

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА НА МЕСТОРОЖДЕНИИ ВАЛУНИСТОЕ (Чукотка)

Т.В. Журавкова<sup>1,2</sup>, Г.А. Пальянова<sup>1,2</sup>, Ю.А. Калинин<sup>1,2</sup>, Н.А. Горячев<sup>3,4</sup>,  
В.Ю. Зинина<sup>1,2</sup>, Л.М. Житова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1, Россия

<sup>3</sup> Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

<sup>4</sup> Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило ДВО РАН,  
685000, Магадан, ул. Портовая, 16, Россия

Исследован минеральный состав руд участка Горный эпитеермального Au–Ag месторождения Валунистое (Чукотка). Установлено, что наряду с самородным золотом Au–Ag минерализация представлена халькогенидами (ютенбогаардитом, петровсканитом, акантитом, науманнитом, кервеллеитом) и минералами пирсеит-полибазитового ряда, находящимися в виде микровключений в мелкозернистом пирите. Выполнена оценка физико-химических условий образования продуктивных минеральных ассоциаций на основе особенностей химического состава минералов Au и Ag и их взаимоотношений с другими минералами. Показано, что рудоотложение происходило на поздних стадиях из слабокислых растворов на фоне снижения температуры от 350 до 100 °С и уменьшения fugitivностей серы ( $\lg f_{S_2}$  от –2 до –23), теллура ( $\lg f_{Te_2}$  от –5 до –27) и селена ( $\lg f_{Se_2}$  от –16.5 до –28), а также изменения окислительно-восстановительных условий ( $\lg f_{O_2}$  от –23 до –48).

*Au–Ag халькогениды, Au–Ag твердые растворы, физико-химические параметры рудообразования, месторождение Валунистое, Охотско-Чукотский вулканогенный пояс.*

## PHYSICOCHEMICAL CONDITIONS OF FORMATION OF GOLD AND SILVER PARAGENESES AT THE VALUNISTOE DEPOSIT (Chukchi Peninsula)

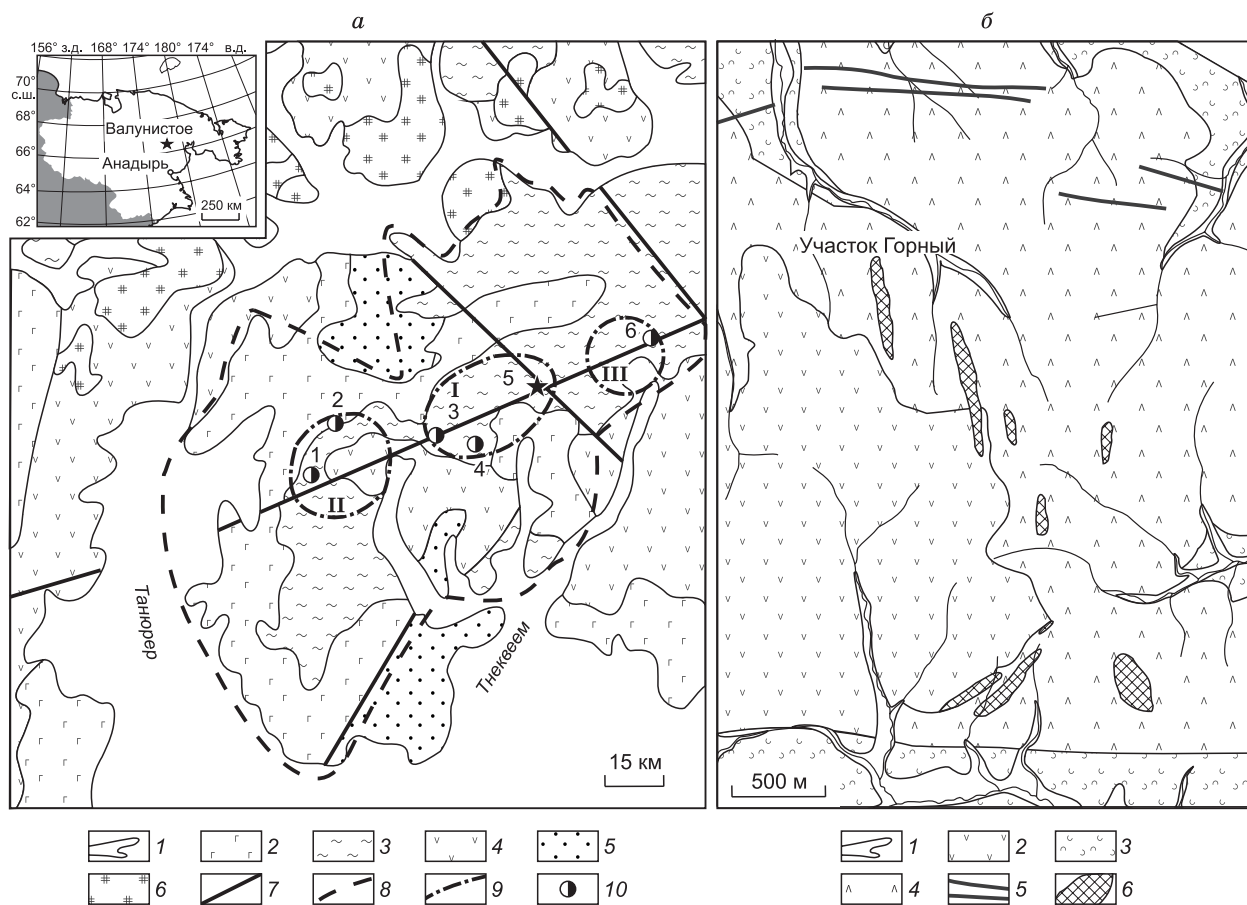
T.V. Zhuravkova, G.A. Palyanova, Yu.A. Kalinin, N.A. Goryachev, V.Yu. Zinina, and L.M. Zhitova

The mineral composition of ores from the Gornyi occurrence of the Valunistoe epithermal Au–Ag deposit (Chukchi Peninsula) has been studied. It has been found that, in addition to native gold, the Au–Ag mineralization comprises chalcogenides (uytenbogaardite, petrovskaitite, acanthite, naumannite, and cervelleite) and minerals of the pearceite–polybasite series, which occur as microinclusions in fine-grained pyrite. The physicochemical conditions of formation of productive mineral assemblages have been estimated based on the chemical composition of Au and Ag minerals and their relationships with other minerals. It is shown that ores were deposited from weakly acid solutions at the late stages, on the background of a temperature decrease from 350 to 100 °C, a decrease in the fugacities of sulfur ( $\lg f_{S_2}$ , from –2 to –23), tellurium ( $\lg f_{Te_2}$ , from –5 to –27), and selenium ( $\lg f_{Se_2}$ , from –16.5 to –28), and changes in the redox conditions ( $\lg f_{O_2}$ , from –23 to –48).

*Au–Ag chalcogenides, Au–Ag solid solutions, physicochemical parameters of ore formation, Gornyi occurrence, Valunistoe deposit, Okhotsk–Chukchi volcanic belt*

## ВВЕДЕНИЕ

Месторождение Валунистое расположено в Анадырском районе Чукотского автономного округа (рис. 1, а) и является типичным представителем класса эпитеермальных Au–Ag объектов Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (ОЧВП). Помимо немногочисленных опубликованных данных [Волков и др., 2006; Новоселов и др., 2009; Константинов, 2010; Корочкин, 2011], изучением руд месторождения занимались специалисты ЦНИГРИ и ИГЕМ РАН, выделившие два самостоятельных этапа рудообразования, существенно отличающихся по характеру жильной минерализации и метасоматических изменений пород в околожильном пространстве, а также по минеральному и геохимическому составу руд. Проведенные нами тематические работы на наименее изученном участке Горный позволили получить



**Рис. 1. Схематическая геологическая карта Валунистого рудного района, по [Константинов, 2010] с упрощениями (а), и геологическая карта участка Горный, по [Читалин и др., 2016] (б)**

*а:* 1 — четвертичные аллювиальные отложения; 2 — палеогеновые платобазальты, верхнемеловые-палеогеновые базальты, андезиты, риолиты; 3 — верхнемеловые риолиты, риодациты, их туфы и игнимбриты; 4 — верхнеюрские-нижнемеловые, нижнемеловые, нижневерхнемеловые андезиты, дациты, риолиты и их туфы; 5 — терригенные нижнекарбоновые отложения и раннемеловые гранитоиды; 6 — позднемеровые гранитоиды; 7 — разломы; 8 — границы рудного района; 9 — границы рудных узлов; I — Валунистого, II — Ныгчекваамского, III — Теркенейского; 10 — золото-серебряные месторождения/рудопоявления: 1 — Осенний, 2 — Ныгчекваам, 3 — Жильный, 4 — Шах, 5 — Валунистое, Горный, 6 — Теркеней.

*б:* 1 — четвертичные аллювиальные отложения; 2 — верхнемеловые андезиты; 3 — туфы андезитов; 4 — позднемеровые субвулканические риодациты; 5 — разломы; 6 — жильно-прожилковые зоны. На врезке — географическое расположение месторождения Валунистое.

новую информацию, не отмечавшуюся ранее. Участок Горный является северо-восточным флангом месторождения и характеризуется рядом специфических признаков, обусловивших наше внимание к нему. Это повышенные в сравнении с другими участками Валунистого месторождения концентрации благородных металлов, Se и Te, а также весьма необычный минеральный состав руд. Этот объект является еще одним примером месторождений, где в значительных количествах, помимо самородных золота и серебра, встречаются Au-Ag халькогениды — акантит, ютенбогаардит, петровскит, кервеллит, науманнит, а также присутствуют пирсеит, полибазит и другие минералы благородных металлов.

Цель работы — изучить особенности химического состава Au-Ag-S-Se-Te минерализации и взаимоотношения минералов золота и серебра с другими минералами, а также оценить физико-химические условия их образования на основе результатов термодинамического моделирования. Данная работа является продолжением серии статей авторов по изучению физико-химических параметров формирования золото-серебряных месторождений Северо-Востока России (Роговик, Купол, Джульетта, Юное, Дорожное, Улахан, Крутое и другие) [Савва, Пальянова, 2007; Пальянова, Савва, 2009; Савва и др., 2010, 2012; Savva et al., 2014; Пальянова и др., 2015, 2016; Zhuravkova et al., 2017; Кравцова и др., 2017; Макашак и др., 2017]. Результаты, полученные в настоящей работе, вносят существенный и фундаментальный вклад в понимание генезиса этого типа золоторудных месторождений и разработку их генетических

моделей, а данные о разнообразии минералов золота и серебра в рудах являются важной информацией для разработки эффективных технологий переработки руд и извлечения из них благородных металлов.

### КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

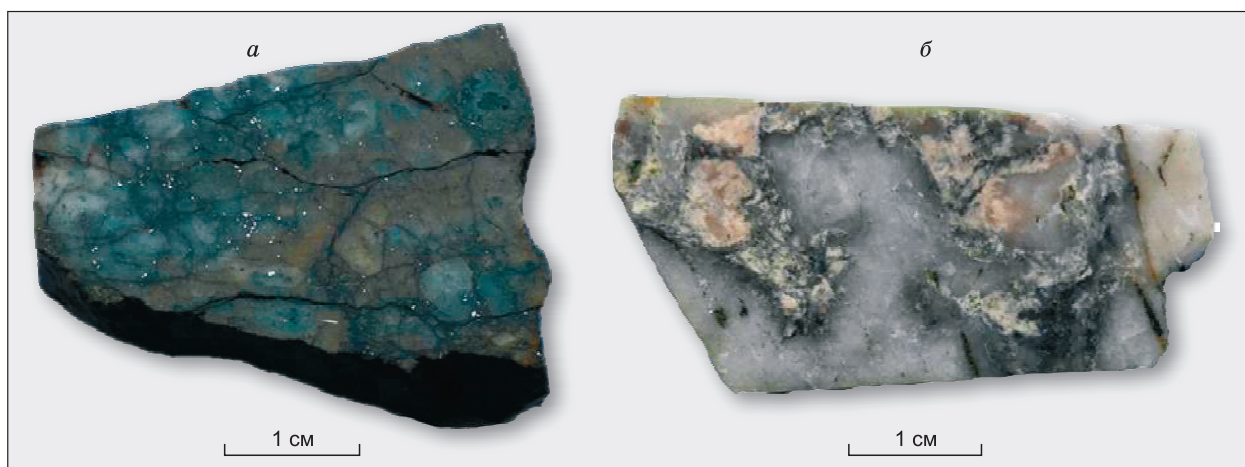
Месторождение Валунистое расположено в пределах Канчалано-Амгуэмской металлогенической зоны [Волков и др., 2006]. В структурном отношении месторождение расположено на северном фланге внешней зоны Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. Месторождение Валунистое приурочено к двум сближенным вулканно-купольным структурам — Валунистой и Шалой. Площадь рудного поля сложена верхнемеловыми вулканитами среднего и кислого состава (см. рис. 1, *а*) [Корочкин, 2011].

Участок Горный является северо-восточным флангом месторождения Валунистое и включает две жильные зоны (Центральная субмеридионального простирания и Ключевая — северо-восточного). Зоны сложены крутопадающими кварцевыми и кварц-адуляровыми жилами мощностью до 10—15 м со слабополосчатой и брекчиевой текстурами эруптивного типа с обломками андезитов и дацитов (рис. 2). Вмещающие породы представлены кристаллолитокластическими туфами кислого и среднего состава с наложенной гидротермальной минерализацией (см. рис. 1, *б*). Они подвержены дорудной пропицитизации с развитием эпидот-хлоритовых и хлорит-альбитовых зон и синрудной серицитизации. Серицитизация характерна для всех участков месторождения Валунистое и является одним из доминирующих процессов преобразования первичных вулканогенно-осадочных пород. Следует отметить слабую проявленность поверхностных гипергенных изменений.

Продуктивная минерализация представлена самородным золотом и другими минералами Au и Ag, образующими тонковкрапленные скопления в пределах кварц-адуляр-сульфидных жил и агрегатов, показывающих признаки метаколлоидных текстур. Необходимо отметить крайнюю степень неравномерности распределения минералов благородных металлов в пределах адуляр-кварцевых жил. Установлены две продуктивные минеральные ассоциации руд: ранняя золото-полисульфидная — с электрумом и сульфидами Pb, Zn, Cu и поздняя золото-сульфидно-сульфосолевая — с самородным золотом разной пробы, Ag, Sb и Se-содержащими сульфосолями и халькогенидами. Именно с поздним этапом рудообразования связано широкое проявление акантита, ютенбогаардтита, петровскита, науманнита, кверцеллита, амальгам Au-Ag и минералов пирсеит-полибазитового ряда.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследована коллекция образцов, приполировок, аншлифов, шлифов, а также полированных шашек с минералами тяжелого концентрата руд. Образцы отбирали из технологической пробы (вес 2.5 т) из разведочного карьера участка Горный, включавшей все разновидности вмещающих пород и руд. Изучены особенности химического состава и взаимоотношений минералов золота и серебра с использованием оптической и сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа (ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, Новосибирск, аналитик Н.С. Карманов).



**Рис. 2. Макрофотографии рудных образцов:**

*а* — обр. Г-12, рассеянная сульфидная вкрапленность в измененной вмещающей породе; *б* — обр. В-1, молочно-белый кварц с реликтами измененных вмещающих пород, вдоль границ которых развивается сульфидная минерализация.

Диаграммы зависимости фугитивностей  $S_2$ ,  $Se_2$ ,  $Te_2$  и  $O_2$  от температуры для интервала 25—350 °С построены по методу Гаррелса и Крайста [1968]. Свободные энергии Гиббса ( $G_T$ ), использованные при расчетах уравнений реакций с участием минералов Fe, Cu, Zn и Pb, были взяты из баз данных программного комплекса Селектор-Windows [Чудненко, 2010]: для сульфидов и оксидов — s\_sprons07.DB [Helgeson et al., 1978], для селенидов и теллуридов — s\_Yokokawa.DB [Yokokawa, 1988]. В расчетах  $G_T$  минералов золота и серебра были использованы термодинамические данные из оригинальных источников [Tagirov et al., 2006; Пальянова, 2008; Ечмаева, Осадчий, 2009; Pal'yanova et al., 2014a; Voronin, 2017]. Реакции с участием квервеллита рассчитаны по методике [Simon, Essene, 1996].

## МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РУД

По особенностям минерального состава золото-серебряное месторождение Валунистое является типичным эпитермальным объектом Охотско-Чукотского вулканогенного пояса, связанным с верхнемеловыми вулканитами «рудноносной андезит-игнимбри-гранодиоритовой ассоциации» [Константинов, 2010]. Рудные тела характеризуются ритмично-полосчатыми текстурами, в которых темные полосы содержат тонкозернистые минералы золота и серебра. Гранулометрический состав концентрата технологической пробы представлен в табл. 1.

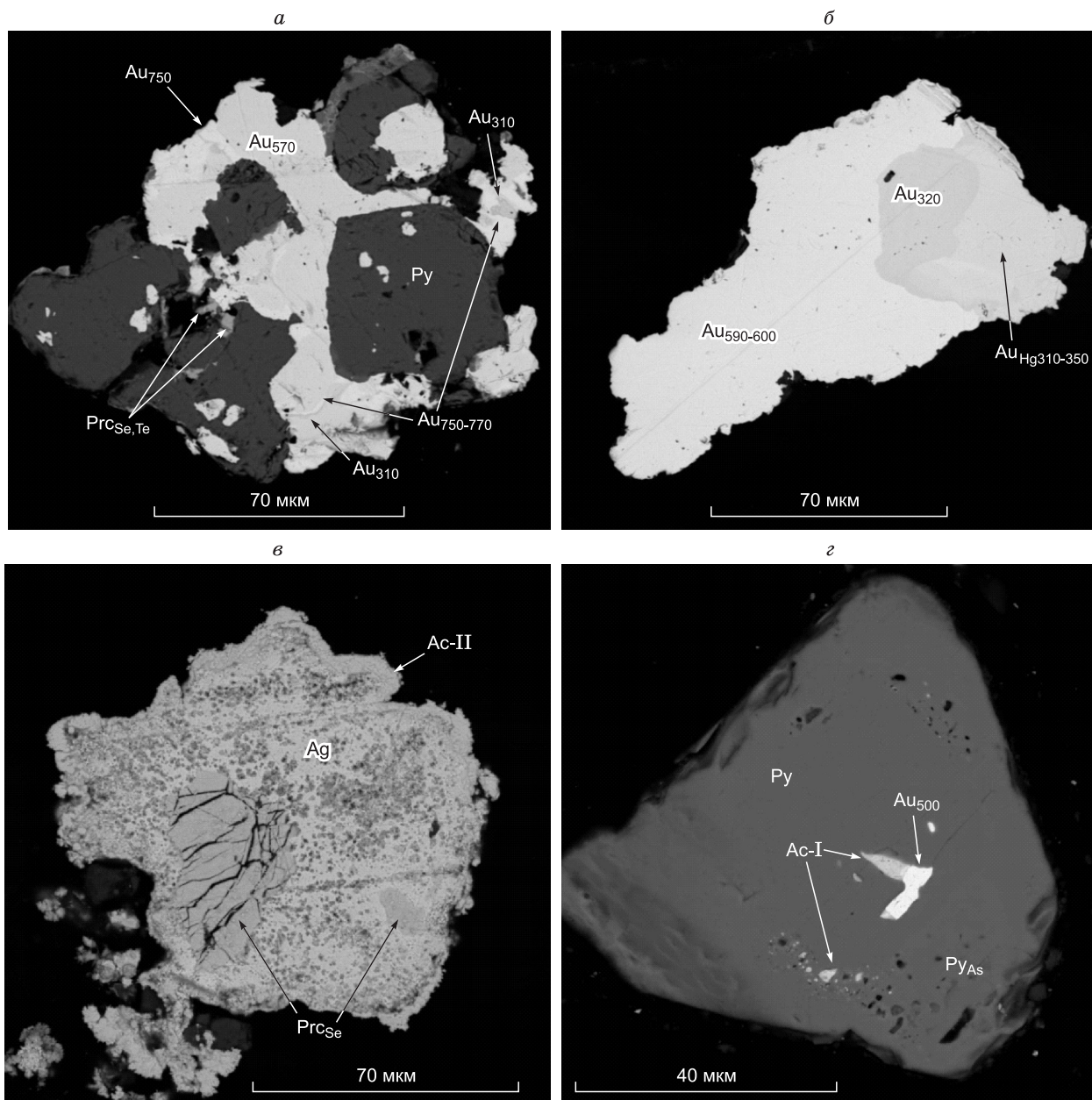
Количество сульфидов железа, меди, свинца и цинка в рудах на участке Горный обычно 1—2 %, что почти в 2 раза ниже, чем на Валунистом в целом. Размеры зерен рудных минералов не превышают 1—3 мм. По данным эксплуатационной разведки, концентрация Au и Ag в рудах составляет в среднем 13.4 и 101.9 г/т соответственно. Среди рудных минералов преобладает пирит, присутствуют также сфалерит, халькопирит, галенит, самородное золото, Au-Ag сульфиды (акантит, ютенбогаардит, петровскаит), квервеллит и минералы пирсеит-полибазитового ряда.

**Пирит** встречается в виде редкой вкрапленности как ксеноморфных, так и идиоморфных зерен — кубических, пентагон-додекаэдрических, реже октаэдрических кристаллов, содержащих микровключения рудных минералов, либо образует мелкозернистые пористые агрегаты. Пирит находится в сростании с халькопиритом, сфалеритом и самородным золотом. В пирите обнаружены включения гринокита (CdS), содержащего примеси Zn и Fe 2.1 и 2.3 мас. % соответственно.

**Халькопирит, галенит и сфалерит** образуют вкрапленность ксеноморфных зерен в кварце, часто находятся в сростании с пиритом или в виде включений во внешних зонах пирита. Халькопирит иногда совместно со сфалеритом встречается в виде включений в самородном золоте. В более поздних ассоциациях халькопирит замещается ковеллином, а галенит — англезитом ( $PbSO_4$ ). Состав сфалерита характеризуется наличием примесей Fe (до 2 мас. %) и Cd (0.8—8.75 мас. %).

Таблица 1. Гранулометрический состав концентрата технологической пробы из руд карьера участка Горный

Размер фракции, мм	Содержание в концентрате, %	Минеральный состав, %
> 0.25	10	Сростки зерен пирита и кварца — 20 Обломки кристаллов галенита — 10 Кристаллы и обломки пирита — 70
0.16—0.25	15—20	Кристаллы пирита — 70 Обломки кристаллов галенита — 15 Сростки пирита и кварца — 10 Гранат — 1—3 Эпидот — 1—2 Сфен, лейкоксен — знаки
Магнитная	1—2	Шарики магнетита — 1—2 Кристаллы магнетита — 50 Фрагменты металлической стружки — 50
< 0.16	70—75	Кристаллы и обломки пирита — 80 Обломки кристаллов галенита — 18—20 Нерудные — 1—2
Хвосты бромформа (из фракции < 0.16)	95	Кристаллы пирита — 80 Обломки кристаллов галенита — 20 Гранат, сфен, лейкоксен, эпидот — знаки
Тяжелый концентрат (из фракции < 0.16)	5	Самородное золото — 50—70 знаков (5—7 %) Акантит — 2—3 Пирит — 70—75 Галенит — 20—25



**Рис. 3. Взаимоотношения рудных минералов:**

*a* — срastание пирита (Py), пирсеит-полибазита (Prs) и электрума с прожилками высокопробного золота; *б* — срastание электрума с Au-Ag амальгамой; *в* — самородное серебро с включениями пирсеит-полибазита и каймой акантита; *г* — включение электрума (Au<sub>500</sub>) и акантита (Ac-I) в зональном пирите.

**Минералы Au и Ag** представлены самородным золотом разной пробности<sup>1</sup> (от высокопробного золота к электруму вплоть до самородного серебра), а также амальгамами, акантитом (Ag<sub>2</sub>S), ютенбогардтитом (Ag<sub>3</sub>AuS<sub>2</sub>), петровскситом (AgAuS), науманнитом (Ag<sub>2</sub>Se), кервеллеитом (Ag<sub>4</sub>STe) и минералами пирсеит-полибазитового ряда ((Ag, Cu)<sub>16</sub>(Sb, As)<sub>2</sub>S<sub>11</sub>).

Электрум (450—640 ‰) локализуется в пирите (рис. 3, *a*), а также образует срastания со сфалеритом, акантитом и ютенбогардтитом в кварце. Зерна электрума неоднородны по составу (см. рис. 3, *б*; табл. 2). Высокосеребристый электрум (310—370 ‰) совместно с ртутистой его разновидностью (Hg до

<sup>1</sup> Характеризуя состав самородного золота и серебра, мы придерживались терминологии из [Boyle, 1979]: «высокопробное золото» — пробность 1000—700 ‰; «электрум» — 700—250 ‰, «кюстелит» — 250—100 ‰, «самородное серебро» — 0—100 ‰.

Таблица 2. Химический состав самородного золота, серебра и Au-Ag амальгам

Концентрация элемента, мас. %						$N_{Au}$ , ‰	Ассоциация
Ag	Au	Hg	Cu	S	Сумма		
<b>Низкосеребристый электрум</b>							
46.83	54.36	—	—	—	101.19	537	В сростании с Ac-I ± Py в Q
54.48	45.16	—	—	—	99.64	453	»
48.12	51.81	—	—	—	99.93	518	С каймой Uyt
40.75	60.43	—	—	—	101.18	597	В сростании с Au <sub>320</sub> и Au <sub>Hg310-350</sub>
35.93	63.40	—	—	—	99.33	640	»
<b>Высокосеребристый электрум</b>							
68.44	30.63	—	—	—	99.06	310	В сростании с Au <sub>590-640</sub> и Au <sub>Hg310-350</sub>
55.39	42.77	—	—	—	98.15	436	»
63.48	35.57	—	0.61	2.60	102.26	359	В сростании с Hg-Ag(Kust) + Prc
<b>Ртутистый электрум (El<sub>Hg</sub>)</b>							
61.90	30.97	6.87	—	—	99.75	310	В сростании с Au <sub>590-600</sub> и Au <sub>320</sub>
59.12	35.06	5.61	—	—	99.79	351	»
60.43	35.15	6.00	—	—	101.58	346	Неоднородное золото (Au <sub>610-640</sub> + Au <sub>310-440</sub> + Au <sub>Hg350-380</sub> ) с включениями Csp + Sp и каймой Ac-II + Uyt
<b>Высокопробное золото (Au)</b>							
16.03	84.42	—	—	—	100.45	840	Неоднородное зерно
0.72	97.43	—	—	—	98.14	993	»
25.01	73.97	—	—	—	98.98	747	На контакте Au <sub>500-600</sub> с Py и Prc
27.43	71.27	—	—	—	98.7	722	Включение в Au <sub>610-630</sub>
<b>Ртутистый кюстелит (Kust<sub>Hg</sub>)</b>							
73.03	18.27	8.06	—	1.31	100.67	184	В сростании с Au <sub>360</sub> + Ag <sub>Hg</sub> + Prc
<b>Самородное серебро (Ag)</b>							
97.71	—	—	0.41	1.32	99.44	0	Содержит включения Prc, окаймлен Ac-II
<b>Ртутистое серебро (Ag<sub>Hg</sub>)</b>							
84.30	8.21	9.15	—	—	101.66	81	Сростание El <sub>360</sub> + Kust <sub>Hg</sub> + Prc
88.35	3.14	7.41	—	0.55	99.45	32	»

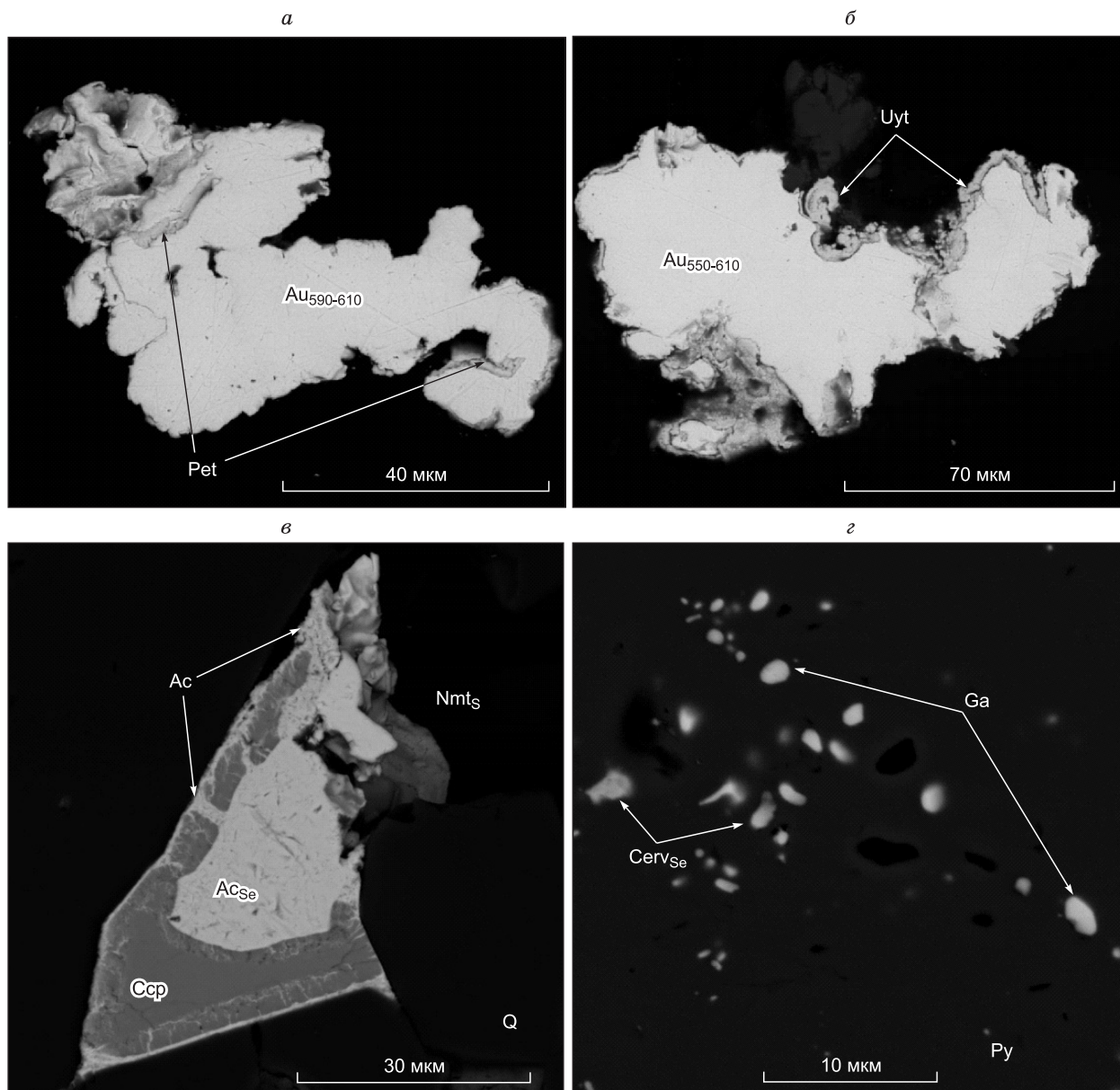
Примечание. Здесь и в табл. 3:  $N_{Au}$  — пробность золота; Q — кварц, Py — пирит, Csp — халькопирит, Sp<sub>Cd</sub> — Cd-содержащий сфалерит, Ga — галенит, Ac — акантит, Nmt — науманнит, Cerv — кервеллеит, Kust — кюстелит, Uyt — ютенбогардтит, Pet — петровскит, Prc — минералы пирсеит-полибазитового ряда.

6.9 мас. %) образует сростания или прожилки в низкосеребристом электруме (570—640 ‰). Высокопробное золото (750—950 ‰) встречается преимущественно в виде кайм и прожилков в электруме. Кроме того, встречаются отдельные зерна пробностью 840—850 ‰, краевые части которых обеднены серебром (950—990 ‰). Самородное серебро содержит включения минералов пирсеит-полибазитового ряда и замещается акантитом (см. рис. 3, в).

Ртутистое серебро совместно с высокосеребристым электрумом находится в сростании с минералами пирсеит-полибазитового ряда и характеризуется широкими вариациями составов (см. табл. 2).

Au-Ag сульфиды образуют каймы и прожилки в электруме (рис. 4, а, б), их состав характеризует избытком S и широкими вариациями Au и Ag (табл. 3). В составе минеральной фазы, близкой к ютенбогардтиту, установлены примеси Se (до 3.62 мас. %). Поскольку данные фазы не всегда отвечают стехиометрии ютенбогардтита и петровскита, то это свидетельствует либо о наличии фазовых смесей (Ag<sub>2</sub>S + Ag<sub>3</sub>AuS<sub>2</sub>, AgAuS + Ag<sub>3</sub>AuS<sub>2</sub>), либо о существовании твердых растворов Ag<sub>2-x</sub>Au<sub>x</sub>S [Пальянова и др., 2011; Таусон и др., 2018].

Акантит-I с электрумом (см. рис. 3, г) или галенитом образует включения в пирите, а также сростания с науманнитом и халькопиритом (см. рис. 4, в). В акантите-I присутствуют примеси Se от 1.6 до



**Рис. 4. Минеральные ассоциации халькогенидов золота и серебра:**

*a, б* — каймы петровскаита (Pet) и ютенбогардтита (Uyt) по электруму (550—610 %); *в* — каймы более позднего акантита по халькопириту и сульфоселенидам серебра; *г* — включения Se-кервеллита (Cerv<sub>Se</sub>) и галенита (Ga) в пирите (Py).

8.4 мас.%, в науманните — примеси S до 2.1 мас. % (см. табл. 3). Акантит-II с ютенбогардтитом и сульфидами меди встречается в виде кайм и прожилков в рудных минералах и содержит Se до 3.3 мас. %.

Кервеллит (примеси Se до 0.8 мас.%) с галенитом образуют микровключения в пирите (см. рис. 4, *г*). Содержание серы и теллура в кервеллите превышает стехиометрическое (см. табл. 3).

Минералы пирсеит-полибазитового ряда ((Ag,Cu)<sub>16</sub>(Sb,As)<sub>2</sub>S<sub>11</sub>) встречаются преимущественно в сростаниях с электрумом, самородным серебром и Au-Ag амальгамами. Особенностью минералов данного ряда, находящихся в ассоциации с самородным серебром, является их трещиноватость, что, вероятно, связано с изменением объема минеральных фаз при кристаллизации. В их составе установлены примеси Fe (до 1.3 мас. %), Se (0.7—1.9 мас. %) и Te (до 5.8 мас. %). Ранее в рудах месторождения Валунистое был обнаружен Se-содержащий арсенополибазит (Se до 5.1 мас. %), минерал пирсеит-полибазитового ряда, в котором отсутствует сурьма [Новоселов и др., 2009].

Минераграфические исследования руд показали, что их формирование происходило в два этапа. Первоначально образовывались сульфиды Fe, Zn, Cu совместно с самородным золотом, а затем Se-

Таблица 3.

## Химический состав халькогенидов золота и серебра

Концентрация элемента, мас. %						Формула	Ассоциация
Au	Ag	S	Se	Te	Total		
<b>S-науманнит (Nmt<sub>S</sub>)</b>							
—	75.18	1.95	20.39	—	97.52	Ag <sub>2.18</sub> S <sub>0.19</sub> Se <sub>0.81</sub>	В сростании с Ас-I
—	78.04	2.06	21.72	—	101.82	Ag <sub>2.13</sub> S <sub>0.19</sub> Se <sub>0.81</sub>	С каймой Ас-II в Q
<b>Se-акантит (Ас-I)</b>							
—	80.12	13.16	4.97	—	98.25	Ag <sub>1.57</sub> S <sub>0.87</sub> Se <sub>0.14</sub>	Включение в Ру
—	84.11	13.53	2.36	—	100.00	Ag <sub>1.73</sub> S <sub>0.93</sub> Se <sub>0.07</sub>	»
—	84.55	8.76	8.43	—	101.74	Ag <sub>2.06</sub> S <sub>0.72</sub> Se <sub>0.28</sub>	В сростании с Ру + Ga в Сср
—	85.13	12.09	2.73	—	99.95	Ag <sub>1.92</sub> S <sub>0.92</sub> Se <sub>0.08</sub>	В сростании с Ру в Q
—	83.00	14.29	1.64	—	98.93	Ag <sub>1.65</sub> S <sub>0.96</sub> Se <sub>0.04</sub>	С включениями Ga
—	81.24	9.99	7.12	—	98.35	Ag <sub>1.87</sub> S <sub>0.78</sub> Se <sub>0.22</sub>	С включениями Au <sub>564-580</sub>
—	85.40	12.78	2.40	—	100.58	Ag <sub>1.85</sub> S <sub>0.93</sub> Se <sub>0.07</sub>	В сростании с Сср и Nmt, окаймленные Ас-II, в Q
<b>Акантит (Ас-II)</b>							
—	89.23	9.09	—	—	98.32	Ag <sub>1.97</sub> S	Кайма по Ga
—	86.62	13.07	—	—	99.69	Ag <sub>1.97</sub> S	В сростании с Ру + Ас-I
—	85.06	11.79	1.48	—	98.33	Ag <sub>2.04</sub> S <sub>0.95</sub> Se <sub>0.05</sub>	В Q
—	84.09	12.86	2.92	—	99.87	Ag <sub>1.78</sub> S <sub>0.92</sub> Se <sub>0.08</sub>	В сростании с Сср
—	85.34	13.00	3.28	—	101.62	Ag <sub>1.77</sub> S <sub>0.91</sub> Se <sub>0.09</sub>	»
<b>Кервеллеит (Ссрv)</b>							
—	61.09	6.40	0.79	31.15	99.43	Ag <sub>3.33</sub> S <sub>1.17</sub> Se <sub>0.06</sub> Te <sub>1.44</sub>	В Ру
<b>Югенбогардтит (Uyt)</b>							
33.31	53.28	11.94	—	—	98.53	Ag <sub>2.86</sub> Au <sub>0.98</sub> S <sub>2.16</sub>	Кайма по Au <sub>510-606</sub>
40.00	45.58	12.02	—	—	97.60	Ag <sub>2.53</sub> Au <sub>1.22</sub> S <sub>2.25</sub>	Кайма по Au <sub>520-540</sub>
34.17	53.66	9.87	3.62	—	101.32	Ag <sub>2.91</sub> Au <sub>1.02</sub> S <sub>1.80</sub> Se <sub>0.27</sub>	»
38.14	49.51	10.87	1.85	—	100.37	Ag <sub>2.71</sub> Au <sub>1.14</sub> S <sub>2.0</sub> Se <sub>0.14</sub>	»
<b>Петровскит (Pet)</b>							
44.09	34.07	10.99	—	—	89.15	Ag <sub>1.07</sub> Au <sub>0.76</sub> S <sub>1.47</sub>	Каймы и прожилки по Au <sub>590-606</sub>
46.55	39.32	11.11	—	—	96.97	Ag <sub>1.15</sub> Au <sub>0.75</sub> S <sub>1.10</sub>	»

содержащая минерализация. Установлено, что науманнит формируется раньше Se-акантита, а замещение халькопирита ковеллином происходит на последней стадии минералообразования. Развитие акантита, югенбогардтита и петровскита по электрному свидетельствуют о высоком потенциале серы в процессе формирования благороднометалльной минерализации.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РУДООБРАЗОВАНИЯ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МОДЕЛИРОВАНИЯ)

Наличие в составе руд Fe-сфалерита, Se-акантита, S-науманнита, кервеллеита, самородного золота разной пробыности, Au-Ag сульфидов, а также других минералов позволило провести оценку ряда физико-химических параметров рудообразования —  $T$ ,  $f_{S_2}$ ,  $f_{Se_2}$  и  $f_{Te_2}$ . Ранее на примере месторождения Роговик (северо-восток России) были показаны возможности использования составов Se-акантита и S-науманнита как для оценки температуры, так и фугитивности S и Se [Журавкова и др., 2015]. Оценка фугитивности серы ( $f_{S_2}$ ) и температур минералообразования выполнена с использованием электрум-сфалеритового геотермометра. Этот геотермометр широко используется разными авторами [Scott, Barnes, 1971; Barton, Skinner, 1979; Молошаг, 2009; Любимцева и др., 2018] и основан на данных по железистости сфалерита ( $X_{FeS}$ ) и количеству Ag ( $X_{Ag} = Ag/(Ag + Au)$ ) в сосуществующем с ним самородном золоте. Для вычисления температуры и значений фугитивности S были использованы соответствующие уравнения, представленные в работах [Scott, Barnes, 1971; Barton, Skinner, 1979].

В настоящей работе были исследованы однородные зерна самородного золота в парагенезисе со сфалеритом. Состав самородного золота из данного парагенезиса близок к  $X_{Ag} = 0.34$ , железистость



сфалерита (с низкими содержаниями Cd) составляет  $X_{\text{FeS}} = 0.02$ . Расчеты показали, что для формирования такого парагенезиса с указанными составами самородного золота и сфалерита необходимы температуры 350—360 °C и fugitivности серы  $\lg f_{\text{S}_2} = -6.75 \dots -6.98$ . Рассчитанные по разным уравнениям эти характеристики имеют близкие значения.

Кроме того, нами на базе исследования состава руд месторождения были проведены термодинамические расчеты и построены диаграммы  $\lg f_{\text{S}_2} - \lg(f_{\text{Se}_2}, f_{\text{Te}_2}, f_{\text{O}_2})$  в интервале температур 100—350 °C для минеральных равновесий с участием электрома состава  $\text{Ag}_{0.75}\text{Au}_{0.25}$  (380 ‰) и  $\text{Ag}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$  (650 ‰), а также сульфидов, селенидов и теллуридов Ag, Au, Cu, Fe и Pb (рис. 5, а, б). Предельные значения fugi-

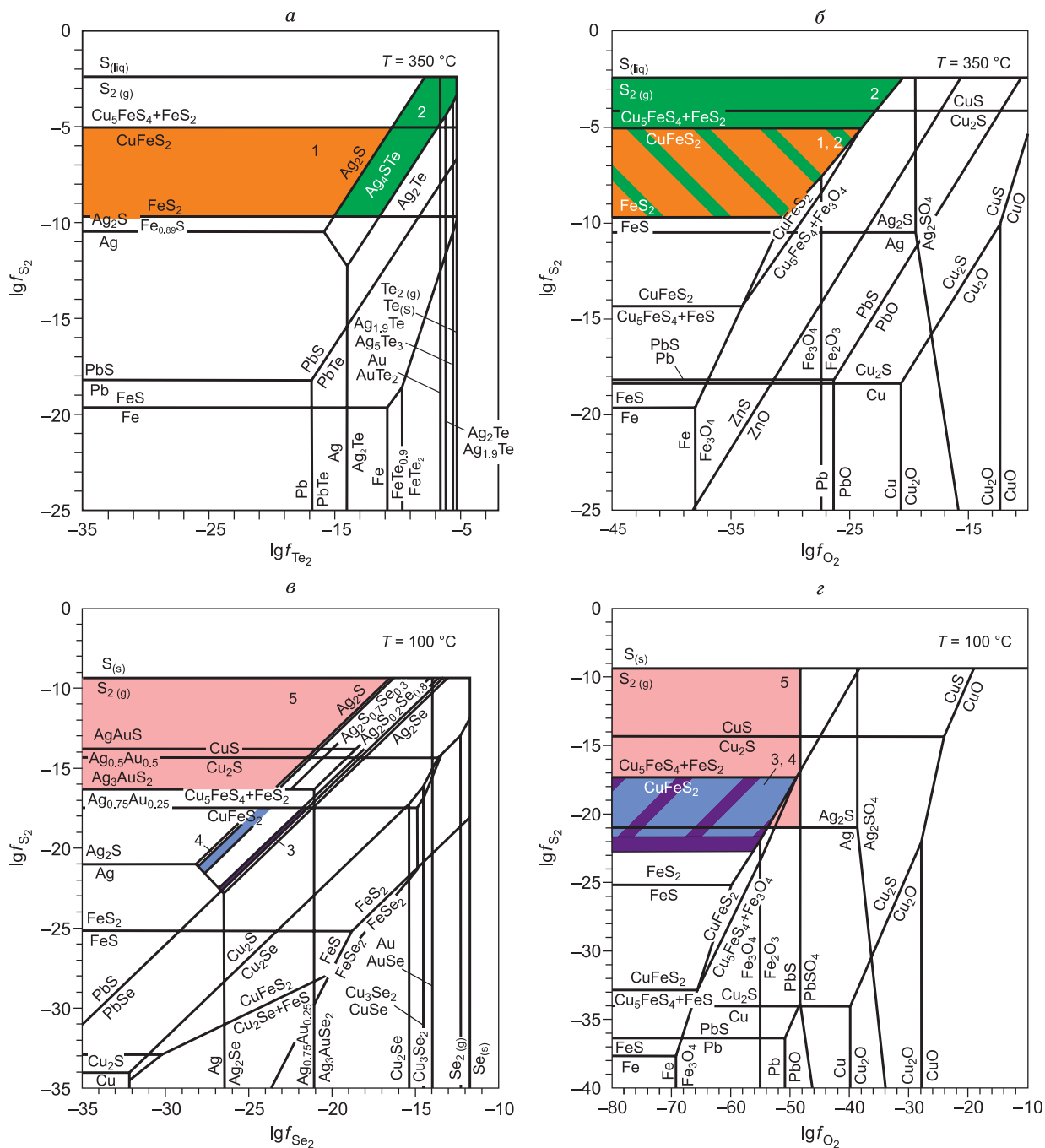


Рис. 5. Диаграммы  $\lg f_{\text{S}_2} - \lg f_{\text{Te}_2}$  и  $\lg f_{\text{S}_2} - \lg f_{\text{O}_2}$  при 350 °C (а, б) и  $\lg f_{\text{S}_2} - \lg f_{\text{Se}_2}$  и  $\lg f_{\text{S}_2} - \lg f_{\text{O}_2}$  при 100 °C (в, з) и поля устойчивости минералов и их ассоциаций:

поле 1 — электрум + пирит + сфалерит + халькопирит; 2 — кервеллит + галенит + пирит; 3 — сульфоселенид серебра науманитового ряда ( $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ ) + сфалерит + пирит; 4 — сульфоселениды серебра акантитового ряда ( $\text{Ag}_2\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1} - \text{Ag}_2\text{S}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ ) + галенит + пирит + халькопирит; 5 — Au-Ag и Cu-сульфиды.

тивности S, Se и Te были определены по линиям устойчивости минералов основных продуктивных ассоциаций.

Присутствие электрума в ассоциации с пиритом, сфалеритом и халькопиритом позволяет оценить значения  $\lg f_{S_2}$ . При 350 °С эти минералы устойчивы при  $\lg f_{S_2} = -10 \dots -5$  и  $\lg f_{O_2} < -24$  (см. рис. 5, а, б). Полученные значения фугитивности серы коррелируют с оценочными данными, рассчитанными с использованием электрум-сфалеритового геотермометра.

Кервеллеит ( $Ag_4S_2Te$ ) совместно с галенитом находится в виде включений в пирите. Поле устойчивости сульфотеллурида Ag при 350 °С ограничено интервалом  $\lg f_{Te_2} = -15 \dots -5$ , а при 100 °С —  $\lg f_{Te_2} = -27 \dots -14$  (см. рис. 5, а). Линия устойчивости пирит-пирротин ( $FeS_2/FeS$ ) при 350 °С задает минимальные значения  $\lg f_{S_2} > -10$  и максимальные значения  $\lg f_{O_2} < -20$ , а при 100 °С —  $\lg f_{S_2} = -25$  и  $\lg f_{O_2} < -39$  (см. рис. 5, а, б).

Фазы твердого раствора науманнитового ряда ( $Ag_{2.18}S_{0.19}Se_{0.81}$ ) находятся в тесном сростании с пиритом и халькопиритом. Формирование данной ассоциации при 100 °С ограничено линиями устойчивости халькопирита ( $\lg f_{S_2} < -17.5$ ,  $\lg f_{O_2} < -49$ ) и твердого раствора науманнитового ряда указанного состава ( $\lg f_{S_2} > -23$ ,  $\lg f_{Se_2} = -27 \dots -21.5$ ,  $\lg f_{Te_2} < -25$ ) (см. рис. 5, в, з). Наличие Se-акантита-I ( $Ag_{1.65}S_{0.96}Se_{0.04}$  —  $Ag_{2.06}S_{0.72}Se_{0.28}$ ) совместно с галенитом, пиритом, халькопиритом в изучаемых рудах позволяет выделить область их устойчивости. Исходя из составов минеральной ассоциации, предельные значения фугитивности S соответствуют линиям устойчивости Se-акантита и халькопирита ( $\lg f_{S_2} = -22 \dots -17.5$ ), а фугитивности Se ограничиваются только линиями устойчивости Se-акантита ( $\lg f_{Se_2} = -28 \dots -23.5$ ) (см. рис. 5, в, з).

Наиболее поздними являются каймы акантита-II и Au-Ag сульфидов по электруму. При 100 °С нижней границе появления ютенбогаардтита при сульфидизации электрума ( $Ag_{0.75}Au_{0.25}$ ) соответствуют значения  $\lg f_{S_2} \geq -16$ . Присутствие акантита-II ( $Ag_2S$  —  $Ag_{1.77}S_{0.91}Se_{0.09}$ ) в ассоциации с Au-Ag и Cu сульфидами позволяет оценить максимальные значения  $\lg f_{Se_2} (< -16.5)$  и  $\lg f_{O_2} < -48$  (см. рис. 5, в, з), при которых образуется данная минеральная ассоциация.

Околожилные изменения рудовмещающих пород участка Горный представлены процессами метасоматического замещения пород: дорудной пропилитизацией и синрудной серицитизацией. Согласно данным [Жариков, Русинов, 1998], в соответствии с типом метасоматических изменений рудовмещающих пород, pH рудоносных растворов варьирует в интервале значений от 2 до 5.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Халькогениды Au и Ag часто встречаются в рудах месторождений эпитеpмальной формации [Warmada et al., 2003; Плотинская и др., 2009; Савва и др., 2012; Palyanova et al., 2014b]. Их происхождение связано с повышенной фугитивностью S, Se и (или) Te. В отличие от рассмотренного нами месторождения Валунистое, на месторождении Березняковское (Урал, Россия) в рудах широко распространены теллуриды Au и Ag (силванит, креннерит, калаверит, петцит, гессит и штюцит) в ассоциации с блеклыми рудами [Плотинская и др., 2009], а самородное золото встречается довольно редко и в более поздних ассоциациях. Теллуридная ассоциация на этом объекте формировалась в диапазоне температур 220—185 °С и давлений 0.4—0.2 кбар при ведущей роли Te в рудообразующем процессе. Находки сульфотеллурида Ag (кервеллеита) и отсутствие теллуридов Au и Ag в исследуемых рудах месторождения Валунистое свидетельствуют, что в процессе рудоотложения фугитивности Te имели более низкие значения  $f_{Te_2}$  по сравнению с месторождением Березняковское.

Au-Ag сульфиды (акантит, ютенбогаардтит, петровскит) и селениды (науманнит, фишессерит) наряду с самородным золотом широко представлены в одном из крупнейших золото-серебряных месторождений Чукотки Купол [Савва и др., 2012]. Наличие сростаний Au-Ag сульфидов и селенидов, указывающих на одновременное их образование, а также повышенная селенистость рудных минералов (в ютенбогаардтите установлены примеси (мас. %) Se до 5.6, акантите — до 14.5, пираргирите — от 2.3 до 3.1, полибазите — до 4.4) свидетельствует о высоких фугитивностях не только S, но и Se в процессах рудоотложения. Руды участка Горный имеют сходные характеристики с Au-Ag минерализацией Купола, но отличаются отсутствием сложных Au-Ag селенидов. На месторождении Купол Au-Ag сульфиды и селениды ассоциируют с самородной серой и ярозитом, что свидетельствует о весьма окисленных обстановках минералообразования и участии более кислых растворов по сравнению с исследуемыми рудами участка Горный.

Еще одним аналогом месторождения Валунистое является эпитеpмальное месторождение Понгор (Индонезия) [Warmada et al., 2003], для которого также характерны сходные условия рудообразования и парагенезисы самородного золота с Au-Ag сульфидами, селенидами и сульфосолями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные нами исследования показывают, что образование Au-Ag халькогенидов в рудах исследуемого месторождения происходило на поздних стадиях рудообразующего процесса из слабокислых растворов на фоне снижения температуры от 350 до 100 °С, уменьшения фугитивностей серы ( $\lg f_{S_2}$  от -2 до -23), теллура ( $\lg f_{Te_2}$  от -5 до -27) и селена ( $\lg f_{Se_2}$  от -16.5 до -28), а также изменения окислительно-восстановительной обстановки минералообразования ( $\lg f_{O_2}$  от < -23 до  $\lg f_{O_2}$  < -48).

Особенностью руд изученного фланга месторождения Валунистое является то, что халькогениды Au и Ag (ютенбогаардит, петровскиит, акантит, науманнит, кервеллеит) и минералы пирсеит-полибазитового ряда присутствуют в тех же количествах, что и самородное золото. Их нахождение в виде микровключений в пирите затрудняет использование традиционных схем для обогащения и извлечения благородных металлов. Полученные данные по особенностям составов минералов Au и Ag и их взаимоотношениям с другими минералами имеют большое значение в разработке рациональных схем извлечения Au и Ag из «упорных» руд.

Авторы благодарны В.В. Лебедеву, А.С. Васькову и В.П. Бондаренко за предоставленные материалы, к.г.-м.н. Н.С. Карманову (ИГМ СО РАН) за микрорентгеноспектральное определение составов минералов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН и комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН II.1. № 303 ИМП СО РАН № 64 (0350-2018-0001).

## ЛИТЕРАТУРА

**Волков А.В., Гончаров В.И., Сидоров А.А.** Месторождения золота и серебра Чукотки. М., ИГЕМ РАН, 2006, 221 с.

**Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.** Растворы, минералы, равновесия. М., Мир, 1968, 368 с.

**Ечмаева Е.А., Осадчий Е.Г.** Определение термодинамических свойств соединений в системах Ag—Au—Se и Ag—Au—Te ЭДС-методом // Геология рудных месторождений, 2009, т. 51 (3), с. 276—288.

**Жариков В.А., Русинов В.Л.** Метасоматизм и метасоматические породы. М., Научный мир, 1998, 492 с.

**Журавкова Т.В., Пальянова Г.А., Кравцова Р.Г.** Физико-химические условия образования сульфоселенидов серебра на месторождении Роговик (северо-восток России) // Геология рудных месторождений, 2015, т. 57 (4), с. 351—362.

**Константинов М.М.** Золоторудные месторождения России. М., Акварель, 2010, 349 с.

**Корочкин Е.Н.** Оценка перспективности Кончалано-Амгуэмской лицензионной площади на участках Горный и Огненный // X Международная конференция «Новые идеи в науках о Земле» (М., Российский государственный геолого-разведочный университет, 12—15 апреля, 2011 г.) Доклады, в 3 т. Т.1. М., Экстра-Принт, 2011, 208 с.

**Кравцова Р.Г., Таусон В.Л., Пальянова Г.А., Макшаков А.С., Павлова Л.А.** Самородное серебро золото-серебряного месторождения Роговик (северо-восток России) // Геология рудных месторождений, 2017, т. 59 (5), с. 385—400.

**Любимцева Н.Г., Бортников Н.С., Борисовский С.Е., Прокофьев В.Ю., Викентьева О.В.** Блеклая руда и сфалерит золоторудного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия). Ч. 2: Распределение железа и цинка, флюидные включения, условия образования // Геология рудных месторождений, 2018, т. 60 (3), с. 251—273.

**Макшаков А.С., Кравцова Р.Г., Горячев Н.А., Пальянова Г.А., Павлова Л.А.** Первая находка высокортутистого серебра в рудах золото-серебряного месторождения Роговик (северо-восток России) // ДАН, 2017, т. 476, № 3, с. 327—331.

**Молошаг В.П.** Использование состава минералов для оценки физико-химических условий образования колчеданных руд Урала // Литосфера, 2009, № 2, с. 28—40.

**Новоселов К.А., Котляров В.А., Белогуб Е.В.** Сульфоселенид серебра из руд Валунистого золото-серебряного месторождения (Чукотка) // Зап. РМО, 2009, № 6, с. 56—61.

**Пальянова Г.А.** Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2008, 220 с.

**Пальянова Г.А., Савва Н.Е.** Особенности генезиса сульфидов золота и серебра месторождения Юное (Магаданская область, Россия) // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (7), с. 759—777.

**Пальянова Г.А., Кох К.А., Сереткин Ю.В.** Образование сульфидов золота и серебра в системе Au—Ag—S // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (4), с. 568—576.

**Пальянова Г.А., Кравцова Р.Г., Журавкова Т.В.** Твердые растворы  $Ag_2(S, Se)$  в рудах золото-серебрянного месторождения Роговик (северо-восток России) // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (12), с. 2198—2211.

**Пальянова Г.А., Савва Н.Е., Журавкова Т.В., Колова Е.Е.** Минералы золота и серебра в пиритах малосульфидных руд месторождения Джульетта (Северо-Восток России) // Геология и геофизика, 2016, т. 57 (8), с. 1488—1510.

**Плотинская О.Ю., Грознова Е.О., Коваленкер В.А., Новоселов К.А., Зелтманн Р.** Минералогия и условия образования руд Березняковского рудного поля (Южный Урал, Россия) // Геология рудных месторождений, 2009, т. 51 (5), с. 414—443.

**Савва Н.Е., Пальянова Г.А.** Генезис сульфидов золота и серебра на месторождении Улахан (северо-восток России) // Геология и геофизика, 2007, т. 48 (10), с. 1028—1042.

**Савва Н.Е., Пальянова Г.А., Колова Е.Е.** Минералы золота и серебра в зоне вторичного сульфидного обогащения (рудопроявление Крутое, северо-восток России) // Вестн. СВНЦ ДВО РАН, 2010, №1, с. 33—45.

**Савва Н.Е., Пальянова Г.А., Бянкин М.А.** К проблеме генезиса сульфидов и селенидов золота и серебра на месторождении Купол (Чукотка, Россия) // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (5), с. 597—609.

**Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Липко С.В., Макшаков А.С., Арсентьев К.Ю.** Типохимизм поверхности самородного золота // ДАН, 2018, т. 480, № 2, с. 210—216.

**Читалин А.Ф., Агапитов Д.Д., Штенгелов А.Р., Усенко В.В., Фомичев Е.В., Гришин Е.М., Воскресенский К.И.** Сдвиговая тектоника и золотоносность Колымско-Чукотского региона // Конференция Майнекс Дальний Восток, 2016. (г. Магадан. 14—15 июля 2016), [https://minexforum.com/wp-content/uploads/2016/07/4.CHitalin-i-dr\\_Sdvigovaya-tektonika-i-zolotonosnost-Kolymsko-CHukotskogo-regiona\\_2016.pdf](https://minexforum.com/wp-content/uploads/2016/07/4.CHitalin-i-dr_Sdvigovaya-tektonika-i-zolotonosnost-Kolymsko-CHukotskogo-regiona_2016.pdf).

**Чудненко К.В.** Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск, Академ. Изд-во «Гео», 2010, 287 с.

**Barton P.B., Jr., Skinner B.J.** Sulfide mineral stabilities // Geochemistry of hydrothermal ore deposits, New York, John Wiley and Sons, 1979, p. 278—403.

**Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K.** Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals // Amer. J. Sci., 1978, v. 278A, p. 1—229.

**Pal'yanova G.A., Chudnenko K.V., Zhuravkova T.V.** Thermodynamic properties of solid solutions in the  $Ag_2S$ – $Ag_2Se$  system // Thermochim. Acta, 2014a, v. 575, p. 90—96.

**Palyanova G., Karmanov N., Savva N.** Sulfidation of native gold // Amer. Miner., 2014b, v. 99, № 5—6, p. 1095—1103.

**Savva N.E., Palyanova G.A., Kolova E.E.** Gold and silver minerals and conditions of their formation at the Dorozhnoye deposit (Magadan region, Russia) // Nat. Resour., 2014, v. 5, p. 478—495, doi: 10.4236/nr.2014.59044.

**Scott S.D., Barnes H.L.** Sphalerite geothermometry and geobarometry // Econ. Geol., 1971, v. 66, p. 653—669.

**Simon G., Essene E.J.** Phase relations among selenides, sulfides, tellurides and oxides: I. Thermodynamic properties and calculated equilibria // Econ. Geol., 1996, v. 91, p. 1183—1208.

**Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V., Schott J., Bannykh L.N.** Experimental determination of the stabilities of  $Au_2S_{(cr)}$  at 25 °C and  $Au(HS)_2^-$  at 25—250 °C // Geochim. Cosmochim. Acta, 2006, v. 70, p. 3689—3701.

**Voronin M.V., Osadchii E.G., Brichkina E.A.** Thermochemical properties of silver tellurides including empressite ( $AgTe$ ) and phase diagrams for  $Ag$ – $Te$  and  $Ag$ – $Te$ – $O$  // Phys. Chem. Miner., 2017, v. 44, p. 639—653.

**Warmada W., Lehmann B., Simandjuntak M.** Polymetallic sulfides and sulfosalts of the Pongkor epithermal gold-silver deposit, West Java, Indonesia // Canad. Miner., 2003, № 41, p. 185—200.

**Yokokawa H.** Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // J. Natl. Chem. Lab. Ind., 305, 1988, v. 83, p. 27—118.

**Zhuravkova T.V., Palyanova G.A., Chudnenko K.V., Kravtsova R.G., Prokopyev I.R., Makshakov A.S., Borisenko A.S.** Physicochemical models of formation of gold–silver ore mineralization at the Rogovik deposit (Northeastern Russia) // Ore Geol. Rev., 2017, v. 91, p. 1—20, <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.10.017>.