. 4. Электронномикроскопическое изображение (а) и электронограмма (б) сростка самородного золота с аурикуридом.

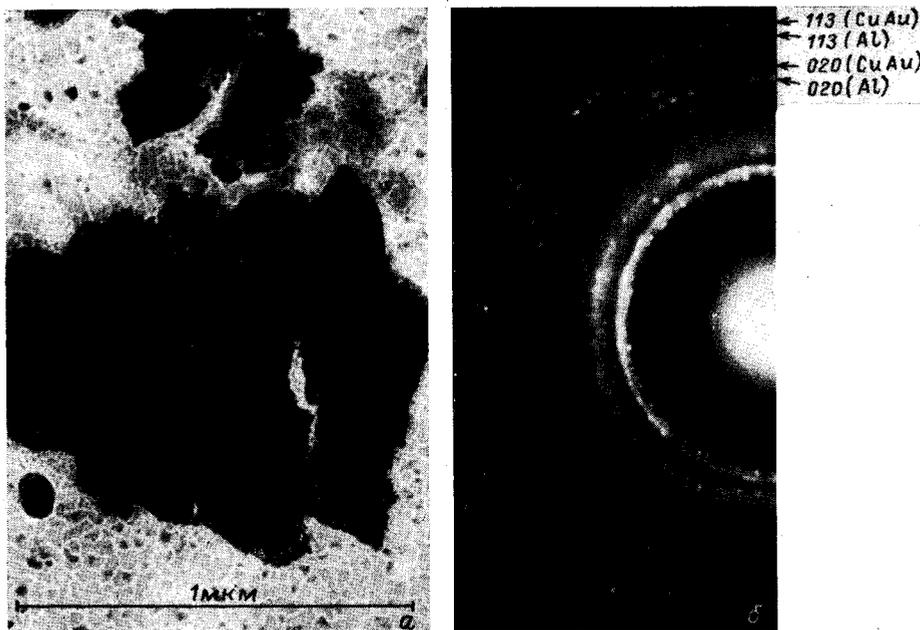


Рис. 5. Электронномикроскопическое изображение (а) и электронограмма (б) соединения CuAu с неупорядоченным распределением атомов Cu и Au в структуре. Снято с препарата со стандартом (Al), некоторые рефлексy которого указаны стрелками

(001)\* обратной решетки (рис. 6). На дифракционной картине наблюдаются два типа различающихся по интенсивности рефлексов. Более сильные из них образуют в совокупности квадратную сетку и могут быть проиндексированы в базоцентрированной тетрагональной ячейке с  $a_0=3.98 \text{ \AA}$ . Однако присутствие слабых отражений, расположенных в центрах этой квадратной сетки, показывает, что в действительности элементарная ячейка является примитивной и истинный ее параметр  $a_0=2.82 \text{ \AA}$  (рис. 7). В соответствии с моделью структуры CuAu с тетрагональной базоцентрированной ячейкой (Johanssen, Linde, 1925), в которой атомы Au находятся в вершинах и центрах базисных граней прямоугольного параллелепипеда, а атомы Cu — в центрах его боковых граней, были вычислены значения

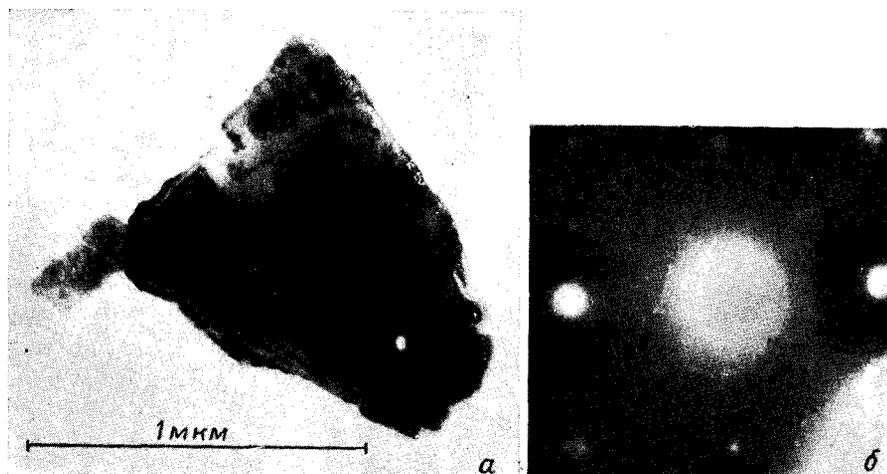


Рис. 6. Электронномикроскопическое изображение (а) и электронограмма (б) соединения CuAu с упорядоченным распределением атомов Cu и Au в структуре.

интенсивностей рефлексов, характеризующих плоскость (001) его решетки. Расчеты показали, что соотношение интенсивностей рефлексов (110) и (200) — индексы даны в базоцентрированном варианте — составляет 0.18. Сравнение рефлексов (110) и (200) проводится по следующим причинам. Электронограмма (рис. 6) не совсем точно отвечает плоскости (001) решетки соединения CuAu. Она получена от пластинки, имеющей по отношению к электронному лучу наклон в несколько градусов вокруг оси  $a$ . Рефлекс (200) лежит на оси наклона, поэтому на дифракционной картине проявлено истинное значение его интенсивности. Интенсивность (110) несколько занижена из-за наклона пластинки исследуемого минерала. Однако это уменьшение для рефлексов (110) меньше, чем для других рефлексов, так как он лежит ближе к оси наклона.

Учитывая это занижение, можно считать, что вычисленные значения интенсивностей рефлексов 1.8 для (110) и 10 для (200) согласуются с экспериментальными их значениями (рис. 6).

Рассмотрение ячейки соединения CuAu в базоцентрированном тетрагональном варианте дает значение  $a_0=3.98 \text{ \AA}$ , что согласуется с известными экспериментальными данными (Smithells, 1962) для искусственных соединений того же состава ( $a_0=3.98 \text{ \AA}$ ,  $c_0=3.72 \text{ \AA}$ ).

Таким образом, соединение CuAu характеризуется частично упорядоченной структурой. Статистическое распределение атомов Cu и Au в узлах гранецентрированной ячейки с  $a_0=3.88 \text{ \AA}$  нарушается в участках упорядочения; точечные электронограммы дают основание считать, что

упорядочение приводит к симметрии примитивной тетрагональной ячейки с пространственной группой  $P4/mmm$ ; истинное значение параметра  $a_0 = 2.82 \text{ \AA}$  (в базоцентрированном варианте — 3.98). В силу уплощения большинства пластинчатых частиц соединения CuAu по (111) и (001) не удалось получить экспериментальное значение параметра  $c_0$ . Однако по аналогии с искусственными соединениями того же состава и структуры с большой долей вероятности можно полагать, что  $c_0 = 3.72 \text{ \AA}$ .

При изучении суспензионных препаратов соединения CuAu зафиксированы, как и для аурикуприда, закономерные сростки этого минерала с самородным золотом; плоскость сростания (111) — рис. 7.

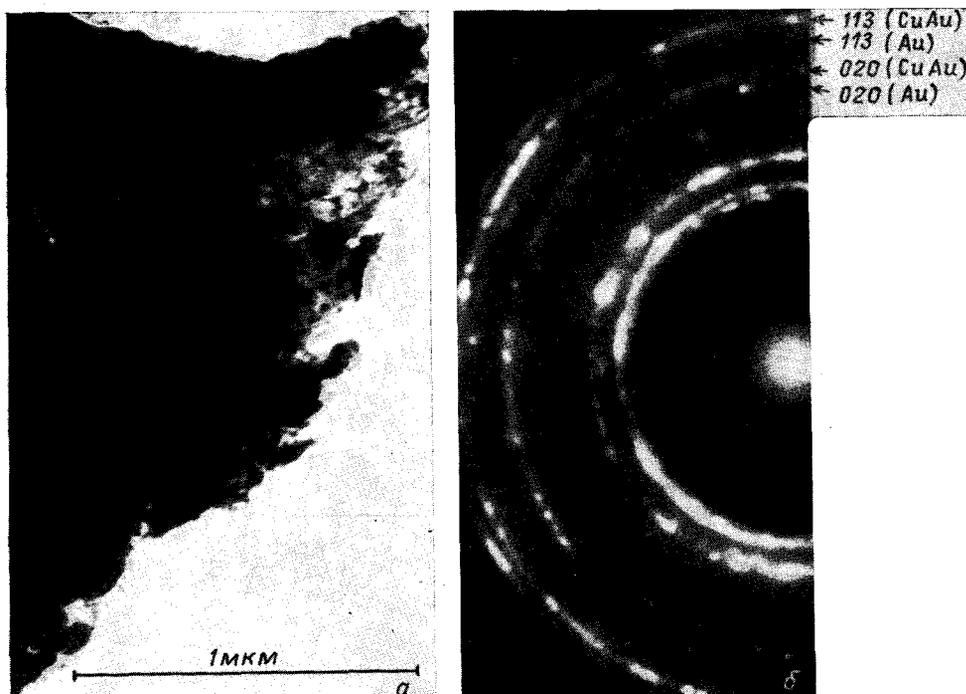


Рис. 7. Электронномикроскопическое изображение (а) и электронограмма (б) сростка самородного золота с соединением CuAu.

Природные аурикуприд и соединение CuAu отличаются от искусственных степенью упорядочения. Области упорядочения в структуре этих минералов, судя по электронномикроскопическим данным, имеют незначительные размеры ( $< 0.1 \text{ мкм}$ ) и пластинчатую форму. Реальная структура представлена, по-видимому, чередующимися тончайшими пластинками с частично упорядоченным и статистическим (неупорядоченным) распределением атомов. В отличие от аурикуприда природное соединение CuAu упорядочено в незначительной степени. Сверхструктурные отражения обнаруживаются лишь на единичных электронограммах с отдельных пластинок этого минерала. Рентгенограмма соединения CuAu соответствует полностью разупорядоченному распределению в нем атомов. Не исключено, что это обстоятельство обусловлено крайне малыми размерами областей упорядочения; известно, что, если размеры центров упорядочения порядка  $10^{-6} \text{ см}$ , интерференционные максимумы на рентгенограммах получаются размытые. Применение рентгеновских методов для определения степени порядка в таких случаях исключено.

Повышенная частота встречаемости неупорядоченных пластинок аурикуприда и соединения CuAu в закономерных сростках с самородным

золотом может явиться следствием ориентирующего влияния гранецентрированного кубического мотива распределения атомов золота в самородном золоте при эпитаксиальном росте двух фаз, возможно, вероятнее всего, при распаде твердых растворов. Очевидно, что вариации в составе фаз медистого золота, отмеченные П. В. Покровским и Р. О. Берзоном (1975), обусловлены наличием такого рода тончайших сростков.

Как и в случае искусственных сплавов, области упорядочения в аурикуприде и соединении CuAu когерентно связаны с неупорядоченной матрицей общим направлением [110] и плоскостью (111). Зарождение упорядоченных прослоек в сплавах происходит в центрах с высокой плотностью дислокаций:  $2 \cdot 10^{10} \text{ см}^2$  (Hunt, Pashley, 1962). В дальнейшем домены растут, и появляются сначала небольшие, а затем крупные двойниковые пластины (Elkholly, Zsoldos, 1963). У двойниковых границ порядок нарушается, но внутри платин сохраняется (Hirabayashi, Weissman, 1962). Таким образом, в сплавах двойникование всегда является функцией упорядочения.

В природных золото-медных соединениях пластинчатое двойникование, вероятнее всего, связано как с процессом упорядочения, так и с распадом твердых растворов. Основываясь на данных Н. С. Курнакова с соавторами (1915), предполагавшего возможность существования твердых растворов соединений стехиометрического состава с избыточным количеством одного из их компонентов, можно полагать, что закономерные сростания аурикуприда и соединения CuAu с пластинками самородного золота обязаны распаду такого рода растворов. Неполное упорядочение аурикуприда и соединения CuAu обусловлено условиями их кристаллизации из водных растворов. Отжиг, необходимый для образования полностью упорядоченных фаз, вряд ли мог иметь место, поскольку в природных условиях трудно ожидать возникновения режима термостатирования в узком ( $380\text{—}410^\circ$ ) температурном интервале. Минералогические данные свидетельствуют о том, что формирование парагенезисов с медистым золотом происходило на фоне постепенно снижающихся температур.

#### Литература

- Безсмертная М. С., Чвилева Т. Н., Агроскин Л. С., Бочек Л. И., Лебедева С. И., Логинова Л. А. (1973). Определение рудных минералов в полированных шлифах по спектрам отражения и твердости. «Недра».
- Берзон Р. О., Фадеева И. Ф. (1974). Особенности метасоматического преобразования пород на золоторудном месторождении Золотая Гора. Тр. Ин-та геологии и геохимии УНЦ АН СССР, вып. 108.
- Бетехтин А. Г., Генкин А. Д., Филимонова А. А., Шадлуи Т. Н. (1958). Текстуры и структуры руд. ГОНТИ по геологии и охране недр.
- Буйнов Н., Комар А. (1939). Исследование степени упорядоченности атомов в сплаве AuCu. ЖЭТФ, т. 9, вып. 9.
- Курнаков Н. С., Жемчужный С. Ф., Заседателев М. (1915). Превращения в сплавах золота и меди. Журн. Русск. физ.-хим. общ-ва, ч. хим., № 47 (874).
- Ложечкин М. П. (1935). Карабашское месторождение медистого золота. Тр. УФ АН СССР, вып. 4.
- Ложечкин М. П. (1939). Новые данные о химическом составе медистого золота. ДАН СССР, т. 24, № 5.
- Минералы. (1960). Т. I. Изд-во АН СССР.
- Новгородова М. И., Цепин А. И. (1976). О фазовом составе медистого золота. ДАН СССР, т. 227, № 1.
- Покровский П. В., Берзон Р. О. (1975). О составе «медистого» и «серебристого» золота месторождения Золотая Гора. Ежегодн. УНЦ.
- Разин Л. В. (1975). Минералы — природные сплавы золота и меди в рудах медно-никелевых месторождений норильского типа. В кн.: Новые данные о минералах СССР. Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 24.
- Разин Л. В., Гомонова А. И., Быков В. П., Мещанкина В. И. (1974). Новый природный интерметаллид золота, меди, палладия из руд Талнахского месторождения. ЗВМО, вып. 1.
- Рамдор П. (1962). Рудные минералы и их сростания. ИЛ.

- Рамдор П. (1967). О широко распространенном парагенезисе рудных минералов, возникающих при серпентинизации (с некоторыми данными по новым и недостаточно описанным минералам). ГРМ, № 2.
- Хансен М., Андерко К. (1962). Структура двойных сплавов, т. 1. Металлургиядат.
- Штрунц Х. (1962). Минералогические таблицы. ГОНТИ, лит-ра по горному делу.
- Ageew N. W., Shoyket D. N. (1935). Untersuchungen über moleculare feste Lösungen in system kupfer-gold. Ann. Phys., Bd 23, H. 5.
- Donnay L. D., Nowacki W. (1954). Crystal Data. Geol. Soc. Amer., v. 60.
- Elkholly H., Zsoldos L. G. (1963). X-ray investigations of the alloy  $Cu_3Au$ . Acta Phys. Acad. Sci. Hung., v. 15, N 4.
- Hansson B., Barnes R. S. (1964). On order twinning in CuAu. Acta Metallurg., v. 12, N 3.
- Hirabayashi M., Weissman S. (1962). Study of CuAuI by transmission electron microscopy. Acta Metallurg., v. 10, N 1.
- Hunt A. M., Pashley D. W. (1962). Electron microscope studies of the mechanism of nucleation and growth of CuAuII from the disordered state. J. Phys. Radium, v. 23, N 10.
- Johannsen C. H., Linde J. O. (1925). Röntgenographische untersuchungen des Cu—Au systems. Ann. Phys., Bd 78, S. 439.
- Johannsen C. H., Linde J. O. (1936). Röntgenographische und elektrische untersuchungen des Cu—Au systems. Ann. Phys., Bd 25, H. 1.
- Orr K. L. (1960). Heats of formation of solid Au-Cu alloys. Acta Metallurg., v. 8, N 7.
- Pashley D. W., Presland A. E. (1960). Electron microscope observations of the domain structure in an ordered copper-gold alloy. Mech. Properties Intermetallic Compounds. N. Y.—London.
- Ramdohr P. (1950). Neue Erzminerale. Fortschr. Miner., Bd 28, H. 1.
- Ramdohr P. (1975). Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin, Acad. Verlag.
- Smithells C. Y. (1962). Metal reference book. V. 1. London, Butterworths.
- Stumpfl E. F., Clark A. M. (1964—1965). Electronprobe microanalysis of gold-platinoid concentrates from southeast Borneo. Bull. Inst. Miner. Metallurgy, v. 74, N 108.

Институт геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии  
(ИГЕМ) АН СССР, Москва.

Поступила в редакцию  
24 ноября 1976 г.