

УДК 549.283 : 548.51

НАНОКРИСТАЛЛЫ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА И ИХ СРАСТАНИЯ

М.И.Новгородова

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, min@fmm.ru

Во включениях в кварце и сульфидах выявлены нанокристаллы самородного золота, обнаруживающие морфологическое сходство с их синтезированными аналогами. Распространены нанокристаллы размером в десятки нанометров кубической, кубооктаэдрической кристаллической и додекаэдрической квазикристаллической формы. Обнаружены неизвестные для макрокристаллов золота множественные двойники, в том числе полисинтетические по (100) и двойники прорастания по кубу, понижающие симметрию гцк-структуры золота. В статье 1 таблица, 11 рисунков и список литературы из 21 названия.

Нанокристаллы, представляющие особую размерную (< 0,1 микрона в диаметре) группу в классе тонкодисперсного золота, редко сохраняются в процессах минералогенеза. Являясь инициальной формой роста более крупных кристаллов золота, они могут быть обнаружены среди элементов неоднородного строения золотин, обычно мозаично-блоковых и зональных. Индивиды нанокристаллов и их сростки сохраняются в виде включений в минеральной матрице. Это так называемые матрично стабилизированные нанокристаллы, консервирующиеся в неизменных первичных рудах на протяжении геологического времени в десятки, сотни, миллионы и миллиарды лет, т.е. с точки зрения экспериментатора вечно.

Предыстория исследований наночастиц — их морфологии, свойств, способах

синтеза, в том числе разнообразных композитов, используемых в современных промышленных, технических и медицинских нанотехнологиях, насчитывает сотни работ. Природные наночастицы минералов изучены недостаточно; опубликованная в одном из последних выпусков Минералогического общества Америки сводка «Наночастицы и окружающая среда» (Nanoparticles..., 2001) содержит сведения по структуре наночастиц и их агрегатов, фазовым переходам в наночастицах, компьютерном моделировании их свойств и поведения, магнитным характеристикам наноматериалов, полученные при исследовании синтезированных нанокompозитов. Немногими исключениями являются работы по исследованию наночастиц природных оксидов Fe, Ti, Al, сульфидов Zn, природным и техногенным наночастицам в атмосфере.

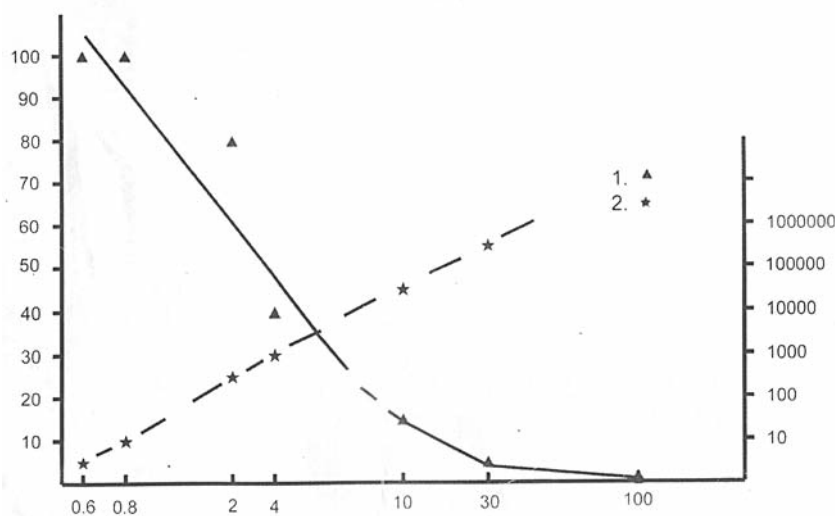


РИС. 1. Доля (в %) атомов на поверхности и количество элементарных ячеек в объеме нанокристаллов золота, в зависимости от их размера: 1 — атомы на поверхности, %, 2 — число элементарных ячеек.

Таблица 1. Концентрация, размеры и форма частиц тонкого золота в сульфидах

Месторождение	Сульфид	Содержание Au, г/т	Размер и форма зерен сульфидов	Размер и форма частиц золота
Мурунтау, Узбекистан	арсенопирит	120-250	0,05-0,1 мм, игольчатые кристаллы	0,07-0,1 микрон, округлые включения
Бакырчик, Калба, Казахстан	арсенопирит	30-75	0,5-1 мм, призматические кристаллы	2-25 микрон, неправильные частицы
	арсенопирит	51-550	0,05-0,1 мм, игольчатые кристаллы	0,1-1,5 микрон, дендриты
	Пирит	2-32	0,3-1,2 мм кубические кристаллы	0,01-0,1 микрон, округлые частицы
Лебединское, Центральный Алдан	Пирит	20-105	0,1-0,2 мм пентагон додекаэдрические кристаллы	1-40 микрон неправильные и уплощенные частицы
	Пирит	2-125	0,1-0,2 мм пентагон додекаэдрические кристаллы	0,5-1,5 микрон округлые включения, микрокристаллы
	Пирит	2-125	0,4-1,0 мм кубические кристаллы	10-75 микрон, неправильные и уплощенные частицы
Алдан	пирит	5-220	0,1-0,2 мм октаэдрические полногранные и уплощенные кристаллы	1-10 микрон, дендриты
	пирит	100-350	0,01-0,1 мм сфероиды	0,1-1,0 микрон, округлые частицы

Особые свойства и необычные в ряде случаев структуры наночастиц определяются тонким балансом между поверхностной энергией и энергией кристаллической решетки в объеме. При этом особенно заметен размерный эффект, так как с возрастанием размера частицы падает доля атомов на поверхности и экспоненциально возрастает количество элементарных ячеек атомов в объеме (рис. 1). Эффект размерности проявляется в морфологии наночастиц и отклонении их структуры от структуры более крупных кристаллов. Для металлов с кубической гранецентрированной ячейкой установлен переход от равновесной кубооктаэдрической формы кристаллов к квазикристаллической — икосаэдрической и додекаэдрической. Квазикристаллическая форма нанокристаллов была впервые обнаружена у золота, а впоследствии и у других гцк-металлов.

Дифракционные картины икосаэдрических и додекаэдрических кристаллов золота, в структуре которых теоретически отсутствуют элементы трансляционного переноса, характеризуются присутствием иррациональных и закономерных отражений от когерентно сопряженных доменов, каждый из которых обладает гцк-структурой. Доменное строение обусловлено наличием двойников — одиночных или множественных, параллельных или радиальных. Модель икосаэдра и додекаэдра в виде множественных двойников с тетраэдрическим нуклеосом, на грани (111) которого последовательно нарастают пять или двенадцать тетраэдров была впервые предложена Ш.Ино в 1966 г. и впослед-

ствии дополнена моделью додекаэдра, сложного мультидвойниками, срастающимися по (100) (Ino, Ogawa, 1967). Выделено (Ino, 1969) три типа сдвойникованных нанокристаллов — с гексагональным сечением (икосаэдр, сложенный 12 тетраэдрами, сросшимися по (111)); с пентагональным сечением (додекаэдр, сложенный 5 тетраэдрами, сросшимися по (111)); с ромбическим сечением (додекаэдр из 5 тетраэдров, сросшихся по (100)). Критические размеры сдвойникованных нанокристаллов вычислены как функция таких параметров как удельная поверхностная энергия для плоскостей (111) и (100), энергии двойниковых границ, адгезивной энергии и плотности энергии эластичных напряжений. По расчетам предельный диаметр частиц составляет 10,68 нм для Au и 7,56 нм для Ag, однако практически наблюдались икосаэдры золота с диаметром 40 нм, а додекаэдры с диаметром ~ 300 нм. Большие мультидвойники растут за счет введения дислокаций, уменьшающих энергию эластичных напряжений (Ino, 1969). В икосаэдрических частицах парциальные дислокации Шокли располагаются вблизи поверхности, в додекаэдрах дефекты локализуются на двойниковых границах (Marks, Smith, 1983). Теоретически стабильность нанокристаллов уменьшается в ряду кубооктаэдр > додекаэдр > икосаэдр (Marks, 1984). Элементарный тетраэдр (с четырьмя плоскостями (111), рассматриваемый в качестве нуклеоса в общепринятой базовой модели Ш.Ино, еще менее стабилен.

Уменьшение энергонасыщенности синтезированных наночастиц и их склонности к

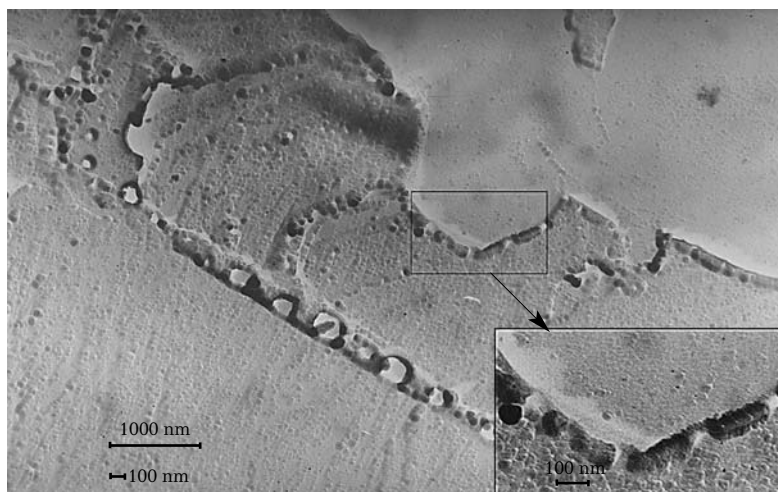


РИС. 2. Нанокристаллы золота, экстрагированные на реплику (черное), в зональном кристалле арсенипирита в срастании с пиритом (светло-серое). Полир. шл., травл. царской водкой. Длина масштабных линеек 1000 и 100 нанометров. Месторождение Бакырчик, Калба.

мгновенному агрегированию обеспечивается созданием защитных оболочек, чаще всего в виде органических лигандов (Martin *et al.*, 2000; Lee Penn, Vanfield, 1998) либо синтезом в стабилизирующих средах — золь-гель синтез, осаждение на полимерные матрицы и др. (Петров, 1986; Помогайло и др., 2000).

Экспериментально было установлено, что кластеры (нанокристаллы) металлов (Ag и др.), осажденные на плоскую базальную поверхность графита, мобильны и диффундируют с образованием пленок, рост которых останавливается при достижении размера мобильных кластеров в 14 нм; диффузия затрудняется на ступенях роста матричной плоскости (Caroll *et al.*, 1997). Коллективное движение многих тысяч атомов, объединенных в наночастицы кристаллического строения, установлены во многих работах (Gao *et al.*, 1987; Thurn-Albrecht *et al.*, 1999).

В природе матрично стабилизированные наночастицы самородного золота осаждаются из гидротермальных растворов неорганических солей на минеральную матрицу, на поверхности которой они стабилизируются в активных точках либо в микропорах. При формировании руд ряда эпitherмальных месторождений осуществляется природный золь-гель синтез.

Несмотря на многочисленные публикации, касающиеся проблемы тонкодисперсного золота (Bürg, 1930; Haусcock, 1937; Coleman, 1957; Schweigart, 1965; Hausen, Kerr, 1965; Петровская, 1973 и др.), самая тонкая его часть — нанокристаллы изучены недостаточно. Цель настоящей работы в какой-то мере восполнить этот пробел на при-

мере нановключений золота в сульфидах и кварце из золоторудных месторождений Сибири, Забайкалья, Дальнего Востока и Средней Азии).

Методы исследований

Миниатюризация объектов исследования требует применения прецизионных методов, главными из которых для прямого наблюдения является комплекс аналитических методов электронной ми-

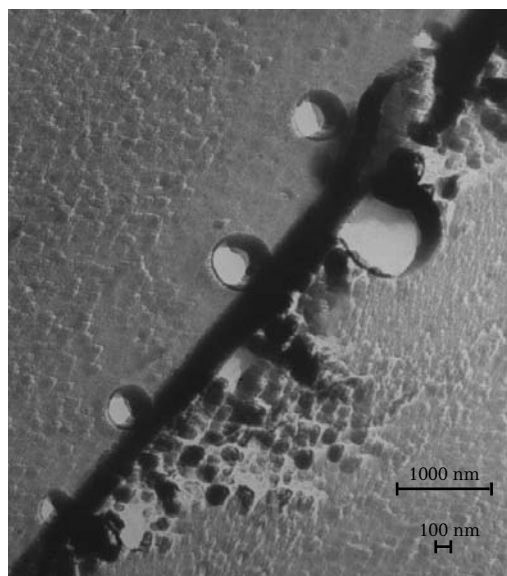


РИС. 3. Отпечатки округлых додекаэдров золота на ступени роста кристалла арсенипирита. Полир. шл., травл. царской водкой. Длина масштабных линеек 1000 и 100 нанометров. Месторождение Бакырчик, Калба.

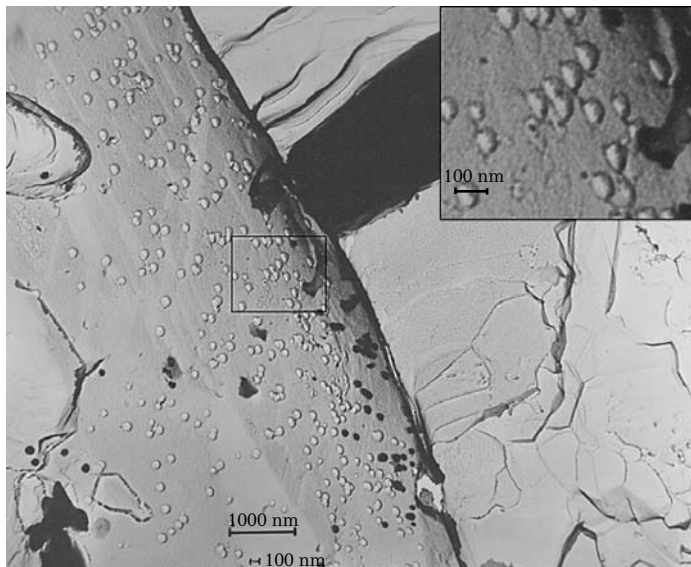
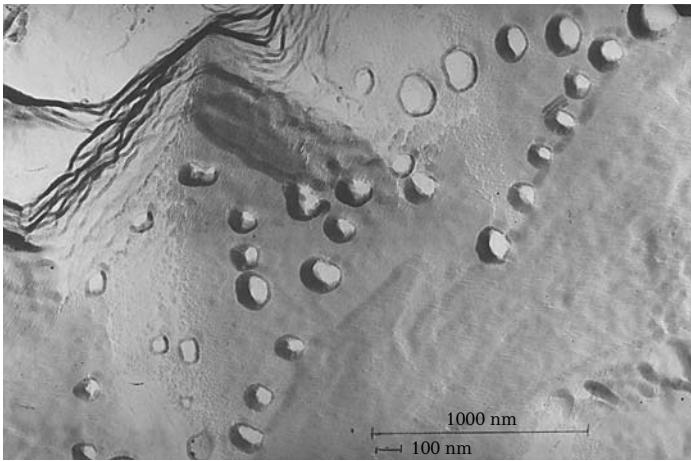
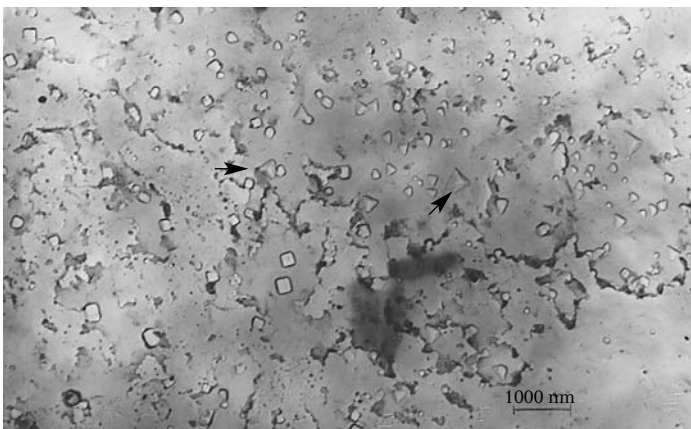


РИС. 4. Нанокристаллы золота, осаж-
денные на грань призмы кристалла
арсенопирита. Длина масштабной
линейки 1000 нм; на врезке — 100 нм.



а



б

РИС. 5. Нанокристаллы золота в си-
ликатах: а — на серицит-кварцевой
матрице; стрелками показаны двой-
никовые сростки тетраэдров; длина
масштабных линеек 1000 и 100 нм;
б — на серицит-хлорит-кварцевой
матрице, длина масштабных линеек
1000 и 100 нм. Скол образца, без
травления. Месторождение Совет-
ское, Енисейский край.

роскопии – сканирующей (SEM) и просвечивающей (ТЕМ). В работе использовалась просвечивающая электронная микроскопия с применением прицельных целлюлозно-угольных реплик с поверхности сколов образцов и полированных шлифов. При таком подходе предварительное сепарирование золота тонких классов не требуется; пробоподготовка заключается в просмотре выбранных объектов с помощью оптического микроскопа и маркировании нужного участка для нанесения реплик. Для изготовления реплик на образцы наносилась угольная пленка в ионизационно-термопарном вакууметре ВИТ-3 при высоком вакууме. Полученная угольная пленка (одноступенчатая угольная реплика) отделялась при помощи желатинового раствора, который при застывании

приводил к образованию двуступенчатой целлюлозно-угольной реплики. Экстрагированные на пленку частицы вещества исследовались для определения состава с помощью энергодисперсионного анализа и структуры с помощью метода дифракции электронов.

Изучались как свежие сколы образцов, так и предварительно протравленные поверхности путем селективного химического или ионного травления. В качестве травителей использовались кислоты – HNO_3 для сульфидов и царская водка – $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1:3) для самородного золота. Путем травления выявлялась внутренняя структура, границы зерен и дефекты исследуемых кристаллических поверхностей.

Были выполнены также экспериментальные работы по осаждению наночастиц

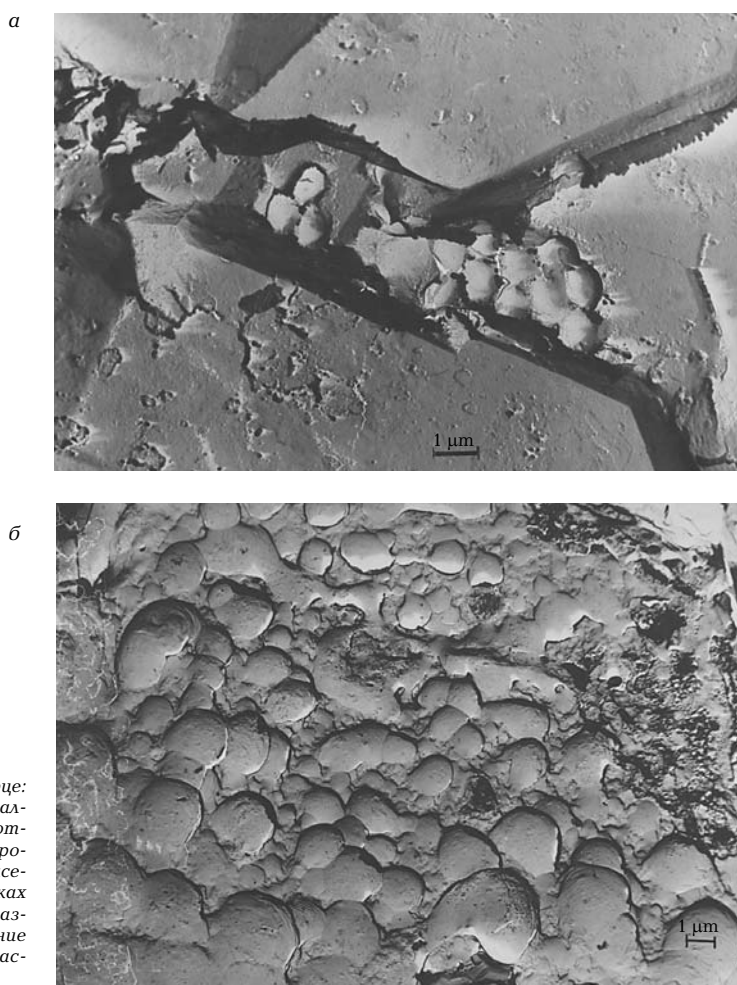
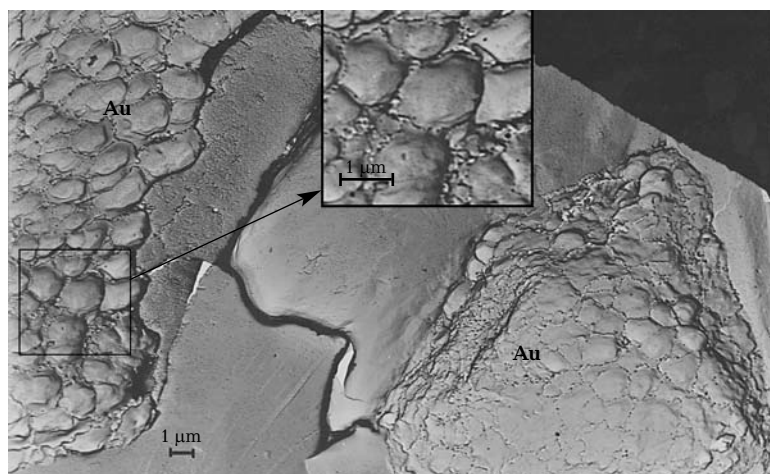
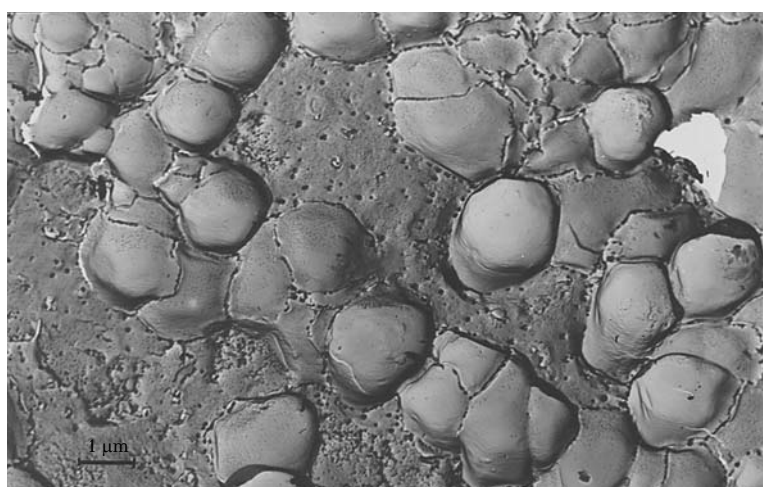


РИС. 6. Коллоидное золото в кварце: а – в интерстициях микрокристаллов кварца в форме сростков плотноупакованных слабо полигонизированных глобул; месторождение Тасевское, Забайкалье; б – в сростках разноразмерных глобул. Скол образцов, без травления. Месторождение Каульды, Узбекистан. Размер масштабных линеек 1 микрон.



а



б

РИС. 7. Сгустки (а) и линейные скопления (б) метакolloидного золота с трещинами синерезиса и обособленными полиэдрическими блоками в кварце. На врезке – блоки додекаэдрического облика. Скол образцов, травлено царской водкой. Месторождение Агатовское, Колыма. Длина масштабных линеек 1 микрон.

золота из водного раствора хлористого золота $[AuCl_4]^-$ на сульфидную подложку.

Нанокристаллы золота в сульфидах

Ранее при исследовании тонкодисперсного золота в сульфидах была показана прямая зависимость между концентрациями золота в пирите и арсенопирите от размеров зерен сульфидов, с которыми коррелируют также размеры тонких выделений золотин (табл. 1). Для арсенопирита из месторождения Бакырчик (Калба) было установлено (Novgorodova, 1994) наибольшее сосредоточение мелких золотин вдоль

коррозионных границ реликтов раннего арсенопирита (для состава которого характерно соотношение $As/S < 1$) в позднем арсенопирите с соотношением $As/S > 1$; мелкие золотины располагаются также на контакте сростков пирита и арсенопирита и вдоль прямолинейных ступеней роста сульфидов.

Среди тонкого золота, заключенного в арсенопирите зонального строения, около 70% составляют нанокристаллы с размерами от 50 до 100 нм, редко до 150 нм. Преобладающие формы – кубы и кубооктаэдры; по границе пирита и арсенопирита располагаются цепочки из тесно сросшихся по (100)

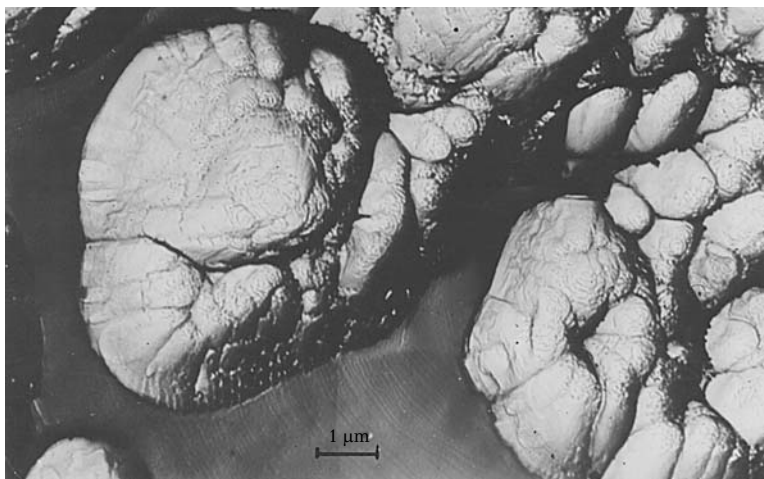
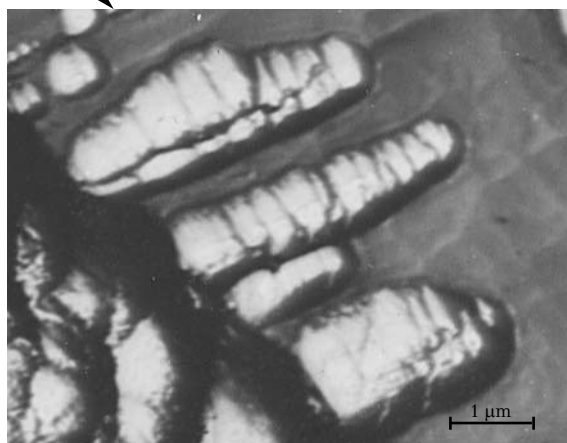
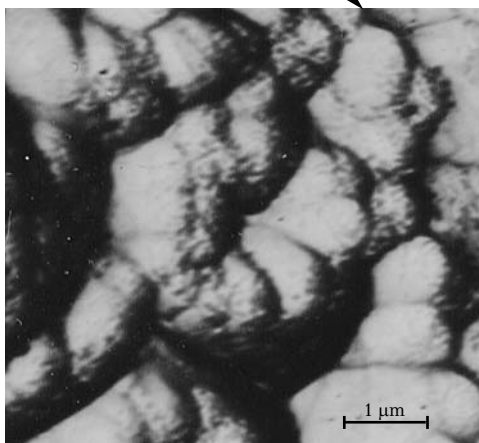
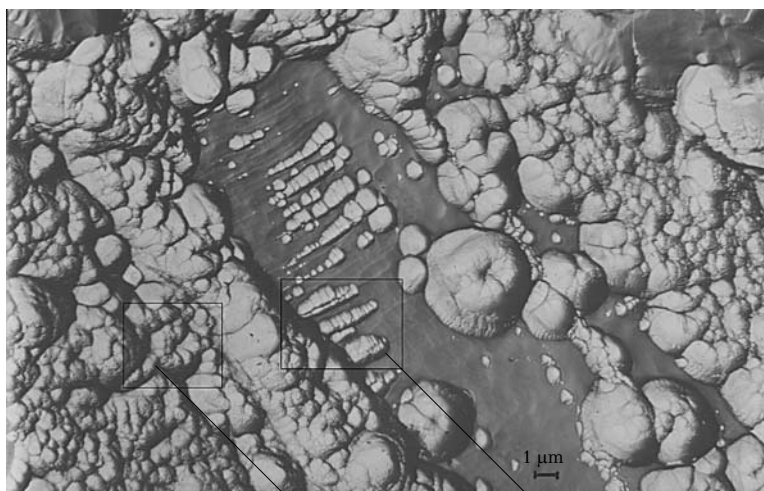


РИС. 8. Структуры мета-коллоидного золота в форме сложных кристаллических построек зонального строения; внизу слева — с элементами ротационного вращения, внизу справа — полисинтетические двойники. Скол образцов; ионное травление. Месторождение Агатовское, Колыма. Длина масштабных линеек 1 микрон.



искаженных кубооктаэдров, образующих проволоковидные выделения с гексагональным сечением торцов и ребристой вытянутой поверхностью (рис. 2). По ступеням роста в арсенопирите обнаружены округлые выделения золота размером 70-150 нм, параллельно ориентированные тройным сочленением пентагональных плоскостей. Морфология таких частиц позволяет отнести их к правильному додекаэдру, т.е. к квазикристаллической постройке. Более крупные (> 250 нм) нанокристаллы представлены октаэдрами с закругленными ребрами (рис. 3). Выявленные включения золота по зонам роста пирита представлены кубооктаэдрами, более крупными (> 200 нм), чем нановключения в арсенопирите.

Искусственно осажденные на поверхность призмы призматического кристалла арсенопирита монодисперсные нанокристаллы золота близки друг другу по размерам (~80 нм в диаметре), характеризуются несколько искаженной, укороченной по (111), формой кубооктаэдра и одинаковой ориентировкой тройной оси нанокристаллов. Все нанокубооктаэдры золота сростаются с арсенопиритом гранью (111), образуя прерывистые цепочки сближенных нанокристаллов (рис. 4). Наибольшая концентрация осажденных нанокристаллов золота установлена для краевой части зерна арсенопирита.

Осажденные на поверхность куба кубического кристалла пирита нанокристаллы золота гетеродисперсны (60-90 нм в диаметре), отличаются октаэдрической и кубооктаэдрической формами и отсутствием какой-либо взаимной ориентировки. Нанокристаллы золота концентрируются в

близвершинной зоне кубической грани пирита.

Нанокристаллы золота в кварце и силикатах

Нанокристаллы золота, обнаруженные на сколах реликтов серицит-хлорит-кварцевого метасоматита в золотосодержащем кварцевом прожилке (месторождение Советское, Енисейский край, Сибирь), характеризуются размерами (десятки нанометров до 100 нм), близкими тем, что были установлены для нановключений золота в сульфидах. Форма нанокристаллов преимущественно кубическая, однако обнаружены и крайне редко встречающиеся у золота нанотетраэдры и их двойниковые сростки; встречены как простые двойники по (111) с входящим углом (рис. 5а), так и более сложные с ромбическим, пентагональным и гексагональным сечениями, предполагающими мультидвойниковую природу наночастиц (рис. 5б).

Гораздо более сложные кристаллические постройки из наночастиц золота свойственны скоплениям золота в тонкофестончатых и тонкополосчатых кварцевых прожилках и жилах из эпitherмальных золото-серебряных месторождений. Признаки метаколлоидных текстур таких руд, установленные для многих месторождений подобного типа (Петровская, 1973), указывают на первоначальное скопление коллоидного вещества в отдельных участках зон рудоотложения. Показано, что халцедоновидный кварц из тонкополосчатых кварцевых прожилков, окрашенный в желтоватые тона, насыщен так называемыми

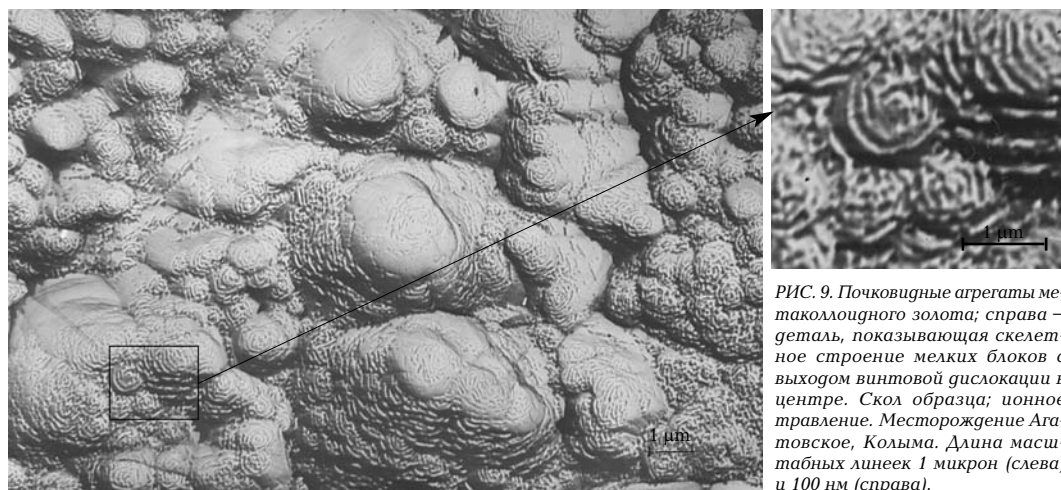


РИС. 9. Почковидные агрегаты метаколлоидного золота; справа — деталь, показывающая скелетное строение мелких блоков с выходом винтовой дислокации в центре. Скол образца; ионное травление. Месторождение Агатовское, Колыма. Длина масштабных линеек 1 микрон (слева) и 100 нм (справа).

мым коллоидным золотом (Жирнов, 1972). К коллоидному золоту отнесены линейные и неправильных форм скопления глобулярных частиц размером 1–3 микрона со сглаженными или плохо выраженными полигональными очертаниями (рис. 6). В ряде случаев на поверхности сгустков золота в халцедоновидном кварце после травления удается заметить сеть трещин синерезиса с тончайшими порами по контурам блоков, обособившихся в результате коалесценции. Признаки пластичного течения (рис. 7а) свидетельствуют о том, что обособление блоков началось до полного затвердевания коллоидного вещества. Химическое травление золотых глобул позволяет выявить их полиэдрическое строение (рис. 7б), а ионное травление – сложную внутреннюю структуру (рис. 8). Сечения полиэдров имеют гексагональную, ромбовидную и пентагональную формы; последняя обусловлена срастаниями мелких блоков с образованием общей додекаэдрической формы (рис. 7а, врезка). Распространены также блоки округлой формы зонального строения с внутренним ядром и внешней оболочкой (рис. 8). Внешняя оболочка, а также межблоковое вещество представлены вытянутыми столбчатыми индивидами с почковидными головками, обнаруживаемыми в результате травления скелетное строение и признаки спирального роста с выходом винтовой дислокации в центре (рис. 9). Внутреннее ядро – неоднородно, состоит из тесно сросшихся субблоков с расщепленными вершинами; субблоки срастаются с ротационным вращением вдоль вертикальной оси (рис. 8).

Исходной формой таких сложных скелетных кристаллических построек является уплощенный куб, усложненный гранями $\{hk0\}$ с высокими символами, толщиной 15–20 нм, ориентированный двумя наиболее развитыми гранями перпендикулярно поверхности кварцевой матрицы. При параллельном срастании уплощенных кубов образуются вытянутые нормально к плоскостям срастания полисинтетические двойники, неизвестные для макрокристаллов золота (рис. 8, внизу справа). При сдвигах плоскостей срастания на $1/2$ плоскости (010) формируются двойники прорастания по кубу. Если такие закономерные сростки агрегируются с образованием плоских золотин, то следы их усматриваются в доменном строении плоскости (001) золотины или необычном ступенчатом микрорельефе боковых сколов (рис. 10).

Картины микродифракции электронов наночастиц золота

Обращает на себя внимание однотипная субпараллельная ориентировка полиэдрических блоков в метаколлоидных агрегатах золота. Не исключено, что ориентирующее влияние оказывает сверхструктура первичного, осажденного на кварц, слоя коллоидного золота. Экспериментальными работами (Connolly *et al.*, 1998; Martin *et al.*, 2000) показана склонность наночастиц металлов, в том числе и золота, к коллективной самоорганизации в плотно упакованные кубические или гексагональные монослои с дальним порядком. Параметр такой сверхструктуры, строящейся не из отдельных атомов, а из их ансамблей – наночастиц, определен, напри-

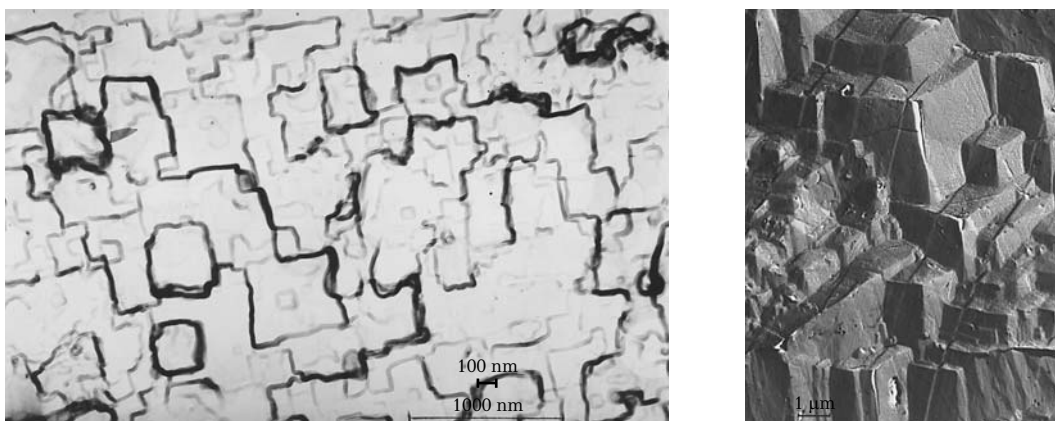
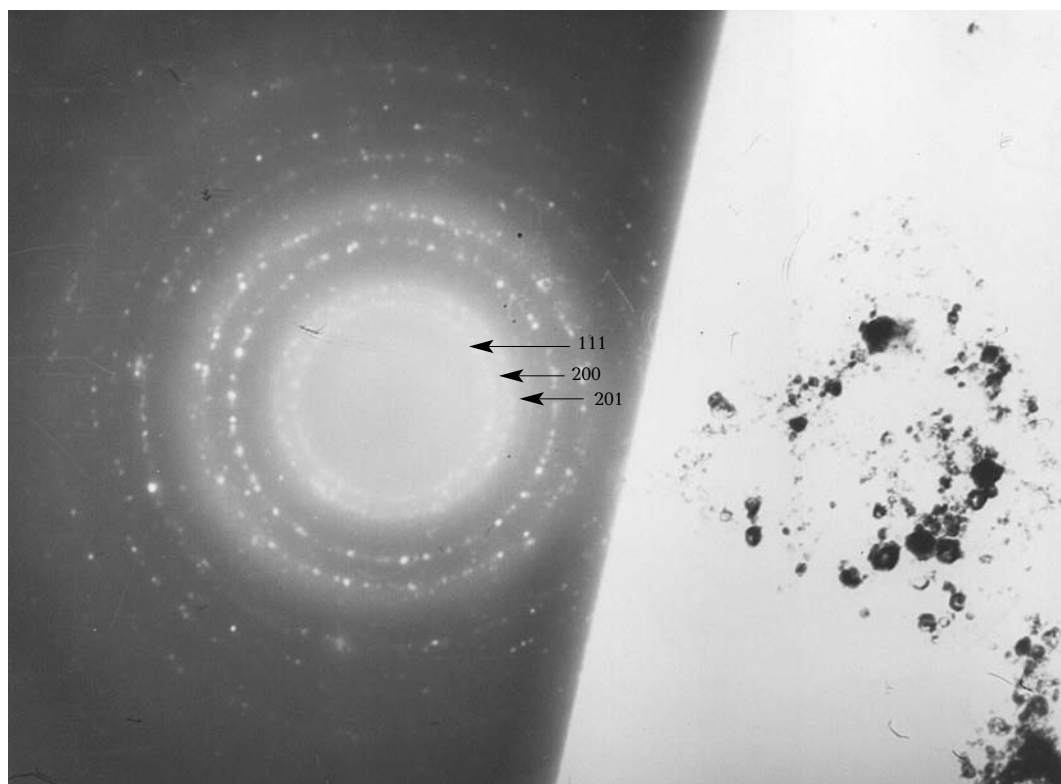
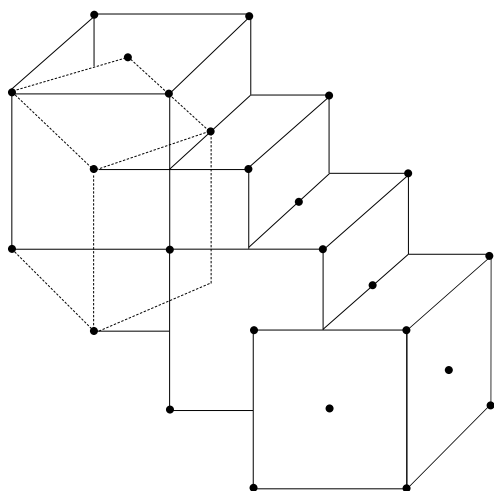


РИС. 10. Доменное строение плоскости (001) уплощенной золотины (а) и ступенчатый микрорельеф боковой грани. Скол образцов; ионное травление. Месторождение Тасеевское (Забайкалье). Длина масштабных линеек 1000 и 100 нм (слева), 1 микрон (справа).



а



б

РИС. 11. Дискретно-кольцевая картина микродифракции электронов (а) и схема тетрагональной ячейки в двойниках прорастания по кубу в нанокристаллах золота.

мер, для Ag как 81\AA (межплоскостное расстояние d_{111}) (Connolly *et al.*, 1998), а для Au $\sim 60\text{\AA}$ (расстояние между центрами наночастиц размером 2 нм) (Martin *et al.*, 2000); по утверждению указанных авторов сверхструктура сохраняется и в объемных 3-D нанокристаллах с максимальным размером в несколько микрон.

Кристаллографически оформленные матрично стабилизированные нанокристаллы золота дают как точечные, так и дискретно-кольцевые картины микродифракции с иррациональными отражениями (111), свойственными множественно сдвойникованным наночастицам; детальное рассмотрение таких картин микродифракции – тема отдельной публикации, готовящейся к печати. На дискретно-кольцевой картине микродифракции электронов, снятой с кубических и кубооктаэдрических наночастиц золота присутствует дополнительное отражение (201) (1.72\AA), свидетельствующее о тетрагонализации гцк-структуры золота. Вероятно, что понижение симметрии обусловлено двойниками прорастания по кубу, как показано на рис. 11.

Заключение

Впервые выявленные в природе нанокристаллы самородного золота, матрично стабилизированные в сульфидах и кварце, обнаруживают морфологическое сходство с их синтезированными аналогами, отличаясь на порядок большими размерами (десятки нанометров). Распространены кубические, кубооктаэдрические нанокристаллы и додекаэдрические квазикристаллы, представляющие собой мультидвойниковые сростки.

Обнаружены неизвестные для макрокристаллов золота полисинтетические двойники по (100) и двойники прорастания по кубу, понижающие симметрию гцк-структуры золота.

Автор искренне признателен К.Е. Фроловой, в совместной работе с которой были получены электронно-микроскопические снимки золота. Работа выполнена благодаря поддержке Программы фундаментальных исследований РАН, госконтракт № 10002-251/ОНЗ-04/182-188/160703-1081

Литература

- Жирнов А.М.* Гипогенное коллоидное золото в золоторудном месторождении Каульды (Средняя Азия) // Узб. геол. журн. **1972**. № 1.
- Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы // М. Наука. **1986**.
- Петровская Н.В.* Самородное золото // М. Наука. **1973**. 347 с.
- Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. **2000**.
- Burg G.* Natur des Piriten nicht sichtbar enthalten goldes // Z. prakt. Geol. **1935**. Bd 43. H2.
- Carrol S.J., Sceger K., Palmer R.E.* Trapping of size-selected Ag clusters at surface step // Appl. Phys. Lett. **1998**. V. 72. N 3.
- Coleman I.C.* Mineralogy of the Giant Yellow Knife gold mine // Econ. Geol. **1957**. V.52. N 4.
- Connolly S., Fullam S., Korgel B., Fitzmaurice D.* Time-resolved small-angle X-ray scattering studies of nanocrystal superlattice self-assembly // J. Am. Chem. Soc. **1998**. 120. P. 2969-2970.
- Gao P., Gletler H.* High resolution electron microscope observation of small gold crystals // Acta metal. **1987**. V. 35, N 7, P. 1571-1575.
- Hansen D.M., Kerr P.F.* Fine gold occurrence at Carlin, Nevada // Ore deposits of the United States, **1933-1967**. N.Y. 1968.
- Haycock M.H.* The role of the microscope in the study of gold ores // Canad. Min. a Metall. Bull. **1937**, V. 40, N 504.
- Ino Sh., Ogawa Sh.* Multiply twinned particles at earlier stages of gold film formation on alkali-halide crystals // Journ. Phys. Soc. Japan. **1967**. V. 22. N 6. P 1365-1374.
- Ino Sh.* Stability of multiply – twinned particles // Journ. Phys. Soc. Japan. **1969**.
- Lee Penn R., Banfield J.F.* Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals // Science. **1998**. V. 281. P. 969-971.
- Marks L.D., Smith D.J.* HREM and STEM of defects in multiply-twinned particles // Journ. Microscopy. **1983**. V. 130, p. 2, P. 249-261.
- Marks L.D.* Surface structure and energetics of multiply twinned particles // Phil. Mag. **1984**. V. 49, N 1, p. 81-93.
- Martin J.E., Wilcoxon J.P., Odinek J., Provenzio P.* Control of the interparticle spacing in gold nanoparticles superlattices // J. Phys. Chem. B. **2000**, V. 104, N 40, p. 9475–9486.
- Nanoparticles and the Environment // Ed. J.F. Banfield, A. Navrotsky // Rev. Miner. A geochem. **2001**. V. 44.
- Novgorodova M.I.* Finely dispersed gold from gold deposits of various genetic types // Process mineralogy XII. **1994**. TMS. P. 119-130.
- Schweiggart H.* Solid solutions of gold in sulfides. // Econ. Geol. 1965. V. 60. N 7.
- Turn-Albrecht T., Meier G., Müller-Buschbaum P., Patkowski A., Steffen W., Grübel G., Abernathy D.L., Diat O., Winter M., Koch M.G., Reetz M.T.* Structure and dynamics of surfactant-stabilized aggregates of palladium nanoparticles under dilute and semi-dilute conditions: static and dynamic x-ray scattering // Phys. Rev. E. **1999**. V. 59. N 1. P. 642-649.