

СОСТАВ ПИРРОТИНА КАК ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ НА ЗОЛОТОРУДНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ СОВЕТСКОЕ (Енисейский кряж, Россия)

Г.А. Пальянова^{1,2}, А.М. Сазонов^{3,4}, Т.В. Журавкова^{1,2}, С.А. Сильянов^{3,4}

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

²Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

³Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, просп. Свободный, 79, Россия

⁴Томский государственный университет, 634050, Томск, просп. Ленина, 36, Россия

Исследованы составы и минеральные парагенезисы пирротина золото-кварцевого месторождения Советское (Енисейский кряж, Россия). По составу минерала ($\text{Fe}_{0.873\pm 0.02}\text{S}-\text{Fe}_{0.885\pm 0.02}\text{S}$) и его парагенезисам выполнена оценка изменчивости параметров (T , °C и фугитивность серы (f_{S_2})) при стадийной кристаллизации пирротинсодержащих ассоциаций. Для раннего пирротина, ассоциирующего с рутилом и кварцем в виде микровключений в арсенипирите, типичны составы $\text{Fe}_{0.873-0.875}\text{S}$, близкие к Fe_7S_8 (Apy + Po + Rut + Qz), для которых оценочный интервал параметров образования составляет 486—465 °C и $\lg f_{\text{S}_2}$ от -4.71 до -5.28. По составу включений микрокристаллов пирротина ($\text{Fe}_{0.873-0.881}\text{S}$), ассоциирующего с пиритом в золоте 950 ‰ (Au + Po + Py), рассчитанные значения соответствуют 489—410 °C и $\lg f_{\text{S}_2}$ от -4.63 до -6.98. Крупные зерна пирротина, содержащие микровключения реликтового арсенипирита, галенита, иногда в сростании с сидеритом (Po + Apy + Ga + Sid), а также пирротин в сростании с пиритом и сидеритом (Py + Po + Sid), характеризуются составом $\text{Fe}_{0.874-0.878}\text{S}$ и образуются при 479—443 °C и $\lg f_{\text{S}_2}$ от -4.9 до -5.9. Ксеноморфные микровключения пирротина, находящиеся вместе с галенитом и золотом (950 ‰) в кристаллах пирита (Py + Po + Ga + Au), характеризуются более высокими количествами железа $\text{Fe}_{0.878-0.885}\text{S}$ и, соответственно, более низкими температурами образования — 432—382 °C и $\lg f_{\text{S}_2}$ от -6.27 до -7.95. Температура образования кварца по термобарогеохимическим исследованиям включений в рудных жилах 100—630 °C.

Расчитаны диаграммы $\lg f_{\text{S}_2} - T$ в интервале температур 25—700 °C для систем Fe—S и Ag—Au—S с учетом полей устойчивости сульфидов железа — пирита FeS_2 , троилита FeS , пирротина Fe_7S_8 , фаз $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$, $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ и Fe_9S_{10} , металлического железа, самородной серы, а также ютенбогаардтита, петровскаита и фаз твердых растворов Fe_{1-x}S (для $0 < x < 0.125$), $\text{Ag}_{1-z}\text{Au}_z$ ($z = 0; 0.25; 0.5; 1$) и $\text{Ag}_{2-y}\text{Au}_y\text{S}$ ($y = 0; 0.5; 1; 2$). Результаты расчетов выявили, что в поле устойчивости пирротин-пиритовых ассоциаций руд месторождения Советское располагается в поле петровскаитовых и ютенбогаардтитовых твердых растворов и Au—Ag сплавов (>670 ‰, $\text{Ag}_{0.5}\text{Au}_{0.5} - \text{Au}$). Содержания золота и серебра в сульфидах железа месторождения Советское показывают, что отношения Au/Ag в пирротинах (0.002—2.4) и пиритах (0.004—13) ниже, чем в высокопробном золоте — 950—980 ‰ (19—50). Разница в величинах отношений Au/Ag в этих минералах и результаты термодинамических расчетов свидетельствуют о возможном присутствии Au—Ag сульфидов и Au—Ag сплавов более низкой пробности в пирротин-пиритовых рудах исследуемого месторождения. Отсутствие видимых золото-сульфидных минеральных форм в рудах позволяет предположить их тонкодисперсные, или невидимые микроскопически, формы. Составы пирротина в пиритсодержащих минеральных ассоциациях, а также Au/Ag в пиритах, пирротинах и видимом самородном золоте в сульфидных рудах других золоторудных и золото-серебряных месторождений могут быть использованы для оценки возможного присутствия наноразмерных твердых микровключений сульфидных и других форм золота и серебра.

Кварц-золоторудное месторождение Советское, состав пирротина, пирротин-(пирит)содержащие минеральные ассоциации, акантит, ютенбогаардтит, петровскаит, наноразмерные микровключения.

COMPOSITION OF PYRRHOTITE AS AN INDICATOR OF GOLD ORE FORMATION CONDITIONS AT THE SOVETSKOE DEPOSIT (Yenisei Ridge, Russia)

G.A. Pal'yanova, A.M. Sazonov, T.V. Zhuravkova, and S.A. Sil'yanov

We present results of investigation into the composition and parageneses of pyrrhotite at the Sovetskoe gold-quartz deposit (Yenisei Ridge, Russia) have been studied. The variability of parameters (temperature T and sulfur fugacity f_{S_2}) during the stage crystallization of pyrrhotite-containing assemblages has been assessed from the composition of this mineral ($\text{Fe}_{0.873\pm 0.02}\text{S}-\text{Fe}_{0.885\pm 0.02}\text{S}$) and its parageneses. The compositions $\text{Fe}_{0.873-0.875}\text{S}$ close to Fe_7S_8 (Apy + Po + Rut + Qz), for which the estimated formation parameters are $T = 486-465$ °C and

$\lg f_{S_2} = -4.71$ to -5.28 , are typical of early pyrrhotite in the form of microinclusions in arsenopyrite, associated with rutile and quartz. According to the composition of inclusions of pyrrhotite microcrystals ($Fe_{0.873-0.881}S$) associated with pyrite in native gold (950‰) (Au + Po + Py), the formation parameters are $T = 489-410$ °C and $\lg f_{S_2} = -4.63$ to -6.98 . Coarse pyrrhotite grains containing microinclusions of relict arsenopyrite and galena, sometimes, in aggregate with siderite (Po+Apy+Ga+Sid), and pyrrhotite in aggregate with pyrite and siderite (Py + Po + Sid) have composition $Fe_{0.874-0.878}S$ and form at $479-443$ °C and $\lg f_{S_2} = -4.9$ to -5.9 . The xenomorphic pyrrhotite microinclusions present together with galena and native gold (950‰) in pyrite crystals (Py + Po + Ga + Au) are characterized by higher contents of iron ($Fe_{0.878-0.885}S$) and, correspondingly, lower temperatures of formation, $432-382$ °C, and $\lg f_{S_2} = -6.27$ to -7.95 .

The $\lg f_{S_2}-T$ diagrams have been calculated for the systems Fe–S and Ag–Au–S in the temperature range $25-700$ °C with regard for the stability fields of iron sulfides (pyrite FeS_2 , troilite FeS , and pyrrhotite Fe_7S_8), phases $Fe_{11}S_{12}$, $Fe_{10}S_{11}$, and Fe_9S_{10} , metallic iron, native sulfur, uyttenbogaardtite, petrovskaitite, and solid-solution phases $Fe_{1-x}S$ ($0 < x < 0.125$), $Ag_{1-z}Au_z$ ($z = 0, 0.25, 0.5, \text{ and } 1$), and $Ag_{2-y}Au_yS$ ($y = 0, 0.5, 1, \text{ and } 2$). The calculation results have demonstrated that there is a field of petrovskaitite and uyttenbogaardtite solid solutions and Au–Ag alloys ($>670\%$, $Ag_{0.5}Au_{0.5}$ –Au) in the stability field of the pyrrhotite–pyrite parageneses of the Sovetskoe deposit. The gold and silver contents in iron sulfides of the Sovetskoe deposit show that the Au/Ag ratios in pyrrhotites (0.002–2.4) and pyrites (0.004–13) are lower than those in high-fineness (950–980‰) gold (19–50). The difference in the Au/Ag ratios in these minerals and the results of thermodynamic calculations show the possible presence of Au–Ag sulfides and Au–Ag alloys of lower fineness in the pyrrhotite–pyrite ores of the studied deposit. The absence of visible mineral forms of gold sulfides from the ores suggests that these sulfides are present in finely dispersed or invisible microscopic forms. The pyrrhotite compositions in pyrite-containing parageneses as well as Au/Ag in pyrites, pyrrhotites, and visible native gold in sulfide ores of other gold and gold–silver deposits can be used to assess the possible presence of nanosized solid microinclusions of sulfide and other gold and silver forms.

Sovetskoe quartz–gold deposit, pyrrhotite composition, pyrrhotite–(pyrite)-containing parageneses, acanthite, uyttenbogaardtite, petrovskaitite, nanosized microinclusions

ВВЕДЕНИЕ

Состав пирротина и его минеральных ассоциаций — важный источник информации о физико-химических условиях рудообразования. В современных моделях генезиса рудных месторождений привлекаются данные о физико-химических условиях рудообразования и пострудного преобразования, при этом используются такие характеристики, как температура, давление, фугитивности серы (f_{S_2}) и кислорода (f_{O_2}), pH и другие [Barton, Toulmin, 1964; Holland, 1965; Колонин и др., 1986; Колонин, Пальянова, 1991; Бортников и др., 1996; Simon, Essene, 1996; Pal'yanova, 2008; Молошаг, 2009; Rottier et al., 2016]. Фугитивность серы является фундаментальным параметром и важна при моделировании генезиса сульфидных руд [Sack, Ebel, 2006 и цитируемые ссылки]. Для получения данных о температуре образования минеральных ассоциаций и летучести серы используют минеральные геотермометры, основанные на парагенезисах, содержащих пирротин: пирит-пирротинный, пирит-пирротин-магнетитовый, электрум-пирит-пирротинный, пирротин-арсенопиритовый и другие.

Пирротин — важный минерал класса сульфидов. Он имеет магматическое (глубинные месторождения, приуроченные к основным и ультраосновным интрузивным породам), иногда метаморфическое, гидротермальное и диагенетическое происхождение [Lennie, Vaughan, 1996; Gordon, McDonald, 2015]. Пирротин нестехиометричен по составу и характеризуется дефицитом железа и избытком серы. Его состав соответствует формуле $Fe_{1-x}S$ ($0 \leq x \leq 0.125$) или FeS_y ($1 \leq y \leq 1.143$). Крайний член этого ряда твердых растворов (при $x = 0$ или $y = 1$) с формулой FeS известен как троилит (гексагональной сингонии). Другой крайний член, для которого используют разный формульный вид записи — $Fe_{0.875}S$ ($x = 0.125$), $FeS_{1.143}$ ($y = 1.143$) или Fe_7S_8 — клинопирротин [Годовиков, 1983; Lennie, Vaughan, 1996]. Среди низкотемпературных сульфидов железа известны грейгит Fe_3S_4 ($Fe_{0.75}S$ или $FeS_{1.333}$), смайтит $Fe_{11}S_{16}$ ($Fe_{0.6875}S$ или $FeS_{1.455}$), фазы состава Fe_2S_3 ($Fe_{0.667}S$ или $FeS_{1.5}$) $Fe_{11}S_{12}$ ($Fe_{0.877}S$ или $FeS_{1.140}$), $Fe_{10}S_{11}$ ($Fe_{0.9}S$ или $FeS_{1.111}$) и Fe_9S_{10} ($Fe_{0.917}S$ или $FeS_{1.091}$) [Waldner, Pelton, 2005].

Пирротин как фаза переменного состава используется в качестве индикатора фугитивности серы [Toulmin, Barton, 1964; Barton, Toulmin, 1964; Scott, 1976; Молошаг, 2009; Rottier et al., 2016]. Составы пирротинов обычно отражают условия равновесия при рудообразовании. Возможности использования состава пирротина для оценки температуры образования пирит-пирротинных природных ассоциаций были продемонстрированы в работе [Arnold, 1962]. В ней было показано, что давление меньше 2 кбар в период кристаллизации пирротина и небольшие количества примесей никеля, кобальта, меди и марганца в нем не влияют на состав пирротина. При этом одно из главных допущений использования этого

геотермометра состоит в том, что пирит и пирротин сосуществуют в равновесии, и состав пирротина не изменяется в последующее геологическое время. Р.Г. Арнольд [Arnold, 1967] исследовал составы природных пирротинов из 82 различных месторождений мира. В ассоциации с пиритом составы пирротинов были обеднены железом по сравнению с синтетическими пирротинами и охватывали интервал от 46.5 до 47.5 ат. % железа ($\text{Fe}_{0.869-0.905}\text{S}$), что ограничивало использование этого геотермометра в низкотемпературной области.

Известны псевдоморфозы пирротина по пириту [Скорняков, 1947; Сазонов и др., 1992; Craig, Vokes, 1993; Тюкова, Ворошин, 2007], по которым, по-видимому, можно обозначить метаморфическую границу, выше которой пирит распадается с образованием пирротина. Многие массивные сульфиды содержат значительные количества сосуществующих пирита и пирротина, которые интерпретируются как первичные фазы [Craig, Vokes, 1993].

В настоящей работе изучены пирротины месторождения Советское, которое относят к типу мало-сульфидных золото-кварцевых месторождений, заключенных в графитсодержащих черносланцевых толщах [Рудные..., 1978; Сазонов и др., 1991; Русинова и др., 1999; Томиленко, Гибшер, 2001; Сильянов и др., 2015].

Цель данной работы — исследовать составы пирротинов и ассоциирующих с ними минералов золоторудного месторождения Советское (Енисейский край), на основе полученных данных выполнить оценку изменчивости температуры и фугитивности серы (f_{S_2}), и определить условия устойчивости сульфидов железа с природными Au-Ag сплавами и Au-Ag сульфидами — акантитом, ютенбогаардитом или петровскаитом. Поскольку сульфиды золота и серебра трудно диагностируемы и чаще встречаются как микровключения в пирите и сульфидах цветных металлов, то при изучении руд их присутствие возможно предполагать физико-химическим моделированием сульфидных систем. Возможными показателями их присутствия могут быть составы пирротина и его минеральные ассоциации, а также соотношения микропримесей благородных металлов (Au/Ag) в сульфидах железа (пирите, пирротине) и самородном золоте.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования послужили вкрапленные сульфидные руды карьера Северо-Западный месторождения Советское (Красноярский край, Россия), содержащие пирротин, пирит, арсенопирит, самородное золото и другие минералы. Карьером вскрыты рудные зоны I—IV в приповерхностной области месторождения, где производится повторная отработка руд. Эта часть месторождения первоначально эксплуатировалась до 50-х годов прошлого столетия. В то время отработаны наиболее богатые участки рудных тел. В настоящее время разрабатываются руды, оконтуренные по кондициям текущего времени. Месторождение Советское расположено в северо-восточной части Енисейского края (рис. 1). Оно занимает крайнее северо-западное положение в субмеридионально вытянутом поясе золоторудных проявлений Восточного золотоносного пояса Енисейского края. За период вековой эксплуатации из руд месторождения добыто около 90 т металла, в дореволюционный — первые сотни килограммов. Согласно прогнозно-металлогеническим исследованиям в районе, запасы золота на месторождении не исчерпаны и предполагаются на глубоких горизонтах. В 80-х годах прошлого столетия геолого-разведочными скважинами производственного объединения «Енисейзолото» выявлена промышленная золотоносность в интервале 250—600 м, ниже отработываемой в то время кварцево-жильной зоны. Подземная отработка руд на месторождении прекращена в начале 1990-х годов, карьерная отработка продолжалась до 2016 г.

Рудные тела сложены кварцем (до 80 мас. %), реликтами вмещающих сланцев и сульфидами, количество которых не превышает 5 мас. %. Среди рудных минералов главные — пирит, пирротин (в основном моноклинный (магнитный), присутствует также гексагональный (немагнитный)) и арсенопирит, второстепенные — галенит, сфалерит, халькопирит и самородное золото, редкие — висмутин, самородное серебро и фрейбергит.

На рисунке 2 приведены фото образцов руд месторождения Советское, отобранных в Северо-Западном карьере с площадки размером $1 \times 3 \text{ м}^2$. На участке вскрыт фрагмент рудного тела, представленный жильным кварцем с гнездами сульфидов и видимым золотом. Образцы представляют собой агрегаты молочно-белого кварца с пиритом, пирротинном (см. рис. 2, б, в) и реликтами сланца (а). Видимое самородное золото приурочено к трещинам в кварце (см. рис. 2, а).

На месторождении выделяют два этапа рудоотложения. В ранний продуктивный этап последовательно формировались сложные по морфологии кварцево-жильные тела, группирующиеся в зоны, и гнездовые, прожилковые агрегатные образования пирита, пирротина и арсенопирита в кварцево-жильных образованиях, их зальбандах и вмещающих углеродсодержащих филлонитах. В минеральных ассоциациях первой продуктивной стадии широко распространены ильменит, рутил, сфен, циркон, монацит,

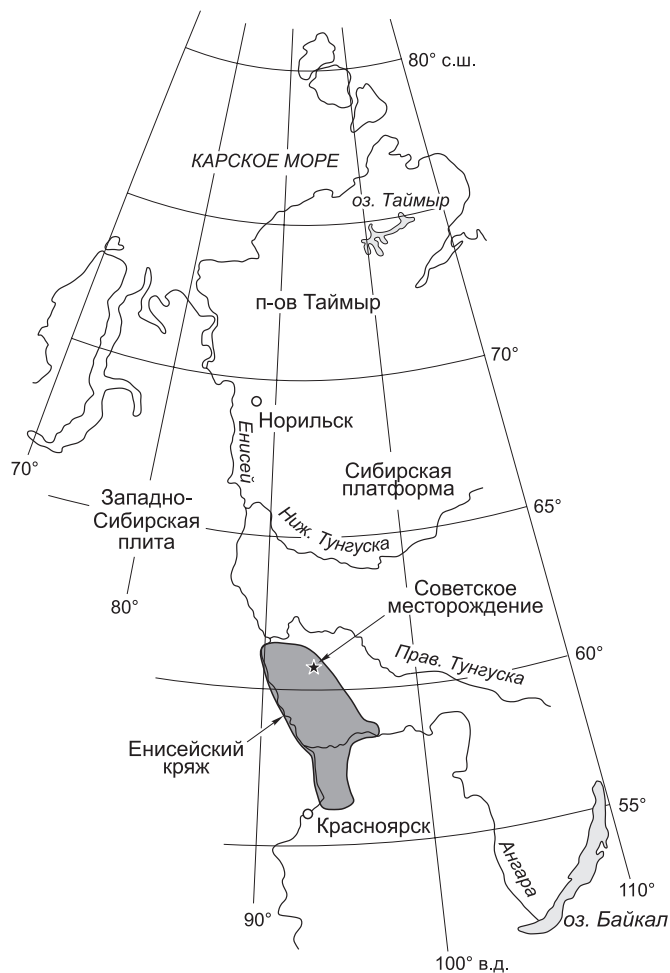
Рис. 1. Геолого-географическое положение месторождения Советское.

графит, апатит, турмалин, магнетит, хлорит, мусковит и альбит. Эти минералы являются реликтовой субстанцией вмещающих филлитов, подвергшейся ассимиляции и перекристаллизации в кварцево-жильной массе. Самородное золото этого этапа микроскопическое и содержится преимущественно в виде микроклучений в ранних сульфидах и нерудных минералах.

Поздний продуктивный этап проявился после длительного перерыва и дробления ранее отложившегося кварцево-сульфидного материала [Петровская, 1954]. Минеральные ассоциации позднего этапа (золото-сульфидно-полиметаллического) развиты в трещинах субмеридионального и северо-восточного направлений, представлены жилами и гнездами сидерита, анкерита, агрегатами пирита, пирротина, халькопирита, сфалерита, галенита и самородного золота, видимого макроскопически. В микроскопических обособлениях совместно с главными сульфидами встречаются висмутин, козалит, самородный висмут, сурьмяные и серебро-сурьмяные блеклые руды, самородное серебро, калаверит и другие теллуриды [Петровская, 1954]. Агрегаты минералов второго этапа распространены среди доминирующих по объему продуктов первого этапа рудообразования с образованием телескопированных руд минеральных ассоциаций первого и второго этапов рудообразования. В микроструктурах руд выявляется закономерное зональное распределение ранних и поздних минералов (рис. 3). Агрегаты ранних сульфидов отделяются от позднего пирита анкерит-сфалеритовой полоской. В ассоциации со сфалеритом встречается халькопирит. Ранний пирит корродируется пирротинном и нередко замещается до полных псевдоморфоз. Галенит образует обычно микроскопическую вкрапленность, не обнаруживая склонности к соседству с какими-либо минералами. Он равномерно распределяется в сфалерит-халькопиритовых агрегатах, карбонате и кварце. Золото, ассоциирующее с минералами сульфидно-полиметаллической стадии, отмечается в сростании с ними и в виде включений в них. Самородное золото, так же как и галенит, не обнаруживает тесной пространственной связи с сульфидами. Большая часть видимого самородного золота представлена мономинеральными агрегатами, выполняющими межзерновое пространство и трещины катаклаза в кварце.

Отобранные рудные образцы после макроскопического изучения были подвергнуты мягкому дроблению и выделению мономинеральных фракций пирита, пирротина и самородного золота. Дальнейшие микроминералогические исследования осуществлялись с использованием оптического микроскопа Olympus BX51. Для исследования образцов применяли сканирующую электронную микроскопию, микрорентгеноспектральный анализ и методы порошковой рентгенографии. Исследования химического состава пирротина, пирита, самородного золота и других минералов проводились с использованием сканирующих электронных микроскопов: MIRA 3 LMU (TESCAN Ltd.) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450+ (Аналитический центр ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, Новосибирск, аналитик Н.С. Карманов) и VEGA II LMU с интегрированной системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора OXFORD INCA ENERGY 350 (ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем», ТГУ, Томск, аналитик Е.В. Корбовяк).

При проведении исследований с помощью сканирующих электронных микроскопов время набора спектров составляло 15—20 или 70—100 с. Анализировались зерна размером 5 мкм и больше, чтобы избежать фоновых количеств элементов, присутствующих в окружающих фазах. В качестве эталонов на рудные элементы были использованы Ag, Au-Ag сплавы, Au, Cu, FeS₂ и PbS. Пределы обнаружения



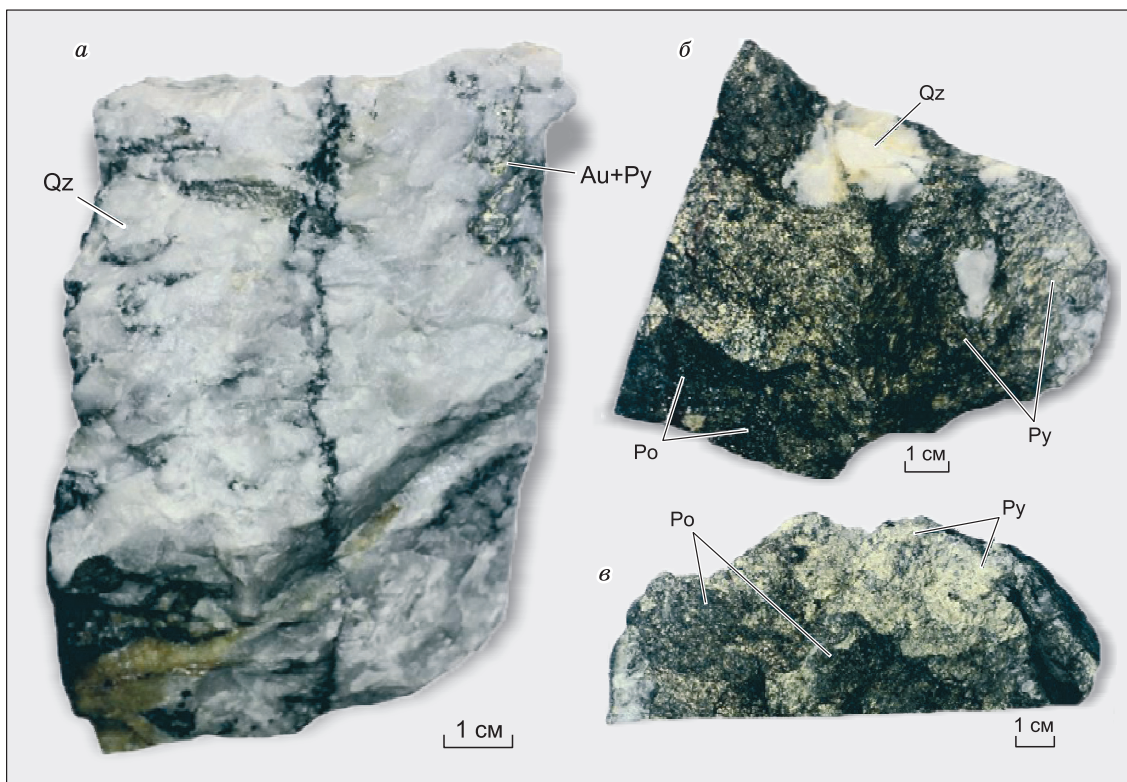


Рис. 2. Макрофотографии образцов руд:

a — обр. 2-1/28, молочно-белый кварц с реликтами сланца, пиритом и самородным золотом в трещинах; *б* — обр. 2-22 — брекчированный кварц со сливным пирит-пирротиновым агрегатом (с побежалостью) в цементе; *в* — обр. 2-20 — сливной пирит-пирротиновый агрегат с обломками кварца.

рудных элементов составляли десятые доли процента. Погрешность определения основных компонентов ($> 10\text{--}15$ мас. %) не превышала 1 отн. %, а компонентов с концентрациями $1\text{--}10$ мас. % — < 2 отн. %. В таблице 1 приведены крайние значения составов пирротинов каждой минеральной ассоциации, полученные по результатам микрорентгеноспектрального анализа каждого типичного зерна в 5—10 точках.

Содержания золота и серебра в сульфидах определены методом ICP-MS на приборе Agilent 7500сх, производства Agilent Technologies. Предварительно навеска проб сульфидов поступательным разложением переводилась в растворы азотной кислоты и царской водки, что позволяло удерживать в жидкой фазе и проанализировать золото, серебро и другие элементы. Качество полученных результатов оценивалось на основании стандартов горных пород и руд BCR-2, BHWO, CСЛ-1 и др. Анализы выполнены в ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем», ТГУ, г. Томск (аналитики Е.В. Рабцевич и Е.И. Никитина).

Содержание Au и Ag в монофракциях пирита и пирротина VI рудной зоны определяли с использованием атомно-абсорбционного анализа (аналитик В.Г. Цимбалист, ИГМ СО РАН).

Определение концентраций золота, серебра и других микропримесей в сульфидах

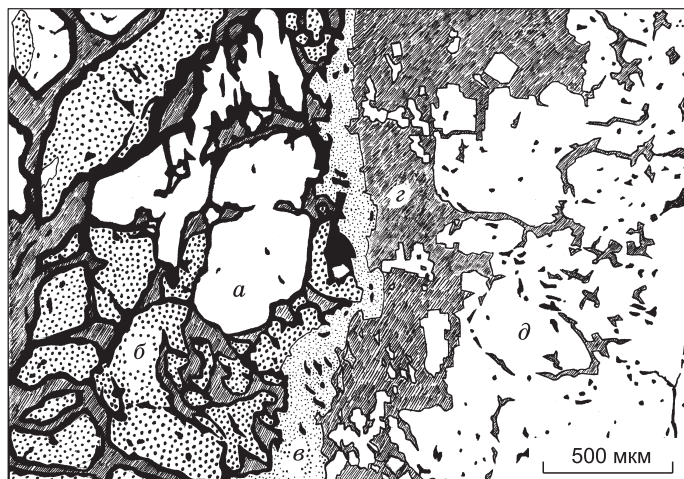


Рис. 3. Зональное распределение в рудах ранних и поздних сульфидов:

a — пирит-I, *б* — пирротин, *в* — сфалерит-халькопиритовый агрегат, *г* — анкерит, *д* — пирит-II. Зарисовка рудного агрегата под микроскопом выполнена А.С. Котельниковым.

Таблица 1. Состав пирротина и его минеральные ассоциации месторождения Советское, оценочные значения температуры кристаллизации и фугитивности серы

№ образца	S	Fe	Σ	S	Fe	Fe _{1-x} S	FeS _y	T, °C	lgf _{S₂} (1/2)**	Минеральная ассоциация	№ м.а.
	мас. %			ат. %							
Микровключения пирротина в самородном золоте, пирите и арсенопирите											
2-1/28	39.27	59.71	98.98	53.39	46.61	Fe _{0.873} S	FeS _{1.145}	485.9	-4.71/-4.71	Apy + Po + Rut + Qz (см. рис. 8, а)	1
2-1/28	39.02	59.5	98.52	53.32	46.67	Fe _{0.875} S	FeS _{1.142}	465.4	-5.21/-5.28	Включения пирротина, рутила и кварца в арсенопирите	
						Fe _{0.873-0.875} S	FeS _{1.145-1.142}	486—465	-4.71 ÷ -5.28	Apy + Po + Rut + Qz	1
2-1/28	39.77	60.69	100.46	53.3	46.7	Fe _{0.876} S	FeS _{1.141}	457.4	-5.42/-5.51	Au ₉₅₀ + Po (см. рис. 4)	2а
2-1/28	39.46	60.59	100.05	53.15	46.85	Fe _{0.881} S	FeS _{1.134}	410.1	-6.73/-6.98	Включения пирротина в самородном золоте	
2-1/28	39.68	60.33	100.01	53.4	46.6	Fe _{0.873} S	FeS _{1.146}	489.1	-4.64/-4.63	Au ₉₅₀ + Po + Py (см. рис. 5)	2б
2-1/28	39.44	60.08	99.52	53.35	46.65	Fe _{0.874} S	FeS _{1.144}	473.2	-5.02/-5.06	Включения пирротина и пирита в самородном золоте	
						Fe _{0.873-0.881} S	FeS _{1.146-1.134}	489—410	-4.63 ÷ -6.98	Au ₉₅₀ + Po + Py	2
2-1/28	39.46	60.42	99.88	53.22	46.78	Fe _{0.878} S	FeS _{1.138}	432.1	-6.09/-6.27	Py + Po + Ga + Au (см. рис. 6, 7)	5
2-1/28	39.11	60.28	99.39	53.06	46.94	Fe _{0.885} S	FeS _{1.130}	381.9	-7.60/-7.95	Включения пирротина, галенита и самородного золота в пирите	
						Fe _{0.878-0.885} S	FeS _{1.138-1.130}	432—382	-6.27 ÷ -7.95	Py + Po + Ga + Au	5
Крупные зерна пирротина в сростании с арсенопиритом, галенитом, пиритом и сидеритом											
2-22_4	38.75	58.99	97.74*	53.37	46.63	Fe _{0.874} S	FeS _{1.144}	479.0	-4.88/-4.90	Po + Apy + Ga + Sid (см. рис. 8, б)	3
2-22_3	38.70	59.18	97.88*	53.25	46.75	Fe _{0.878} S	FeS _{1.139}	442.8	-5.80/-5.94	Пирротин с включениями арсенопирита и галенита (в сростании с сидеритом)	
						Fe _{0.874-0.878} S	FeS _{1.144-1.139}	479—443	-4.88 ÷ -5.94	Po + Apy + Ga + Sid	3
2-20	38.89	59.3	98.19*	53.32	46.68	Fe _{0.875} S	FeS _{1.142}	464.8	-5.23/-5.30	Py + Po + Sid (см. рис. 8, в)	4
2-22-6	38.61	58.94	97.55*	53.30	46.70	Fe _{0.876} S	FeS _{1.141}	457.4	-5.42/-5.51	Пирротин в сростании с пиритом и сидеритом	
						Fe _{0.875-0.876} S	FeS _{1.142-1.141}	465—457	-5.23 ÷ -5.51	Py + Po + Sid	4

Примечание. № м.а. — номер минеральных ассоциаций с пирротинном разного состава и(или) пиритом (см. рис. 10, 11).

* Анализы выполнены в ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем», ТГУ, г. Томск (аналитик Е.В. Корбовяк), остальные — данные (ИГМ СО РАН, аналитик Н.С. Карманов).

**1 — по [Toulmin, Barton, 1964]; 2 — по [Osadchii, Chareev, 2006].

железа выполнено методом LA-ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре XSeries, оснащенный приставкой для лазерного пробоотбора NewWave UP-213, при частоте 15—20 Гц, диаметре пучка лазера 40—60 мкм и плотности энергии 7—10 Дж/см² (ИГЕМ РАН, г. Москва, аналитик В.Д. Абрамова). Вскрытие зерен пирита и пирротина осуществляли с помощью точечной и профильной (бороздой) абляции. Скорость сканирования по профилю составила 5 мкм/с. Длительность каждого измерения для точки 60 с. Чувствительность для большинства элементов 0.02—0.05 г/т. Для анализа сульфидов были использованы два стандарта: MASS1 (Геологическая служба США) — синтетический полиметаллический сульфид ZnCuFeS в виде прессованных гранул и стандарт ро-stc, содержащий по 20 г/т Au, Ag и ЭПГ в пирротинной матрице и изготовленный по методу [Ballhaus et al., 2006]. Расчет данных был произведен в приложении Iolite для программы IgorPro [Paton et al., 2011].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты микрорентгеноспектрального анализа. В исследованных фрагментах пирротинсодержащих руд опробованного участка выявлены различия во взаимоотношениях пирротина с сосед-

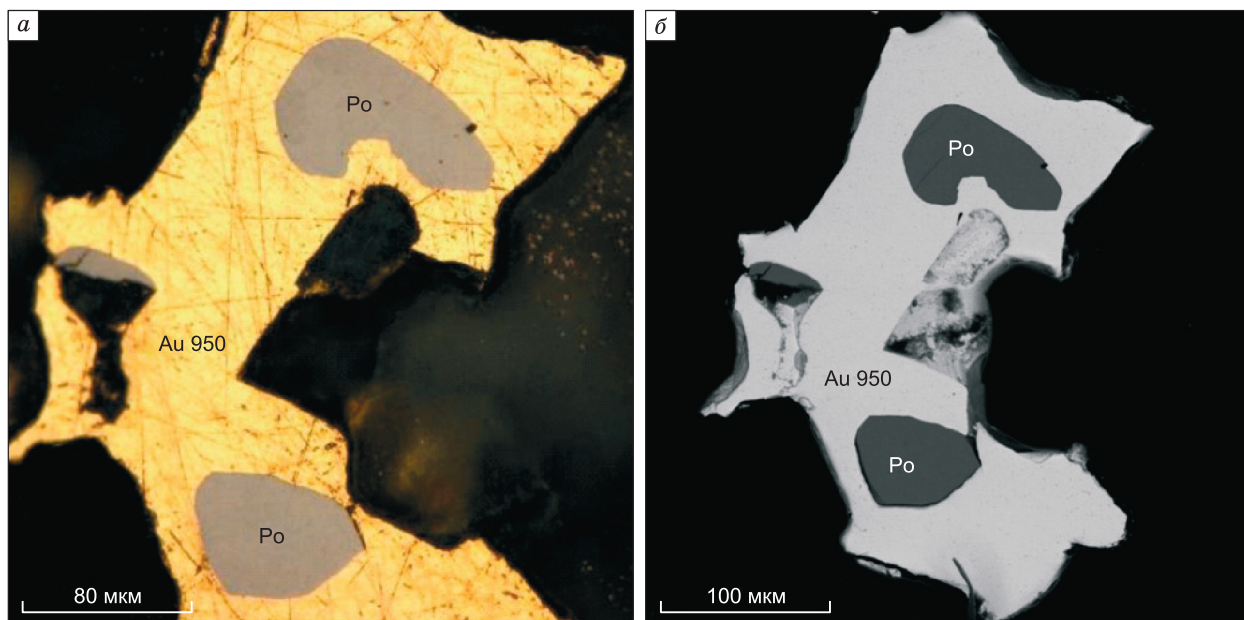


Рис. 4. Оптическое (а) и СЭМ (б) фото высокопробного золота (Au, пробность 950 %) с включениями гексагонального пирротина (Po, состав $Fe_{0.873-0.881}S$).

ствующими минералами и его химическом составе (рис. 4—8). Результаты микрорентгеноспектрального анализа составов пирротинов в ассоциации с разными минералами приведены в табл. 1. Составы пирротинов для удобства приведены в массовых и атомных процентах, а также в формульных единицах $Fe_{1-x}S$ (при расчете формульного состава на единицу серы) и FeS_y (при расчете формульного состава на единицу железа). В тексте далее используются ат. % и формульные единицы $Fe_{1-x}S$ для характеристики составов пирротинов из разных минеральных ассоциаций.

Пирротин часто встречается в виде микровключений в других минералах — пирите, арсенопирите и самородном золоте (см. рис. 4—7, 8, а). Более крупные скопления этого минерала находятся в сростании с пиритом, арсенопиритом и сидеритом (см. рис. 8, б, в).

Для раннего пирротина, присутствующего вместе с рутилом и кварцем в виде микровключений в арсенопирите (см. рис. 8, а), характерен узкий интервал вариаций концентраций железа 46.61—46.67 ат. % и серы 53.39—53.30 ат. % ($Fe_{0.873-0.875}S$) (см. табл. 1, минеральная ассоциация 1 — $Au + Po + Rut + Qz$). Их состав близок к крайнему составу пирротиновых твердых растворов — Fe_7S_8 ($x = 0.875$). Состав арсенопирита-матрицы характеризуется недостатком железа и преобладанием серы над мышьяком: $Fe_{0.971}As_{0.972}S_{1.028}$.

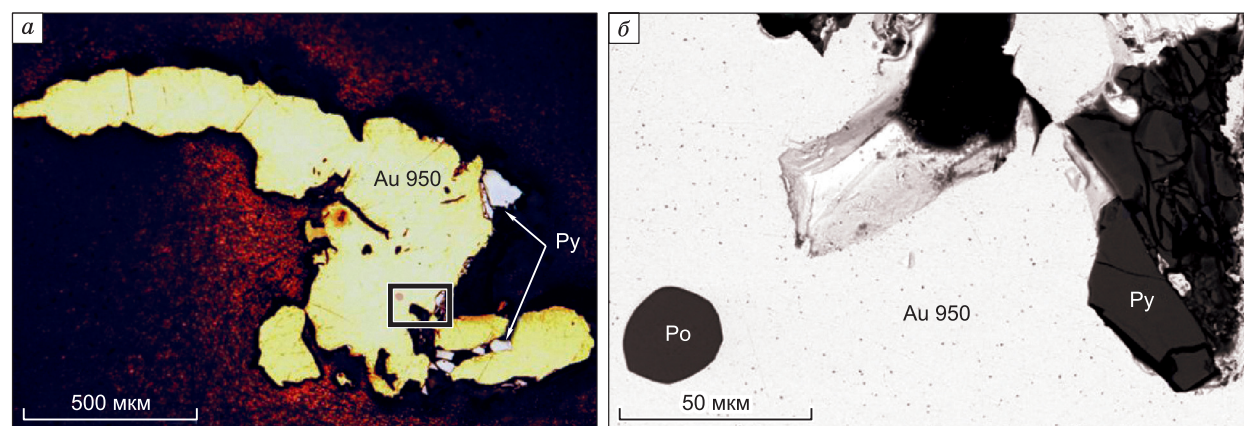


Рис. 5. Оптические фото:

а — высокопробное золото (Au, пробность 950 %) с включениями пирита (Py) и гексагонального пирротина (Po, $Fe_{0.873-0.874}S$);
 б — увеличенный фрагмент рис. а, отмеченный черным контуром.

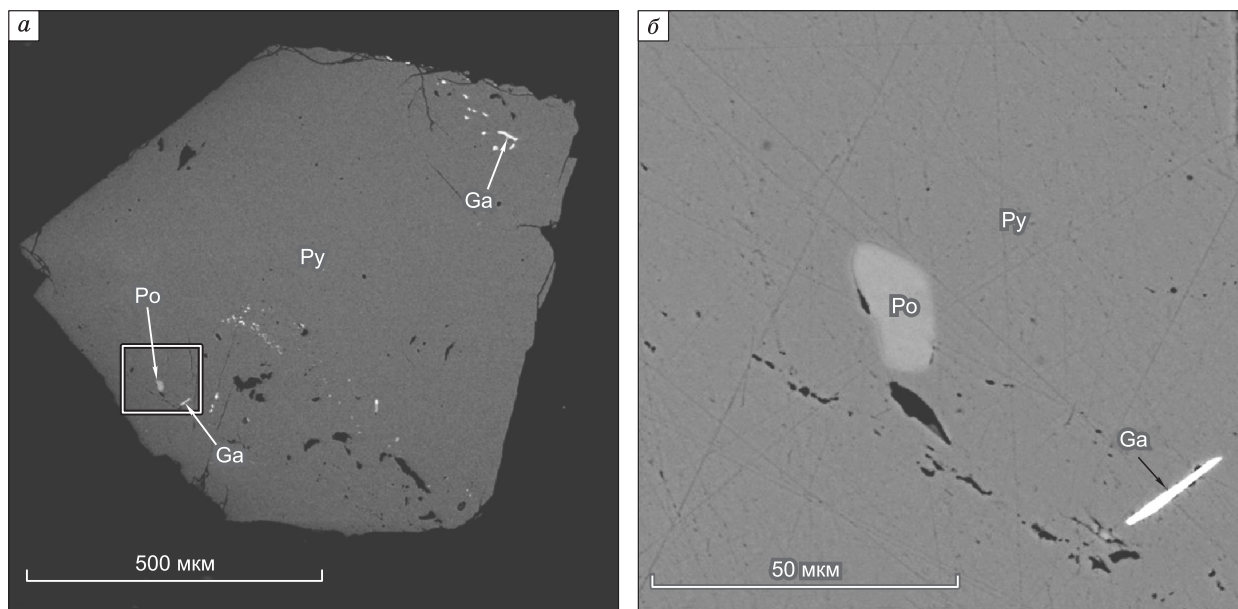


Рис. 6. СЭМ фото пирита (Py) с включениями пирротина (Po, $\text{Fe}_{0.878-0.885}\text{S}$) и галенита.

Микровключения (размером 20—70 мкм) гексагонального пирротина часто присутствуют в крупных зернах самородного золота (100—500 мкм) (см. рис. 4, 5). В самородном золоте наряду с пирротинном часто находится и пирит (см. рис. 5). Для пирротина в ассоциации с самородным золотом характерны вариации количеств железа от 46.6 до 46.85 ат.% и серы соответственно от 53.4 до 53.15 ат.% ($\text{Fe}_{0.873-0.881}\text{S}$) (см. табл. 1, минеральная ассоциация 2 — Au + Po + Py). Микрорентгеноспектральный анализ самородного золота в сростании с пирротинном и пиритом выявил присутствие примесей серебра около 5 мас. %, что соответствует высокой пробыности (950 ‰, $\text{Au}_{0.91}\text{Ag}_{0.09}$).

Крупные зерна пирротина, содержащие микровключения арсенипирита или галенита, или обоих минералов (см. рис. 8, б) в сростании с сидеритом, характеризуются содержанием железа от 46.63 до 46.75 ат. % и серы от 53.37 до 53.5 ат. % и формульным составом $\text{Fe}_{0.874-0.878}\text{S}$ (см. табл. 1, минеральная ассоциация 3 — Po + Apy + Ga + Sid). Для арсенипирита установлен состав, близкий к стехиометриче-

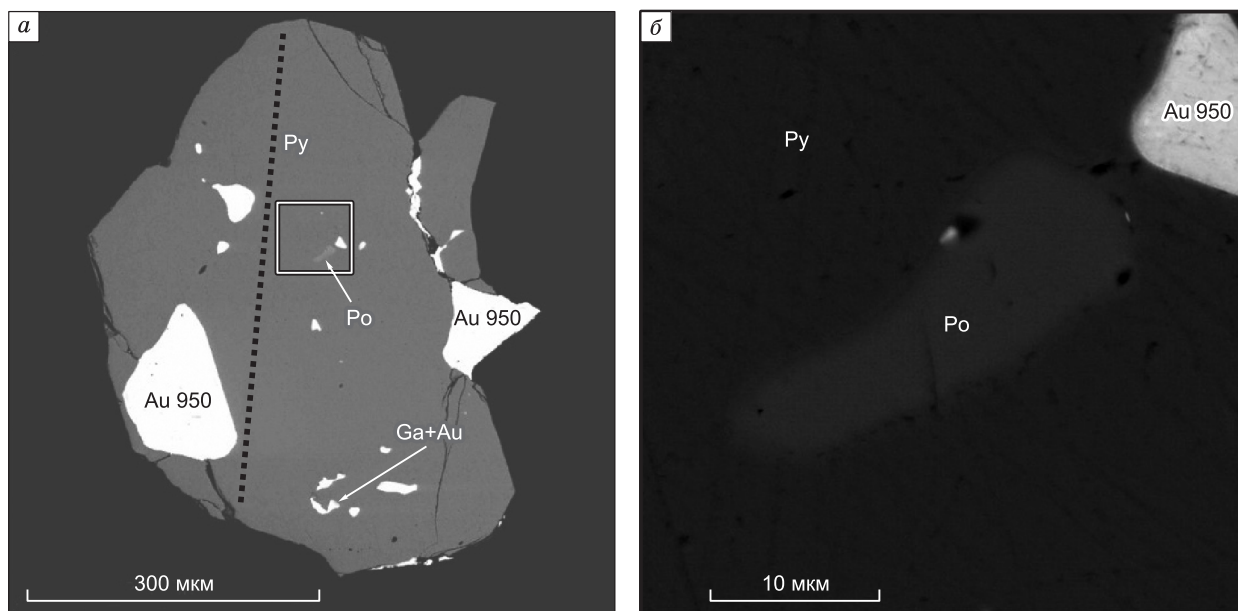


Рис. 7. СЭМ фото пирита (Py) с включениями пирротина (Po, $\text{Fe}_{0.878-0.885}\text{S}$), самородного золота (Au, пробыность 950 ‰) и галенита (Ga).

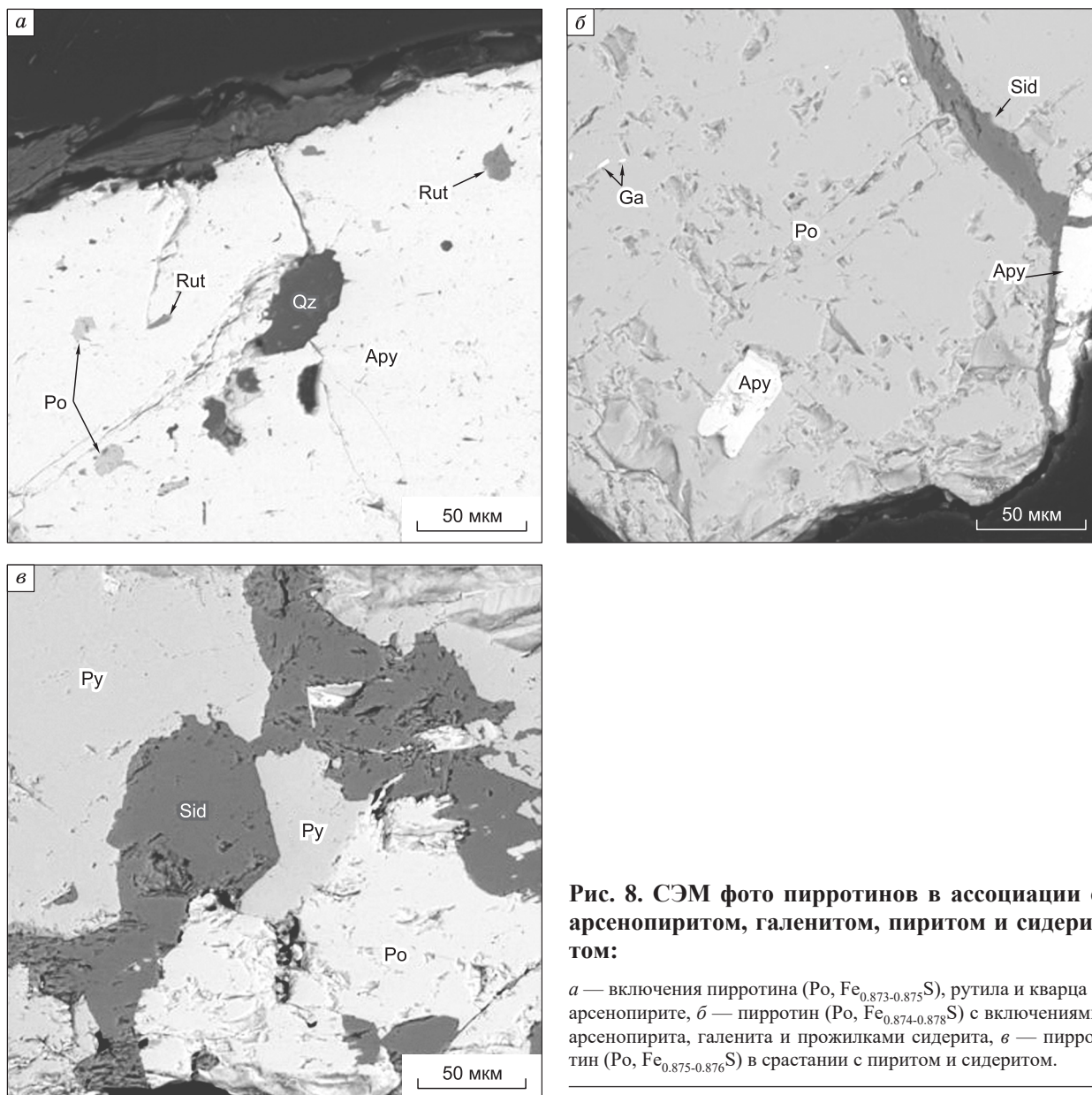


Рис. 8. СЭМ фото пирротинов в ассоциации с арсенопиритом, галенитом, пиритом и сидеритом:

а — включения пирротина ($\text{Po}, \text{Fe}_{0.873-0.875}\text{S}$), рутила и кварца в арсенопирите, *б* — пирротин ($\text{Po}, \text{Fe}_{0.874-0.878}\text{S}$) с включениями арсенопирита, галенита и прожилками сидерита, *в* — пирротин ($\text{Po}, \text{Fe}_{0.875-0.876}\text{S}$) в сростании с пиритом и сидеритом.

скому, с незначительным преобладанием серы над мышьяком и примесями кобальта, который не полностью компенсирует дефицит железа: $(\text{Fe}_{0.885}\text{Co}_{0.089})_{0.974}\text{As}_{0.993}\text{S}_{1.007}$.

Пирротин в сростании с пиритом и сидеритом (см. рис. 8, *в*) характеризуется стабильным составом — низкими концентрациями железа 46.68—46.70 ат.% и повышенными серы 53.32—53.30 ат.% ($\text{Fe}_{0.875-0.876}\text{S}$) (см. табл. 1, минеральная ассоциация 4 — $\text{Po} + \text{Py} + \text{Sid}$).

Ксеноморфные включения пирротина, галенита (см. рис. 6), а также золота (пробность 950 ‰) (см. рис. 7) часто встречаются в кристаллах пирита. Количество железа в таком пирротине охватывает интервал от 46.78 до 46.94 ат. %, содержание серы варьирует от 53.22 до 53.06 ат. % ($\text{Fe}_{0.878-0.885}\text{S}$) (см. табл. 1, минеральная ассоциация 5 — $\text{Py} + \text{Po} + \text{Ga} + \text{Au}$). Для галенита и пирита характерны стехиометрические составы.

Таким образом, вариации железа и серы в пирротине из руд изученного участка месторождения, охватывают интервал от 46.6 до 46.94 ат. % Fe и от 53.4 до 53.06 ат. % S ($\text{Fe}_{0.873-0.885}\text{S}$) и зависят от минерального состава ассоциации.

Результаты LA-ICP-MS анализа пирротина и пирита. Методами LA-ICP-MS и атомно-адсорбционным определены концентрации золота, серебра и других микропримесей в пирротинах и пиритах Северо-Западного карьера и VI рудной зоны месторождения Советское.

Содержание невидимого серебра в пирротинах минеральной ассоциации ($\text{Py} + \text{Po} + \text{Sid}$) достигает 0.06—0.41 г/т, золота — <0.02 г/т (в большинстве случаев ниже предела чувствительности) (табл. 2).

Таблица 2. Содержание Au, Ag и Au/Ag соотношения в пирите и пирротине Советского месторождения

№ п/п	№ лаб	Минерал	Au, г/т	Ag, г/т	Au/Ag
Атомно-абсорбционный анализ					
1	103-1	Po	0.049	0.77	0.064
2	104	»	0.025	0.46	0.054
3	106	»	0.014	0.72	0.019
4	376	»	2.460	1.03	2.388
5	427	»	0.002	1.26	0.002
6	464	»	0.003	1.43	0.002
7	467	»	0.022	0.04	0.550
8	597	»	0.003	1.80	0.002
9	665	»	0.077	0.28	0.275
10	720	»	0.004	0.53	0.008
11	3010	»	0.019	0.72	0.026
12	3030	»	0.019	1.06	0.018
13	3044	»	0.026	2.26	0.012
14	3045	»	0.013	2.00	0.007
15	117	Py	1.810	5.95	0.304
16	378	»	5.580	1.14	4.895
17	413	»	37.200	13.73	2.709
18	419	»	1.210	1.26	0.960
19	467	»	0.190	0.11	1.727
20	467	»	0.050	0.83	0.060
21	497	»	6.150	2.86	2.150
22	533	»	0.180	0.17	1.059
23	598	»	0.790	0.57	1.386
24	599	»	0.093	0.34	0.274
25	616	»	0.510	0.57	0.895
26	624	»	7.280	7.44	0.978
27	629	»	12.800	4.58	2.795
28	637	»	1.020	5.15	0.198
29	657	»	8.180	3.43	2.385
30	664	»	16.680	56.62	0.295
ICP-MS					
31	2-22	Po	0.402	3.76	0.107
32	2-20	»	6.102	4.88	1.250
33	1-1/3	Py	0.264	66.29	0.004
34	2-27	»	0.150	0.43	0.345
35	2-27(1)	»	1.870	0.14	13.023
36	2-22	»	1.471	0.51	2.857
37	2-20	»	0.224	2.81	0.080
LA-ICP-MS					
38	23	Po-5	0.020	0.06	0.333
39	23	»	н.п.	0.410	—
40	2-1-28	Pу-2	0.110	н.п.	—
41	2-1-28	»	0.4	»	—
42	ASP	Pу _{Au} -2	2.780	0.690	4.029
43	»	»	2.600	0.270	9.630
44	»	»	7.640	0.560	13.643
45	23	Pу-5	н.п.	0.130	—

Примечание. н.п. — ниже предела обнаружения.

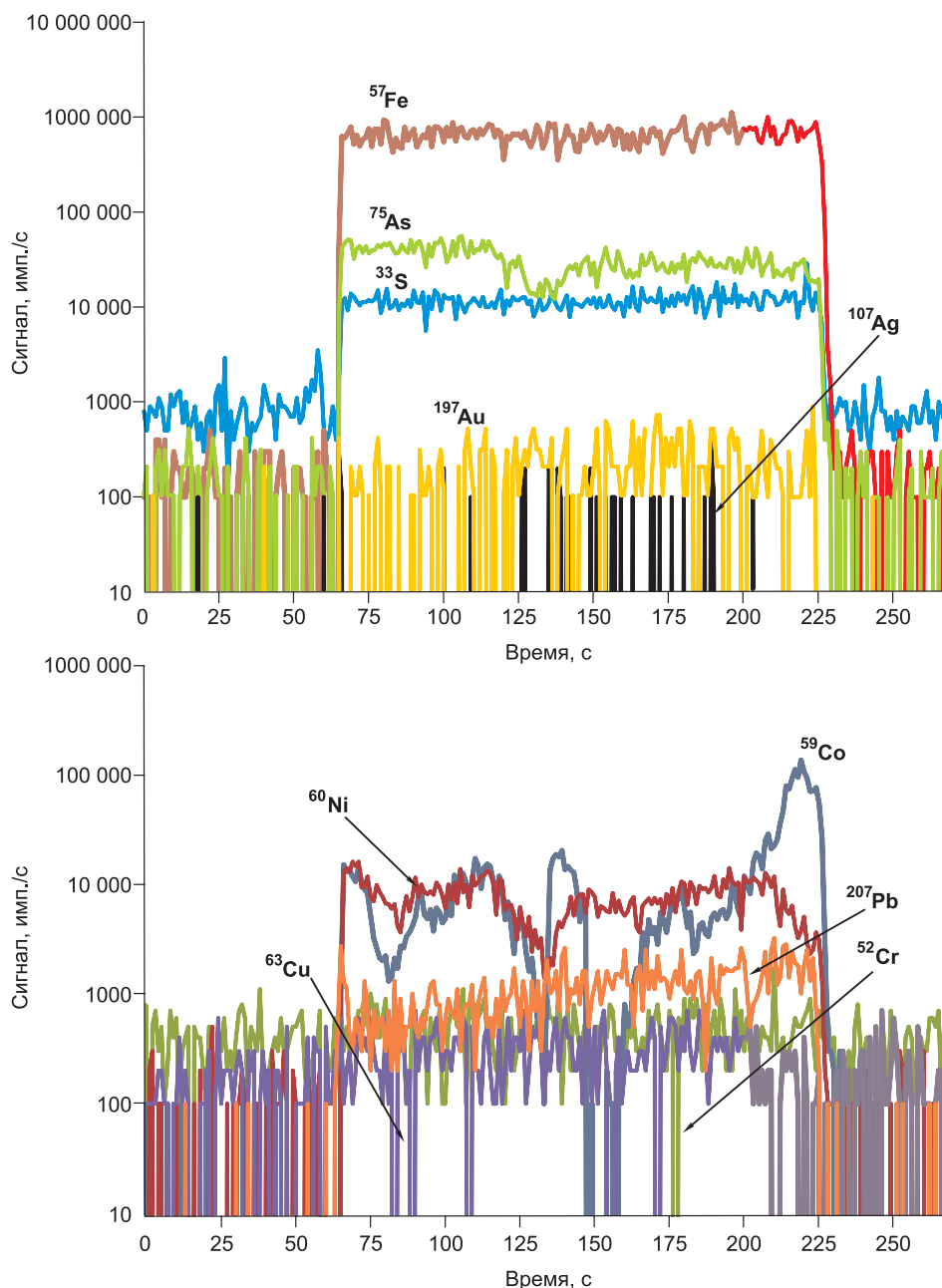


Рис. 9. Спектры содержания элементов в пирите 2-й минеральной ассоциации, полученные с помощью LA-ICP-MS.

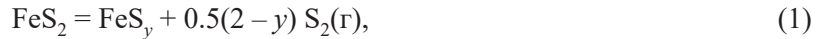
Расположение профиля зондирования представлено на рис. 7, а. Вертикальная ось — количество импульсов соответствующего элемента в секунду, горизонтальная ось — развертка времени.

В пирротине установлены также микропримеси (ppm) Cr (до 2760), Co (до 111), Ni (до 960), Cu (до 216), Zn (до 420), Pb (до 2.2) и As (до 71). Встречены зональные зерна пирротина, в которых содержание As по направлению от центра к краям возрастает от 26 до 50 г/т, однако корреляция с другими элементами не выявлена.

В пиритах минеральных ассоциаций (Py + Po + Ga + Au) и (Py + Po + Sid) установлен сходный набор элементов-микропримесей — Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Au и Ag (рис. 9). Концентрации других анализируемых элементов — Se, Cd, Sb, Te, Hg, ЭПГ — ниже предела чувствительности. Пириты минеральной ассоциации (Py + Po + Ga + Au) можно разделить на пириты с «невидимым» (Py-2) и видимым золотом (Py_{Au}-2). В пиритах Py-2 установлены микропримеси (ppm) Cr (до 6), Co (до 7.8), Ni (до 380), Cu (до 10.2), As (до 2175), Pb (до 3) и Bi (до 0.5). Содержание золота в них варьирует от 0.1 до 0.4,

серебра — ниже предела чувствительности. В пиритах Pu_{Au} -2 концентрации золота выше — 1.4—7.6 и серебра — 0.3—0.7, что соответствует Au/Ag соотношениям 4.0—13.6. Количества Cr, Co и Ni также выше, чем в пиритах с «невидимым» золотом, и достигают 40, 150 и 806 соответственно. В пиритах минеральной ассоциации (Py + Po + Sid) установлены Cr (до 1140), Co (до 137), Ni (до 1350), Cu (до 38), Zn (до 49), Pb (до 2.3), As (до 28.6), Ag (до 0.13), Au — ниже предела чувствительности.

Результаты оценки температур и фугитивности серы. Метод оценки температур и фугитивности серы. Согласно фазовой диаграмме Fe-S (рис. 10), в интервале температур 250—743 °C устойчива ассоциация пирита с пирротинном, образующаяся по реакции



при этом вариации y ограничены интервалом: $1 < y < 1.23$. Ниже приведено уравнение, связывающее состав пирротина (выраженный в формульных единицах как FeS_y) в равновесии с пирритом как функцию температуры, рассчитанное для этой реакции Дж.М. Ламбертом с соавторами [Lambert et al., 1998]:

$$y = 4.3739 \cdot 10^{-12} \cdot T^4 - 1.2034 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 1.2365 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 5.4779 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1.99, \quad (2)$$

где T — температура (К) от 523 до 1016 (или 250—743 °C), а y отражает избыточную молярную долю S по отношению к Fe (при этом $1 < y < 1.23$).

Для интервала от 523 до 820 К (или 250—547 °C), поскольку зависимость y от температуры линейная и определяется простым уравнением

$$y \text{ в } FeS_y = 1.45 \cdot 10^{-4} \cdot T(К) + 1.0354, \quad (3a)$$

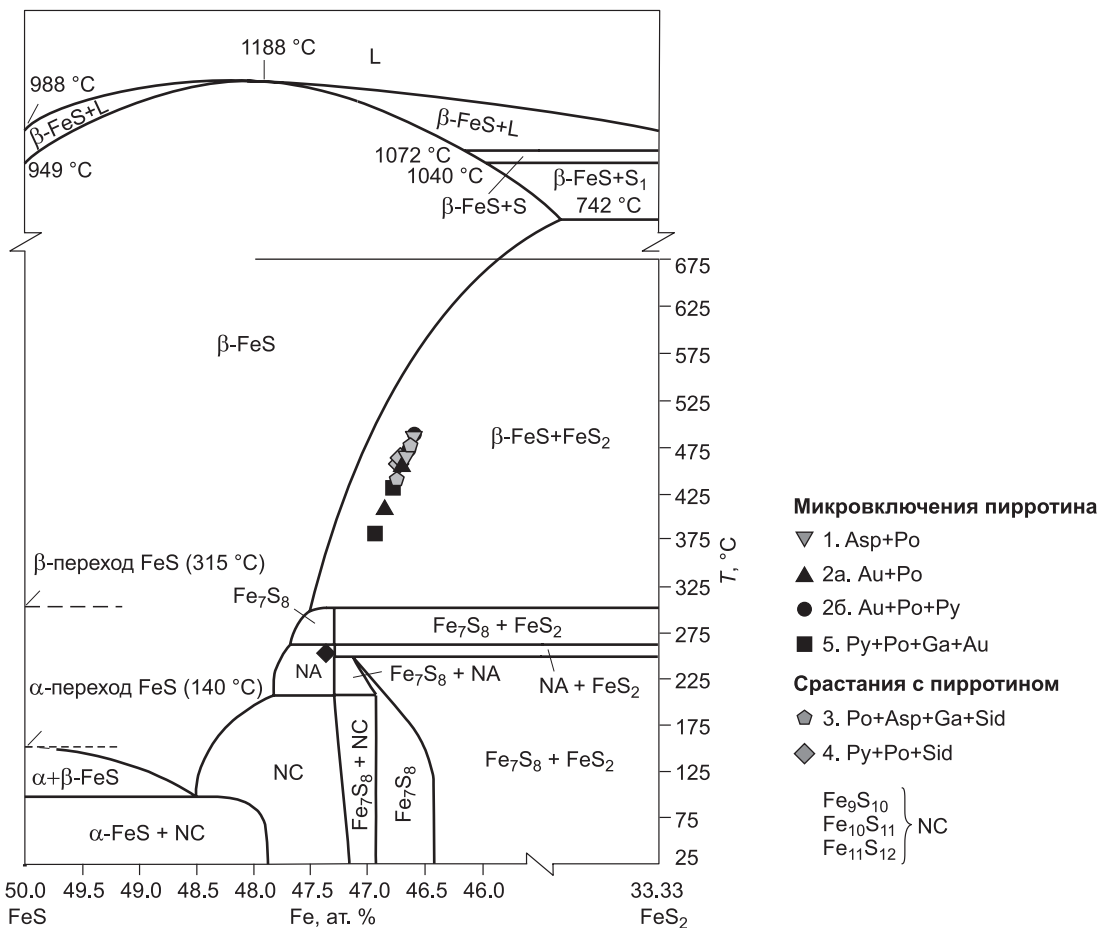


Рис. 10. Диаграмма зависимости фугитивности серы от температуры для системы FeS—FeS₂ [Wang, Salveson, 2005] и результаты оценки $lg f_{S_2}$ для разных минеральных ассоциаций с пирротинном разного состава (и структур) и(или) пирритом, типичных для месторождения Советское.

Ассоциации, в порядке их образования: 1—Asp + Po; 2, а, б — Au₉₀ + Po + Py; 3 — Po + Asp + Ga + Sid; 4 — Py + Po + Sid; 5 — Py + Po + Ga + Au.

то температура была рассчитана по выведенному из него уравнению:

$$T \text{ (K)} = (y - 1.0354)/0.000145 \quad (36)$$

либо оценивалась методом подбора.

Уравнения зависимости фугитивности серы от температуры для нестехиометричного пирротина опубликованы в нескольких работах [Toulmin, Barton, 1964; Osadchii, Chareev, 2006; Wang et al., 2006; Chareev et al., 2014]. Ванг с соавторами [Wang et al., 2006] рассчитали уравнение для расчета фугитивности серы и температуры для пирротинов состава Fe_{1-x}S ($0 < x < 0.125$), однако оно может быть использовано при оценке фугитивности серы для двухфазной системы пирротин $\text{Fe}_{1-x}\text{S} - \text{S}_2(\text{r})$.

В работе [Toulmin, Barton, 1964] приводится уравнение для пирит-пирротинового буфера:

$$\lg f_{\text{S}_2} = (70.03 - 85.83 \cdot N) \cdot (1000/T - 1) + 39.3 \cdot \sqrt{1 - 0.9981 \cdot N} - 11.91 \quad (325 \leq T, \text{ }^\circ\text{C} \leq 743), \quad (4)$$

где N — молярная доля S в пирротине FeS_N в системе $\text{FeS} - \text{S}_2$, где $N = 2/(1 + y)$.

Е.Г. Осадчий и Д.А. Чареев [Osadchii, Chareev, 2006] на основе термодинамических исследований равновесия пирротин—пирит методом твердотельной гальванической ячейки для описания зависимости фугитивности серы от температуры на линии равновесия $\gamma\text{-Po}$ (Fe_7S_8) + Py получили уравнение, уточняющее данные [Toulmin, Barton, 1964]:

$$\lg f_{\text{S}_2} = 15.64 - 15455/T + \exp(10.2 - 11280/T) \quad (601 < T/\text{K} < 1016) \quad (327 \leq T, \text{ }^\circ\text{C} \leq 743). \quad (5)$$

Уравнения (4) и (5) были использованы нами для оценки f_{S_2} в интервале температур 327—700 °C. В области более низких температур $\lg f_{\text{S}_2}$ можно оценить по уравнению из [Chareev, Osadchii, 2005]:

$$\lg f_{\text{S}_2} (\beta\text{-Po}, \alpha\text{-Po} + \text{Py}) = 39.76 - 29305/T \quad (298.15 \leq T/\text{K} \leq 565) \quad (25 \leq T^\circ\text{C} \leq 292). \quad (6)$$

На основе данных по температурам образования пирротина, полученных по уравнению (1) или (3а) [Lambert et al., 1998], далее рассчитывалась фугитивность серы ($\lg f_{\text{S}_2}$) по уравнениям (4)—(6). В работе [Shi, 1992] показано, что давление до 2 кбар практически не влияет на фугитивность серы.

Результаты оценки физико-химических параметров. В таблице 1 приведены интервалы температур и фугитивности серы для пирротинов разного состава, рассчитанные по уравнениям, представленным выше. Следует отметить, что фугитивности серы, полученные по уравнениям из [Toulmin, Barton, 1964; Osadchii, Chareev, 2006; Chareev et al., 2014], характеризуются близкими значениями (см. табл. 1). Данные по фугитивности серы по уравнениям из [Osadchii, Chareev, 2006; Chareev et al., 2014], уточняющие данные из [Toulmin, Barton, 1964] используются далее при сравнении $\lg f_{\text{S}_2}$ для разных минеральных ассоциаций.

Для пирротина состава $\text{Fe}_{0.873-0.875}\text{S}$, присутствующего вместе с рутилом и кварцем в виде микровключений в арсенопирите (минеральная ассоциация 1 — $\text{Apy} + \text{Po} + \text{Rut} + \text{Qz}$), оценочный интервал температур и фугитивности серы составляет 486—465 °C и $\lg f_{\text{S}_2}$ от -4.71 до -5.28 (см. табл. 1, рис. 10, 11). Для арсенопирита-матрицы температура и фугитивность серы, оцененные по геотермометру Кретчмара и Скотта [Kretschmar, Scott, 1976], изменяются от 460 до 300 °C и $\lg f_{\text{S}_2}$ от -5.0 до -14.6 соответственно.

Для пирротина, присутствующего в виде микрокристаллов гексагонального габитуса в высокопробном золоте (950 ‰) (минеральная ассоциация 2 — $\text{Au} + \text{Po} + \text{Py}$), с составом $\text{Fe}_{0.873-0.881}\text{S}$ получен интервал температур 489—410 °C и $\lg f_{\text{S}_2}$ от -4.63 до -6.98 (см. табл. 1, рис. 10, 11).

Крупные зерна пирротина (состав $\text{Fe}_{0.874-0.878}\text{S}$), содержащие микровключения арсенопирита и/или галенита, в сростании с сидеритом (минеральная ассоциация 3 — $\text{Po} + \text{Apy} + \text{Ga} + \text{Sid}$), а также пирротин ($\text{Fe}_{0.875-0.876}\text{S}$) в сростании с пиритом и сидеритом (минеральная ассоциация 4 — $\text{Py} + \text{Po} + \text{Sid}$) характеризуются оценочными температурами кристаллизации 479—443 °C и $\lg f_{\text{S}_2}$ от -4.9 до -5.9 (см. табл. 1, рис. 10, 11).

Пирротин, образующий ксеноморфные микровключения вместе с галенитом и высокопробным золотом (950 ‰) в кристаллах пирита, и имеющий более высокие количества железа $\text{Fe}_{0.878-0.885}\text{S}$ (минеральная ассоциация 5 — $\text{Py} + \text{Po} + \text{Ga} + \text{Au}$), характеризуется, соответственно, более низкими температурами 432—382 °C и $\lg f_{\text{S}_2}$ от -6.27 до -7.95.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа составов пирротинов, находящихся в разных минеральных ассоциациях месторождения Советское, показали, что содержание минералообразующих элементов в пирротине исследуемого рудного объекта варьирует в интервалах (ат. %) для Fe — от 46.6 до 46.94, для S — от 53.4 до 53.06, а в формульных единицах Fe_{1-x}S — от $\text{Fe}_{0.873 \pm 0.002}\text{S}$ до $\text{Fe}_{0.885 \pm 0.002}\text{S}$ (см. табл. 1). В соответствии с этими крайними составами пирротинов, максимальная температура кристаллизации для пирротинов с минимальным содержанием железа — 489 °C, с максимальным — 382 °C и

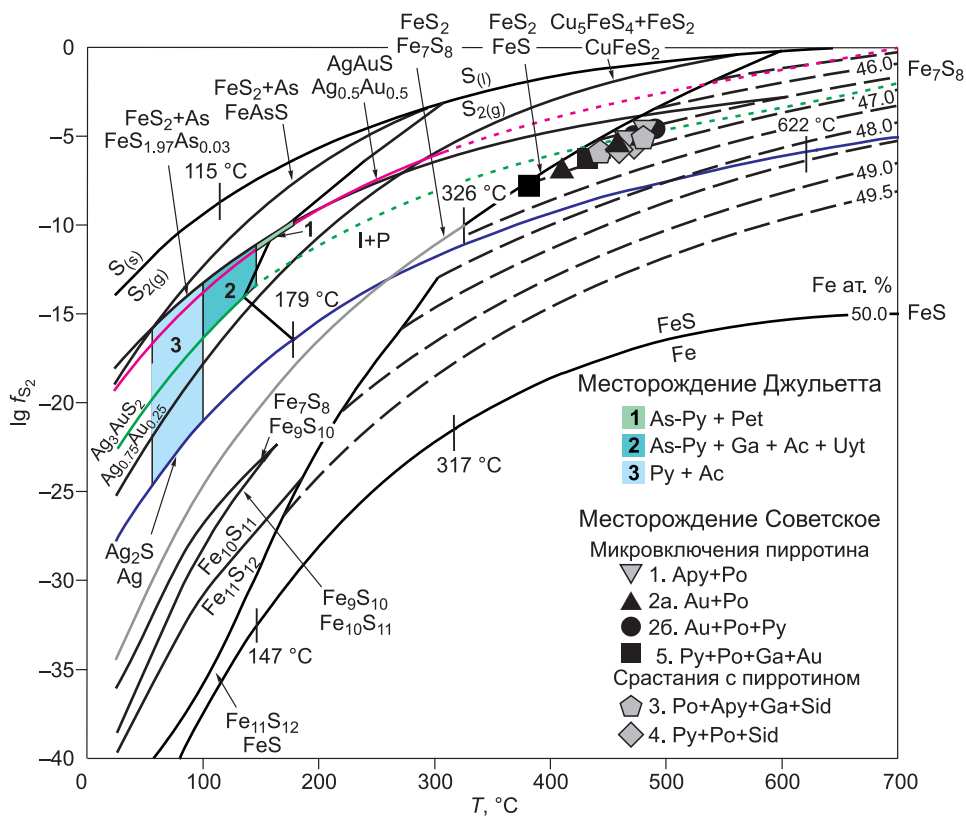


Рис. 11. Диаграмма зависимости фугитивности серы от температуры для системы Fe—Au—Ag—S и результаты оценки $\lg f_{S_2}$ и T для разных минеральных ассоциаций с пирротинном месторождения Советское.

соответственно максимальные и минимальные фугитивности серы $\lg f_{S_2}$ -4.63 и -7.95 . По результатам экспериментов из [Arnold, 1962] температурный интервал образования пирротина с месторождения Советское соответствует $\approx 490\text{—}390$ °C.

Результаты исследования составов пирротинных и рассчитанные на их основе данные по оценке температуры кристаллизации сульфидов лежат в пределах интервала температур образования кварцевых жил месторождения, определенных термобарогеохимическими методами [Томиленко, Гибшер, 2001]. По данным этих авторов, безрудные кварцево-жильные зоны месторождения образовались в процессе регионального зеленосланцевого метаморфизма при температурах $100\text{—}410$ °C, давлении $0.5\text{—}1.5$ кбар, преимущественно гомогенными растворами соленостью ниже 8 мас.% NaCl-экв., с содержанием CO_2 от 2.7 до 7.5 мол.%. Рудные же кварцево-жильные зоны сформированы в результате более поздней наложенной гидротермальной деятельности при температурах $100\text{—}630$ °C, давлении $0.7\text{—}2.0$ кбар, гомогенными и гетерогенными растворами, соленость которых достигала $20\text{—}25$ мас. % NaCl-экв., содержания CO_2 — 62.0 мол. %, CH_4 — 3.0 мол. %, N_2 — 13.2 мол. %. Таким образом, общий интервал рудообразования, по термобарогеохимическим и нашим данным, охватывает интервал температур $100\text{—}630$ °C, при давлении до 2 кбар.

Фазовые равновесия в системе Fe—Ag—Au—S (термодинамические расчеты). Фазовые равновесия для двух систем Fe—S и Ag—Au—S в диапазоне температур $25\text{—}700$ °C показаны на диаграмме $\lg f_{S_2}\text{—}T$ (см. рис. 11). Ранее построенная диаграмма для системы Fe—S [Toulmin, Barton, 1964] в интервале температур $250\text{—}850$ °C расширена до 25 °C и скорректирована нами с учетом уточненных термодинамических констант для сульфидов железа. Согласно более поздним литературным данным в этой системе [Gronvold, Stolen, 1992; Lambert et al., 1998; Waldner, Pelton, 2005], при температуре ниже 320 °C устойчивы 5 фаз, отвечающих составам FeS, Fe_7S_8 , $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$, $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ и Fe_9S_{10} . Оценка термодинамических функций этих и других фаз системы Fe—S приведена в работе [Waldner, Pelton, 2005].

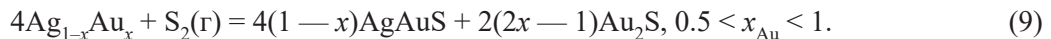
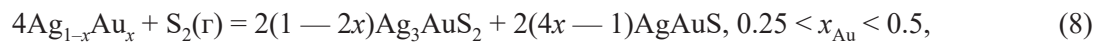
Диаграмма $\lg f_{S_2}\text{—}T$ для системы Ag—Au—S приводится для узкого интервала температур $50\text{—}350$ °C [Barton, 1980; Гуревич и др., 2011]. Используя термодинамические константы для ютенбогаардита, петровскаита и Au_2S из [Osadchii, Rappo, 2004; Tagirov et al., 2006] и экстраполируя эти данные, был расширен интервал температур до 700 °C.

По экспериментальным данным [Barton, 1980], в системе Ag—Au—S при температурах 300—700 °С существуют три типа сульфидных твердых растворов: $Ag_{2-x}S(x \rightarrow 0)$ — $Au_{0.1}Ag_{1.9}S$, $Au_{0.1}Ag_{1.9}S$ — $Au_{0.4}Ag_{1.6}S$ и $Au_{0.4}Ag_{1.6}S$ — $Au_{1.8}Ag_{0.2}S$ с гранцентрированной (*F*), объемно-центрированной (*I*) и примитивной (*P*) кубическими ячейками соответственно. С понижением температуры твердые растворы $Ag_{2-x}Au_xS$ переходят в аргентит/акантит (β , α - Ag_2S), ютенбогаардтит (β , α - Ag_3AuS_2) и петровскаит (β , α - $AgAuS$). Для простоты в расчетах использовали твердые растворы, включающие крайний состав Ag_2S , и промежуточные составы $Ag_{1.5}Au_{0.5}S$ и $Ag_{1.0}Au_{1.0}S_2$ (идентичные составам ютенбогаардтита и петровскаита), а также Au_2S .

Согласно другой тройной системе Fe—Ag—S, в интервале температур 320—600 °С имеются три совместно устойчивые фазы: аргентит, пирротин и пирит, а ниже 245 °С сосуществуют серебро и пирит, развивающиеся за счет сосуществующих пирротина и аргентита (акантита) [Taylor, 1970; Osadchii, Chareev, 2006]. Тройные соединения: штернбергит, аргентопирит, фризейт ($Ag_2Fe_5S_8$) и аргиропирит ($Ag_3Fe_7S_{11}$) редки и могут быть стабильны при более низких температурах. В системе Fe—Au—S известны сульфиды золота — Au_2S , AuS , Au_2S_3 , однако в природе они не найдены, а термодинамические данные установлены только для Au_2S . Построение полей устойчивости некоторых вышеперечисленных фаз затруднительно в связи с отсутствием термодинамических функций.

Значения G_T фаз в системе Fe—Ag—Au—S, используемые в расчетах, приведены в табл. 3. Уравнения реакций в системе Ag—Au—S и Fe—S, а также константы равновесий и формулы для расчета фугитивности серы при температурах 25—700 °С показаны в табл. 4 и 5.

В системе Ag—Au—S сульфидизация Au—Ag сплавов может идти по следующим реакциям [Гуревич и др., 2011; Palyanova et al., 2014]:



Образование той или иной пары сульфидов золота и серебра зависит от состава Au-Ag сплавов, лежащих в пределах соответствующих интервалов, и констант реакций (7)—(9), которые определяются температурой и фугитивностью серы. Реакции (7)—(9) для крайних составов интервалов Au—Ag сплавов при $x_{Au} = 0; 0.25; 0.5$ и 1 могут быть записаны в упрощенном виде с образованием одного сульфида золота и (или) серебра (см. табл. 4). Полученные результаты расчетов представлены на диаграмме $\lg f_{S_2} - T$ (см. рис. 11).

Таблица 3. Свободные энергии Гиббса (G_T , ккал/моль) фаз системы Fe—Ag—Au—S при температурах 25—700 °С, используемые в расчетах

Вещество	Температура, °С								Источник
	25	100	200	300	400	500	600	700	
$S_2(\text{г})$	18.953	14.794	9.059	3.147	-2.915	-9.106	-15.409	-21.813	[Johnson et al., 1992]
$S^0(\text{т})$	0	-0.619	-1.593	-2.732	-4.015	-5.429	-6.963	-8.609	[Shock et al., 1997]
$Ag^0(\text{т})$	0	-0.816	-2.046	-3.407	-4.881	-6.452	-8.11	-9.848	[Helgeson et al., 1978]
$Ag_{0.75}Au_{0.25}$	-1.172	-2.184	-3.943	-6.069	-8.497	-11.187	-14.111	-17.253	[Пальянова, 2008]
$Ag_{0.5}Au_{0.5}$	-1.42	-2.331	-3.639	-5.065	-6.621	-8.318	-10.167	-12.18	»
$Ag_{0.25}Au_{0.75}$	-1.036	-1.815	-2.608	-3.255	-3.848	-4.454	-5.123	-5.899	»
$Au^0(\text{т})$	0	-0.939	-2.423	-4.120	-5.993	-8.016	-10.168	-12.436	[Robie, Hemingway, 1995]
$Fe^0(\text{т})$	0	-0.536	-1.391	-2.379	-3.483	-4.691	-5.994	-7.385	[Holland, Powell, 1990]
Ag_2S	-9.426	-12.160	-16.247	-20.752	-25.606	-30.756	-36.166	-41.804	[Knacke et al., 1991]
$AgAuS$	-6.592	-9.039	-12.702	-16.734	(-21.069)	(-25.662)	(-30.479)	(-35.459)	[Tagirov et al., 2006]
Ag_3AuS_2	-16.585	-21.804	-29.611	(-38.195)	(-47.421)	(-57.191)	(-67.436)	(-78.101)	»
FeS_2	-38.139	-39.221	-41.038	-43.218	-45.707	-48.467	-51.466	-54.681	[Waldner, Pelton, 2005]
FeS	-23.731	-25.079	-27.243	-30.025	-33.663	-38.367	-44.306	-51.620	»
Fe_7S_8	-215.196	-224.207	-237.000	-250.511	—	—	—	—	»
$Fe_{11}S_{12}$	-328.212	-342.199	-362.040	-382.980	—	—	—	—	»
$Fe_{10}S_{11}$	-299.974	-312.808	-331.007	350.210	—	—	—	—	»
Fe_9S_{10}	-271.659	-283.192	-299.510	—	—	—	—	—	»

Примечание. Данные в скобках — экстраполяция термодинамических данных.

Таблица 4.

**Уравнения реакций, константы равновесия и фугитивности серы
при температурах 25—700 °С в системе Ag—Au—S**

Равновесные фазы	Уравнения реакций	lg K при различных T, °C								lg f _{S₂}
		25	100	200	300	400	500	600	700	
Ag ⁰ (т), Au ⁰ (т), S ⁰ (т,ж), Ag ₂ S, Ag ₃ AuS ₂ , AgAuS										
S ⁰ (т,к) / S ₂ (г)	2S ⁰ (т,ж) = S ₂ (г)	-13.897	-9.392	-5.657	-3.284	-1.661	-0.495	0.371	1.032	lg K ₁
Ag ⁰ (т) / Ag ₂ S	4Ag ⁰ (т) + S _{2(г)} = 2Ag ₂ S	27.721	21.002	15.415	11.830	9.342	7.519	6.128	5.031	-lg K ₂
Ag _{0.75} Au _{0.25} / Ag ₃ AuS ₂	4Ag _{0.75} Au _{0.25} + S ₂ (г) = = Ag ₃ AuS ₂	22.621	16.322	10.578	(6.508)	(3.415)	(0.943)	(-1.105)	(-2.857)	-lg K ₃
Ag _{0.5} Au _{0.5} / AgAuS	2Ag _{0.5} Au _{0.5} + 0.5S ₂ (г) = = AgAuS	9.700	6.897	4.598	3.118	(2.068)	(1.264)	(0.611)	(0.043)	-2lg K ₄

Примечание. Данные в скобках — экстраполяция термодинамических данных.

Таблица 5. **Уравнения реакций в системе Fe—S, константы равновесия и фугитивности серы
при температурах 25—700 °C**

Равновесные твердые фазы	Уравнения реакций	lg K при различных T, °C								lg f _{S₂}
		25	100	200	300	400	500	600	700	
FeS / Fe	2FeS = 2Fe + S ₂ (г)	-48.700	-37.422	-28.070	-22.285	-18.651	-16.465	-15.322	-14.969	lg K
FeS ₂ / FeS	2FeS ₂ = 2FeS + S ₂ (г)	—	—	—	-11.262	-6.874	-3.136	-0.272	3.524	lg K
FeS ₂ / Fe ₇ S ₈	7FeS ₂ = Fe ₇ S ₈ + 3S ₂ (г)	<i>-103.073</i>	<i>-73.867</i>	<i>-49.155</i>	<i>-32.870</i>	—	—	—	—	<i>1/3 lg K</i>
Fe ₇ S ₈ / Fe ₉ S ₁₀	9Fe ₇ S ₈ = 7Fe ₉ S ₁₀ + S ₂ (г)	<i>-36.070</i>	<i>-26.760</i>	<i>-20.066</i>	—	—	—	—	—	<i>lg K</i>
Fe ₉ S ₁₀ / Fe ₁₀ S ₁₁	10Fe ₉ S ₁₀ = 9Fe ₁₀ S ₁₁ + + 0.5S ₂ (г)	<i>-38.570</i>	<i>-28.172</i>	<i>-19.002</i>	—	—	—	—	—	<i>2lg K</i>
Fe ₁₀ S ₁₁ / Fe ₁₁ S ₁₂	11Fe ₁₀ S ₁₁ = 10Fe ₁₁ S ₁₂ + + 0.5S ₂ (г)	<i>-39.699</i>	<i>-30.808</i>	<i>-23.289</i>	<i>-18.368</i>	—	—	—	—	<i>2lg K</i>
Fe ₁₁ S ₁₂ / FeS	Fe ₁₁ S ₁₂ = 11FeS + 0.5S ₂ (г)	<i>-42.892</i>	<i>-35.716</i>	<i>-22.465</i>	<i>-13.197</i>	—	—	—	—	<i>2lg K</i>

Примечание. Значения констант реакций, выделенные курсивом, рассчитаны с использованием термодинамических данных из [Waldner, Pelton, 2005] и на рис. 11 отображены в низкотемпературной области. В области высоких температур (>300 °C) состав пирротина представлен как функция температуры и летучести серы, используя уравнение из [Toulmin, Barton, 1964].

В системе Fe—S идут реакции десульфидизации (см. табл. 5, рис. 10) с образованием металлического железа, троилита FeS, пирротина Fe₇S₈, твердого раствора Fe_{1-x}S или других сульфидов железа состава Fe₉S₁₀, Fe₁₀S₁₁ или Fe₁₁S₁₂, устойчивых при температурах ниже 320 °C. Температурные зависимости фугитивности серы для реакций сульфидизации Au-Ag сплавов (см. табл. 4) и десульфидизации сульфидов железа (см. табл. 5) совмещены на рис. 11.

В системе Fe—S—Ag—Au проходят параллельно оба типа реакций — десульфидизации сульфидов железа и сульфидизации Au-Ag сплавов. Точки пересечения температурных зависимостей фугитивностей серы для составляющих их реакций соответствуют температурным реперам. Равновесная четверная ассоциация Ag, Ag₂S, FeS₂ и Fe₇S₈ (см. табл. 4 и 5) устойчива при 245 °C и lg f_{S₂} = -15. Эти минеральные парагенезисы служат геотермометрами: ниже 245 °C и более низких фугитивностях серы устойчив парагенезис серебра с пиритом, выше 245 °C и при более высоких фугитивностях серы — пирротин с аргентитом.

Линия равновесия пирита и моноклинного пирротина (Fe₇S₈) пересекается с линией равновесия сплава Au_{0.25}Ag_{0.75} (пробность 380 ‰) и фазы твердого раствора, близкого по составу к ютенбогаардиту (Ag₃AuS₂) при температуре ~450 °C и lg f_{S₂} = -4.8. Пересечение линии равновесия пирита с моноклинным пирротинном и линии равновесия сплава Au_{0.5}Ag_{0.5} (пробность 650 ‰) с фазой твердого раствора, близкого по составу к петровскиту (AuAgS), происходит при еще более высокой температуре и фугитивности серы — ~550 °C и lg f_{S₂} = -1.6.

На диаграмме lg f_{S₂}—T (рис. 11) хорошо видно, что при температурах выше 245 °C в области устойчивости пирротина, богатого серой, а также пирита существуют твердые растворы Au-Ag сульфидов (Ag,Au)₂S. При этом состав пирротина изменяется от 48.5 до 45.5 ат. % Fe, а состав Au-Ag сульфидов зависит от температуры и фугитивности серы. Чем выше температура, тем выше содержание золота в Au-Ag сульфидном твердом растворе и Au-Ag сплаве. Для высокотемпературного пирита или ассоци-

ации пирита с пирротином с повышенным содержанием серы — это петровскаит, по мере уменьшения температуры и увеличения количества железа в пирротине — это ютенбогаардит и(или) акантит.

При температурах ниже 245 °С самые низкие фугитивности серы типичны для парагенезиса самородного серебра с троилитом FeS , далее по мере возрастания фугитивности серы следуют парагенезисы самородного серебра с сульфидами железа состава $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$, $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ и Fe_9S_{10} и моноклинным пирротинном Fe_7S_8 . Выше линии $\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{S}$ устойчив парагенезис пирита с самородным серебром, сменяющийся при повышении фугитивности серы парагенезисом пирита с акантитом (аргентитом) и(или) низкопробным золотом. Ассоциация пирита с ютенбогаардитом и более высокопробным сплавом ($\text{Au}_{0.25-0.5}\text{Ag}_{0.75-0.05}$, пробность 380—650 ‰) устойчива при более высокой фугитивности серы. При самой высокой фугитивности серы может кристаллизоваться пирит со сплавом пробностью выше 650 ‰ ($\text{Au}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$) и(или) петровскаитом.

Согласно диаграмме (см. рис. 11), поле устойчивости пирита и богатых серой пирротинов с месторождения Советское лежит в поле устойчивости твердых растворов Au-Ag сульфидов. Полученные результаты свидетельствуют, что в пирротинах и пиритах месторождения Советское возможно присутствие Au-Ag сульфидных твердых растворов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Пирит-пирротиновый парагенезис представлен на многих золоторудных месторождениях [Boyle, 1968; Петровская и др., 1976; Boyle, 1979; Morrison et al., 1991; Large et al., 2011; Сазонов и др., 2014; Liang, Hoshino, 2015; Steadman, Large, 2016; и др.]. Руды многих золото-сульфидных месторождений относят к упорным и труднообогатимым [Волков, Сидоров, 2017]. Месторождения вкрапленных сульфидных руд с упорными свойствами являются основным потенциальным источником золота во многих странах, поскольку обладают крупными запасами металла. Золото в таких рудах находится в нескольких формах: в виде микровключений собственных минералов и в рассеянной (невидимой) форме в тесной связи с сульфидами железа. Какова форма нахождения благородных металлов в минералах-концентракторах — пирите и пирротине? К невидимому золоту в сульфидах относят не выявляемое оптическими методами коллоидное, кластерное или химически связанное (изоморфное, структурное) или ультрамелкое золото.

Обычно считается, что золото и серебро присутствуют в самородной форме в сульфидных рудах. Согласно результатам, полученным в данном исследовании, наряду с самородной формой может быть устойчивой и сульфидная форма благородных металлов в рудах с пиритом и богатым серой пирротинном Fe_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.125$) или FeS_y ($1 \leq y \leq 1.143$) (см. рис. 11). По нашему мнению, неучтенными формами золота и серебра в сульфидах железа могут быть ультрамелкие микронные включения сульфидов золота и серебра — акантит ($\alpha, \beta, \gamma\text{-Ag}_2\text{S}$), ютенбогаардит ($\alpha, \beta\text{-Ag}_3\text{AuS}_2$), петровскаит ($\alpha, \beta\text{-AgAuS}$), твердые растворы $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$ и Au_2S . В работе [Ishikawa, 1995] доказывалось существование Au_2S до 147 °С (420 К). Сульфиды золота и серебра труднодиагностируемы по ряду причин. Для них характерна низкая твердость 2—3, повышенная пористость, плохая полируемость, выкрашиваемость в процессе пробоподготовки и сходство с некоторыми рудными минералами (сфалерит, блеклые руды). При размерах микровключений этих минералов в сульфидах железа 1—5 мкм их диагностика микрорентгеноспектральным анализом вообще не представляется возможной, поскольку мешает состав фоновой матрицы, содержащей железо и серу. К тому же Au-Ag сульфиды, богатые серебром, неустойчивы и разрушаются под действием электронного пучка [Palyanova et al., 2014]. В последние годы эти минералы все чаще находят в золото-сульфидных рудах [Majzlan, 2009; Пальянова, Савва, 2009; Савва и др., 2012; Palyanova et al., 2014; Cocker et al., 2013; Викентьев, 2015].

Результаты термодинамических расчетов показали, что пирротин Fe_7S_8 (наиболее богатый серой крайний член пирротиновых твердых растворов, $x = 0.125$) и пирит устойчивы вместе с петровскаитовыми и ютенбогаардитовыми твердыми растворами и золотом (более 670 ‰, $\text{Ag}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ —Au) при высоких температурах и фугитивностях серы. Пирротин с более высокими содержаниями железа (от $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$ до FeS , $0 < x < 0.125$) и пирит устойчивы с ютенбогаардитовыми и акантитовыми твердыми растворами и электрумом при умеренных температурах и фугитивностях серы.

Термодинамические расчеты указывают на то, что образование пирротин-(пирит)содержащих минеральных ассоциаций месторождения проходило на фоне снижения температуры от 489 до 382 °С и $\lg f_{\text{S}_2}$ от -4.63 до -7.95 . Эти данные согласуются с условиями формирования месторождения, установленными А.А. Томиленко и Н.А. Гибшер при изучении флюидных включений в жильном кварце месторождения [Томиленко, Гибшер, 2001]. Полученные температуры отложения пирротинсодержащих ассоциаций незначительно выше температур образования безрудных кварцево-жильных зон месторождения (100—410 °С) и укладываются в интервал формирования кварца рудных жил (100—630 °С).

На рисунке 11 показаны поля устойчивости минеральных ассоциаций пирита с Au-Ag сульфидами — петровскаитом, ютенбогаардитом и акантитом в соответствии с условиями их образования — в низкотемпературной области — на месторождении Джульетта (Магаданская область) [Пальянова и др., 2016]. По сравнению с этим объектом, на котором установлены несколько генераций пирита, содержащих микровключения петровскаита, ютенбогаардита, а также каймы акантита, на месторождении Советское пирит, пирротин и высокопробное золото, а также твердые растворы Au-Ag сульфидов образуются при значительно более высоких температурах и фугитивностях серы. Полученные результаты свидетельствуют о возможном присутствии петровскаита и ютенбогаардита в сульфидах железа месторождения Советское.

Дополнительным доказательством присутствия Au-Ag сульфидов может быть величина Au/Ag отношений в пирит- и пирротинсодержащих рудах. Для многих золото-сульфидных месторождений, самородное золото — это главный или доминирующий минерал золота и серебра. Это действительно может быть так, если величина массового соотношения Au/Ag в рудах равна или близка к соотношению Au/Ag в самородном золоте. Величина Au/Ag соотношений в высокопробном золоте 950—990 ‰ меняется от 19—100, в самородном золоте пробностью 500 ‰ — $Au/Ag = 1$, в самородном серебре пробностью 100 и 1 ‰ — $Au/Ag = 0.1 \div 0.001$. Если же соотношение Au/Ag в рудах меньше, чем соотношение Au/Ag в самородном золоте или серебре, то это признак того, что присутствуют еще другие минералы серебра — акантит, ютенбогаардит, петровскаит, Ag сульфосоли, Au-Ag селениды (фишессерит, науманнит) и теллуриды (гессит, штюццит, петцит) [Пальянова, 2008; Pal'yanova, 2008; Liang, Hoshino, 2015].

В случае невидимого золота величина массового соотношения Au/Ag в сульфидных рудах < 20 свидетельствует о частицах, в которых серебро преобладает над золотом. Это могут быть как самородные, так и сульфидные формы благородных металлов. Так, например, в ютенбогаардите массовое соотношение Au/Ag соответствует 0.6, в петровскаите — 1.8. Для золото-сульфидных месторождений вкрапленных руд характерны высокие отношения Au/Ag до 10:1 и выше. Только при отношениях Au/Ag свыше 16.4 (в Au-Ag сульфидных твердых растворах с максимальным содержанием золота $Au_{1.8}Ag_{0.2}S$) можно однозначно утверждать об их отсутствии.

В таблице 2 приведены данные по содержанию золота и серебра в пирротинах и пиритах месторождения Советского, полученные с использованием метода ICP-MS, LA-ICP-MS и атомно-абсорбционного анализа. Значения отношений Au/Ag в пирротинах, рассчитанные по этим данным, варьируют от 2.4 до 0.002, а в пиритах — от 13 до 0.004. По результатам пробного анализа в технологических пробах руд месторождения Советское благородные металлы присутствуют в количествах: Au 1.8 г/т, Ag 5.0 г/т, а Au/Ag соотношение составляет 0.36. Величина Au/Ag соотношений в пирротинах и пиритах, исследуемых золото-кварц-малосульфидных руд этого объекта, ниже величины Au/Ag соотношений в высокопробном золоте — 950—980 ‰ ($\leq 19—50$). Результаты LA-ICP-MS составов пирротинов и пиритов месторождения Советское показали отсутствие в составе микропримесей Te, Se, Sb, Bi, что также свидетельствует в пользу наиболее вероятного присутствия ультрамелких невидимых Au-Ag сульфидов. При отсутствии значительных количеств других элементов в рудах — селена, теллура, сурьмы, висмута и других элементов, образующих устойчивые соединения с серебром, наиболее вероятно присутствие сульфидов серебра и золота. В более ранних исследованиях [Петровская, 1954] отмечается присутствие в рудах самородного серебра и фрейбергита среди минералов поздних стадий рудообразования месторождения Советского.

Для большинства золото-сульфидных месторождений величина Au/Ag соотношений в рудах и сульфидах железа редко достигает 20—100, чаще всего 1—10 и меньше [Palyanova, 2008; Liang, Hoshino, 2015; Steadman, Large, 2016]. Это служит подтверждением присутствия сульфидных форм золота и серебра. По нашим прогнозам, для золото-сульфидных месторождений с низкими Au/Ag соотношениями в сульфидных упорных рудах возможно присутствие Au-Ag сульфидов. Причем акантит, ютенбогаардит и(или) петровскаит могут быть в сульфидах железа как собственно золоторудных, так и колчеданных, медно-порфириновых и медно-никелевых месторождений.

ВЫВОДЫ

Состав пирротина в разных минеральных ассоциациях северо-западного участка месторождения Советское по данным микрорентгеноспектрального анализа охватывает интервал концентраций железа от 46.6 до 46.94 ат. % и серы от 53.4 до 53.06 ат. %, что соответствует формульным единицам от $Fe_{0.873 \pm 0.02}S$ до $Fe_{0.885 \pm 0.02}S$.

Образование пирротин-(пирит)содержащих минеральных ассоциаций месторождения проходило на фоне снижения температуры от 489 до 382 °C и фугитивности серы ($\lg f_{S_2}$) от -4.63 до -7.95 . Полученные данные лежат в пределах интервала температур образования кварца рудных жил (100—630 °C), определенных термобарогеохимическими методами ранее [Томиленко, Гибшер, 2001].

В соответствии с диаграммой $\lg f_{S_2}-T$ в системе Fe—Ag—Au—S поле устойчивости Au-Ag твердых сульфидных растворов $Ag_{2-y}Au_yS$ ($0 < y < 1.8$) совпадает с областью существования пирротинов, характеризующихся повышенным содержанием серы. Это позволяет предположить наличие нанодисперсных Au-Ag сульфидов — петровскита, ютенбогардита или акантита в сульфидных рудах месторождения Советское.

Более низкие значения Au/Ag в пирите и пирротине по сравнению с Au/Ag в самородном золоте месторождения и отсутствие других халькогенов служат подтверждением наличия ультрамелких включений минералов серебра, наиболее вероятно, Au-Ag сульфидов.

В кварц-золото-сульфидных рудах месторождения Советское, так же как и на других месторождениях и рудопроявлениях, прогнозируется присутствие ультрамелких невидимых частиц Au-Ag сульфидов наряду с самородным золотом.

Работа подготовлена в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (проект № 5.2352.2017/ПЧ) и государственного задания РАН (проекты 0330-2016-0001 и 0330-2018-0030).

ЛИТЕРАТУРА

Бортников Н.С., Прокофьев В.Ю., Раздолина Н.В. Генезис золото-кварцевого месторождения Чармитан (Узбекистан) // Геология рудных месторождений, 1996, т. 38, № 3, с. 238—257.

Викентьев И.В. Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала // Геология рудных месторождений, 2015, т. 57, № 4, с. 267—298.

Волков А.В., Сидоров А.А. Невидимое золото // Вестник РАН, 2017, т. 87, № 1, с. 40—49.

Годовиков А.А. Минералогия. М., Недра, 1983, 328 с.

Гуревич В.М., Гавричев К.С., Осадчий Е.Г., Тюрин А.В., Рюмин М.А. Теплоемкость и термодинамические функции петровскита ($AgAuS$) в области 0—583 К и минеральные равновесия в системе Ag—Au—S // Геохимия, 2011, № 4, с. 442—448.

Колонин Г.Р., Пальянова Г.А. Арсенипиритсодержащие минеральные ассоциации как индикаторы физико-химических условий гидротермального рудообразования // Геохимия, 1991, № 10, с. 1481—1492.

Колонин Г.Р., Гаськова О.Л., Пальянова Г.А. Опыт выделения фаций рудообразования на основе буферных парагенезисов сульфидных минералов // Геология и геофизика, 1986 (7), с. 133—141.

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

Пальянова Г.А. Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования / Ред. А.С. Борисенко. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2008, 221 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., 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. 1486—1508.

Петровская Н.В. Золотое оруденение Енисейского кряжа и особенности процессов формирования золотых руд: Автореф. дис... д.г.-м.н. М., НИГРИЗОЛОТО, 1954, 86 с.

Петровская Н.В., Сафонов Ю.Г., Шер С.Д. Формации золоторудных месторождений // Рудные формации эндогенных месторождений. Т. 2. Формации эндогенных месторождений золота, колчеданов, свинца, цинка и ртути. М., Наука, 1976, с. 3—110.

Рудные месторождения СССР. В 3-х т. / Ред. В.И. Смирнов. Т. 3. М., Недра, 1978, 496 с.

Русинова О.В., Русинов В.Л., Абрамов С.С., Кузнецова С.В., Васюта Ю.В. Околорудные изменения пород и физико-химические условия формирования золото-кварцевого месторождения Советское (Енисейский кряж, Россия) // Геология рудных месторождений, 1999, т. 41, № 4, с. 308—328.

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.

Сазонов А.М., Сараев В.А., Ананьев А.А. Сульфидно-кварцевые месторождения золота в метаморфических толщах Енисейского кряжа // Геология и геофизика, 1991 (5), с. 28—37.

Сазонов А.М., Звягина Е.А., Кривоуцкая Л.М., Свердлова В.Г., Леонтьев С.И. Структурная и химическая неоднородность пирита Саралинского месторождения (Кузнецкий Алатау) // Геология и геофизика, 1992 (8), с. 87—95.

Сазонов А.М., Онуфриенок В.В., Колмаков Ю.В., Некрасова Н.А. Пирротин золотосодержащих руд: состав, точечные дефекты, магнитные свойства, распределение золота // Журнал Сибирского федерального университета. Серия техника и технологии, 2014, № 6 (7), с. 717—737.

Сильянов С.А., Некрасова Н.А. Термобарогеохимия флюидных включений жильного кварца золоторудного месторождения Советское (Енисейский край) // Тезисы докладов Пятой Российской молодежной научно-практической школы с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования». М., ИГЕМ РАН, 2015, с. 298.

Скорняков П.И. Псевдоморфозы пирротина по пириту // Колыма, 1947, № 2, с. 26—29.

Томиленко А.А., Гибшер Н.А. Особенности состава флюида в рудных и безрудных зонах Советского кварц-золоторудного месторождения, Енисейский край (по данным изучения флюидных включений) // Геохимия, 2001, № 2, с. 167—177.

Тюкова Е.Э., Ворошин С.В. Состав и парагенезисы арсенипирита в месторождениях и вмещающих породах Верхнеколымского региона (к интерпретации генезиса сульфидных ассоциаций). Магадан, Изд-во СВКНИИ ДВО РАН, 2007, 107 с.

Arnold R.G. Equilibrium relations between pyrrhotite and pyrite from 325 to 743°C // *Econ. Geol.*, 1962, v. 57, p. 72—90.

Arnold R.G. Range in composition and structure of 82 natural terrestrial pyrrhotites // *Can. Miner.*, 1967, № 9, p. 31—50.

Ballhaus C., Bockrath C., Wohlgemuth-Ueberwasser C., Laurenz V., Berndt J. Fractionation of the noble metals by physical processes // *Contr. Miner. Petrol.*, 2006, v. 152, p. 667—684.

Barton Jr. P.B., Toulmin P. The electrom-tarnish method for the determination of the fugacity of sulfur in laboratory sulfide systems // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, № 28, p. 619—640.

Barton M.D. The Ag—Au—S system // *Econ. Geol.*, 1980, v. 75, p. 303—316.

Boyle R.W. The geochemistry of silver and its deposits // *Geol. Surv. Canada Bull.*, 1968, № 160, p. 183—190.

Boyle R.W. The geochemistry of gold and its deposits. Ottawa, Geol. Surv. Canada, 1979, 584 p.

Chareev D.A., Osadchii E.G. Pyrrhotite-pyrite equilibria in the Ag—Fe—S system at 245 to 310 °C and standart pressure // *Geochem. Miner. Petrol., Bulgar. Acad. Sci.*, 2005, v. 43, p. 41—46.

Chareev D.A., Voronin M.V., Osadchii E.G. Thermodynamic study of monoclinic pyrrhotite in equilibrium with pyrite in the Ag-Fe-S system by solid-state electrochemical cell technique // *Amer. Miner.*, 2014, v. 99, № 10, p. 2031—2034.

Cocker H.A., Mauk J.L., Rabone S.D.C. The origin of Ag-Au-S-Se minerals in adularia-sericite epithermal deposits: constraints from the Broken Hills deposit, Hauraki Goldfield, New Zealand // *Miner. Deposita*, 2013, № 48, p. 249—266.

Craig J.R., Vokes F.M. The metamorphism of pyrite and pyritic ores: an overview // *Miner. Mag.*, 1993, v. 57, p. 3—18.

Gordon S.C., McDonald A.M. A study of the composition, distribution, and genesis of pyrrhotite in the copper cliff offset, Sudbury, Ontario // *Can. Miner.*, 2015, v. 53, p. 859—878.

Gronvold F., Stolen S. Thermodynamics of iron sulfides II. Heat capacity and thermodynamic properties of FeS and Fe_{0.875}S at temperatures from 298.15 K to 1000 K, Fe_{0.98}S from 298.15 K to 800 K, and Fe_{0.89}S from 298.15 K to about 650 K: thermodynamics of formation // *J. Chem. Thermodyn.*, 1992, v. 24, p. 913—936.

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, 278A, p. 1—229.

Holland H.D. Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits; [Part] 2, Mineral assemblages and the composition of ore forming fluids // *Econ. Geol.*, 1965, v. 60, № 6, p. 1101—1166.

Holland T.J.B., Powell R. An enlarged and updated internally consistent thermodynamic data set with uncertainties and correlations: the system K₂O—Na₂O—CaO—MgO—FeO—Fe₂O₃—Al₂O₃—TiO₂—SiO₂—C—H₂—O₂ // *J. Metamorph. Geol.*, 1990, v. 8, p. 89—124.

Ishikawa K., Isonaga T., Wakita S., Suzuki Y. Structure and electrical properties of Au₂S // *Solid State Ionics*, 1995, v. 79, p. 60—66.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT92: software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of mineral, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000 °C // *Comput. Geosci.*, 1992, v. 18, p. 899—947.

Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K. Thermochemical properties of inorganic substances, Springer-Verlag, Heidelberg, 1991, 861 p.

Kretschmar U., Scott S.D. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe—As—S and their application // *Can. Miner.*, 1976, v. 14, p. 364—386.

Lambert J.M., Simkovich J.R., Walker P.L. The kinetics and mechanism of the pyrite-to-pyrrhotite transformation // *Metall. Mater. Trans. B*, 1998, 29B, p. 385—396.

Large R.R., Bull S.W., Maslennikov V.V. A carbonaceous sedimentary source-rock model for Carlin-type and orogenic gold deposits // *Econ. Geol.*, 2011, v. 106, p. 331—358.

- Lennie A.R., Vaughan D.J.** Spectroscopic studies of iron sulfide formation and phase relations at low temperatures // *Miner. Spectros., Spec. Publ.* 5, 1996, p. 117—131.
- Liang Y., Hoshino K.** Thermodynamic calculations of AuAg_{1-x} —fluid equilibria and their applications for ore-forming conditions // *Appl. Geochem.*, 2015, № 52, p. 109—117.
- Majzlan J.** Ore mineralization at the Rabenstein occurrence near Banska Hodrusa, Slovakia // *Mineralia Slovaca*, 2009, № 41, p. 45—54.
- Morrison G.W., Rose W.J., Jareith S.** Geological and geochemical controls on the silver content (fineness) of gold in gold-silver deposits // *Ore Geol. Rev.*, 1991, v. 6, p. 333—364.
- Osadchii E.G., Rappo O.A.** Determination of standard thermodynamic properties of sulfides in the Ag—Au—S system by means of a solid-state galvanic cell // *Amer. Miner.*, 2004, v. 89, № 10, p. 1405—1410.
- Osadchii E.G., Chareev D.A.** Thermodynamic studies of pyrrhotite—pyrite equilibria in the Ag—Fe—S system by solid-state galvanic cell technique at 518—723 K and total pressure of 1 atm // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, v. 70, p. 5617—5633.
- Pal'yanova G.** Physicochemical modeling of the coupled behavior of gold and silver in hydrothermal processes: gold fineness, Au/Ag ratios and their possible implications // *Chem. Geol.*, 2008, v. 255, p. 399—413.
- Palyanova G., Karmanov N., Savva N.** Sulfidation of native gold // *Amer. Miner.*, 2014, v. 99, № 5—6, p. 1095—1103.
- Paton C., Hellstrom J., Paul B., Woodhead J., Hergt J.** Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data // *J. Anal. Atom. Spectrosc.*, 2011, v. 26, p. 2508—2518.
- Robie R.A., Hemingway B.S.** Thermodynamic properties of minerals and related substances of 298.15 K and 1 bar pressure and at higher temperatures, U.S. Geol. Surv. Bull., 2113, Washington, Government Printing Office, 1995, 461 p.
- Rottier B., Kouzmanov K., Wälle M., Bendežú R., Fontboté L.** Sulfide replacement processes revealed by textural and LA-ICP-MS trace element analyses: example from the early mineralization stages at Cerro de Pasco, Peru // *Econ. Geol.*, 2016, v. 111, p. 1347—1367.
- Sack R.O., Ebel D.S.** Thermochemistry of sulfide mineral solutions // *Rev. Miner. Geochem.*, 2006, v. 61, p. 265—364.
- Scott S.D.** Application of the sphalerite geobarometer to regionally metamorphosed terrains // *Amer. Miner.*, 1976, v. 61, p. 661—670.
- Shi P.** Fluid fugacities and phase equilibria in the Fe—Si—O—H—S system // *Amer. Miner.*, 1992, v. 77, p. 1050—1066.
- Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A.** Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, v. 61, p. 907—950.
- Simon G., Essene E.J.** Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides; I. Thermodynamic properties and calculated equilibria // *Econ. Geol.*, 1996, v. 91, № 7, p. 1183—1208.
- Steadman J.A., Large R.R.** Synsedimentary, diagenetic, and metamorphic pyrite, pyrrhotite, and marcasite at the Homestake BIF-hosted gold deposit, South Dakota, USA: Insights on Au-As ore genesis from textural and LA-ICP-MS trace element studies // *Econ. Geol.*, 2016, v. 111, p. 1731—1752.
- Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V., Schott J., Bannykh L.N.** Experimental determination of the stabilities of $\text{Au}_2\text{S}(\text{cr})$ at 25 °C and $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ at 25—250 °C // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, v. 70, № 14, p. 3689—3701.
- Taylor L.A.** The system Ag—Fe—S: Phase equilibria and mineral assemblages // *Miner. Deposita*, 1970, v. 5, p. 41—58.
- Toulmin P., Barton P.B. Jr.** A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, v. 28, p. 641—671.
- Waldner P., Pelton A.D.** Thermodynamic modeling of the Fe—S system // *J. Phase Equilib. Diffus.*, 2005, v. 26, № 1, p. 23—38. (<http://thermoddem.brgm.fr/data/espece.php?espece=m&i=227#fiche>).
- Wang H., Salvesson I.** A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide, Fe_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.125$): Polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures // *Phase Transitions*, 2005, v. 78, p. 547—567.
- Wang H., Pring A., Wu F., Chen G., Jiang J., Xia F., Zhang J., Ngothai Y., O'Neill B.** Effect of cation vacancy and crystal superstructure on thermodynamics of iron monosulfides // *J. Sulfur Chem.*, 2006, v. 27, № 3, p. 271—282.