

УДК 549.01

## МИНЕРАЛЫ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ЗОНЕ ВТОРИЧНОГО СУЛЬФИДНОГО ОБОГАЩЕНИЯ (рудопроявление Крутое, Северо-Восток России)

*Н. Е. Савва<sup>1</sup>, Г. А. Пальянова<sup>2</sup>, Е. Е. Колова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт ДВО РАН, г. Магадан  
E-mail: [savva@neisri.ru](mailto:savva@neisri.ru)

<sup>2</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск  
E-mail: [palyan@uiggm.nsc.ru](mailto:palyan@uiggm.nsc.ru)

Исследован благороднометалльный минеральный парагенезис, включающий самородное серебро, акантит, ютенбогаардтит, петровскаит и высокопробное золото с гидрогетитом, лимонитом, азуритом, халькозином и ковеллином, образующийся в зоне вторичного сульфидного обогащения золото-серебряного эпитермального рудопроявления Крутое. Разработана физико-химическая модель образования минералов золота и серебра в зоне гипергенеза, учитывающая особенности состава первичных руд, рудовмещающих пород и природных вод.

**Ключевые слова:** Au-Ag-содержащие минеральные ассоциации, ютенбогаардтит, петровскаит, акантит, высокопробное золото, самородное серебро, гипогенный генезис, термодинамическое моделирование.

### ВВЕДЕНИЕ

Для создания физико-химической модели образования минералов золота и серебра в зоне гипергенеза необходимы детальные минералогические исследования и сопоставление первичных гипогенных и вторичных гипергенных продуктов минералообразования. Рудопроявление Крутое выбрано для этих целей не случайно. В зоне его окисления установлены признаки вторичного сульфидного обогащения с образованием вторичного продуктивного парагенезиса. Минералы золота и серебра на исследуемом объекте представлены Au-Ag твердыми растворами разной пробности, акантитом, ютенбогаардтитом и петровскаитом. Изученное рудопроявление является аналогом золото-серебряных эпитермальных низкосульфидных месторождений, связанных с интрузивными комплексами медно-порфирировых систем (Науба et al., 1986; White, Hedenquist, 1995). Развитая зона окисления на исследуемом объекте и широкое распространение в ней гидрогетита, лимонита, азурита, халькозина и ковеллина позволяют отнести его к месторождениям, на которых сульфиды золота и серебра имеют гипогенный генезис (Пальянова, Савва, 2007).

Поведение золота и серебра в экзогенных процессах изучено во многих работах (Диман, 1977; Королева и др., 1984; Man, 1984; Webster, 1986; Плюснин и др., 1999; Дутова и др., 2006; и др.).

Однако в них не рассмотрена возможность образования сульфидов золота и серебра в природных системах. Потенциальным источником серы для ютенбогаардтита и петровскаита могут быть пирит, пирротин, арсенопирит, галенит, сфалерит и халькопирит, поскольку золото и серебро в большинстве коренных месторождений заключено именно в этих минералах или находится в ассоциации с ними. Такой механизм образования Au-Ag сульфидов при окислении сульфидов железа в зоне гипергенеза обсуждался ранее (Barton, 1980; Castor, Sjöberg, 1993; Greffié et al., 2002; и др.) и обоснован термодинамически (Савва, Пальянова, 2007). Цель данного исследования – изучить Au-Ag минерализацию рудопроявления Крутое, используя традиционные минералогические и геохимические методы, а также разработать на основе термодинамического моделирования физико-химическую модель, объясняющую поведение золота и серебра в зоне вторичного сульфидного обогащения золото-серебряных эпитермальных месторождений и возможность образования гипергенных ассоциаций, содержащих ютенбогаардтит и петровскаит.

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОНИ-ПЬЯГИНСКОЙ МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКОЙ ЗОНЫ

Район исследований относится к внутренней зоне Северо-Западного сектора Тихоокеанского подвижного пояса. В региональном плане он на-

ходится в пределах Охотско-Чаунской металлогенической провинции (Умитбаев, 1986). Основной структурой территории является Кони-Пьягинское магматогенное поднятие протяженностью более 200 км при ширине 30–50 км (рис. 1). Его центральная и южная части сложены осадочными и вулканогенно-осадочными образованиями триасово-юрско-раннемелового возраста, которые по литолого-фациальным и формационным особенностям схожи с образованиями Южно-Тайгонской складчатой системы (Белый, 1978; Чехов, 2000). Здесь же, в осевой части поднятия, обнажается прибрежный ряд интрузий, выделяемых многими исследователями в Тауйско-Пьягинский интрузивный комплекс (Воробьев, 1988; Жуланова и др., 2007).

Структура рассматриваемой территории характеризуется блоковым строением (рис. 2). Тектонические нарушения контролируют расположение интрузивных тел раннемелового, реже – поздне-мелового возраста и сопровождаются зонами окварцевания, пропилитизации и сульфидизации.

Площадь выходов на поверхность интрузивных образований в Кони-Пьягинской металлогенической зоне занимает около 30% территории.

**Средненский массив** является наиболее крупным интрузивным телом в Кони-Пьягинской металлогенической зоне (площадь выхода около 2000 км<sup>2</sup>) (см. рис. 1). Основная его часть сложена диоритами и гранодиоритами, служащими «рамой» для Cu-Mo-порфирового оруденения, пространственно и генетически связанного со штоками и дайками гранодиорит-порфиоров, кварцевых диорит-порфиритов и эксплозивных брекчий. Время формирования Средненского массива было длительным; оно охватывало интервал 136±5–100±5 млн лет и завершилось образованием Cu-Mo-порфирировых руд, датированных в 100±5–90±5 млн лет (Жуланова и др., 2007).

В пределах п-вов Кони и Пьягина установлено 17 медно-, золото- и серебросодержащих рудных проявлений, 10 из которых сосредоточены в Средненском массиве и его экзоконтактных зонах (см. рис. 1).

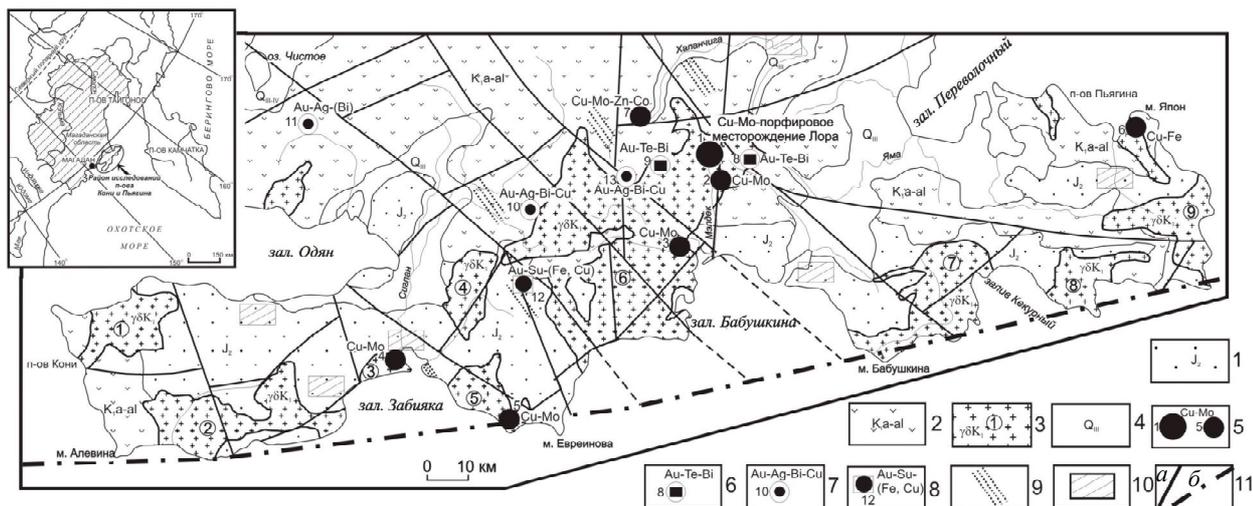


Рис. 1. Геологическое строение п-вов Кони и Пьягина (по данным Геологической карты масштаба 1:1 500 000, гл. ред. М. Е. Городинский, 1980): 1 – юрские осадочно-вулканогенные комплексы – песчаники, алевролиты, аргиллиты, базальты; 2 – раннемеловые (апт, альб) вулканогенные комплексы – песчаники, алевролиты, андезиты, базальты и их туфы; 3 – раннемеловые гранитоидные массивы: 1 – Северо-Западный, 2 – Антаринский, 3 – м. Кирас, 4 – Аргаскич, 5 – м. Павловича, 6 – Средненский, 7 – Пьягина, 8 – Накат, 9 – Кекурный; 4 – неоген-четвертичные рыхлые образования; 5–8 – рудные проявления и их геохимические профили (в скобках даны названия рудопроявлений и их номера на схеме): 5 – Cu-Mo (1 – Лора, 2 – Прямой, 3 – Рябиновый, 4 – Антаринское, 5 – Павловича (Викинг), 6 – Япон, 7 – Тальниковый), 6 – Au-Te-Bi (8 – Южный, 9 – Рыжик), 7 – Au-Ag-Bi-Cu(Se) (10 – Крутой, 11 – Горелый), 8 – Au-сульфидный-(Fe-Cu) (12 – Гурон); 9 – зоны сульфидизации; 10 – площадь распространения золотоносных россыпей; 11 – разрывные нарушения установленные (а) и предполагаемые (б). На врезке – географическое положение района исследований

Fig. 1. Schematized geologic structures of Koni Peninsula and Pjaghin Peninsula (Geologic Map, scale 1:1 500 000, chief edited by M. E. Gorodinsky, 1980): 1 – Jurassic sedimentary-volcanic sequences – sandstone, siltstone, argillite and basalt; 2 – early Cretaceous (the Aptian and Albian) volcanics – sandstone, siltstone, andesite, basalt and their tuffs; 3 – early Cretaceous granitoid massifs: 1 – Severo-Zapadny, 2 – Antarin, 3 – Kiras Cape, 4 – Argaskich, 5 – Pavlovich Cape, 6 – Srednensky, 7 – Pjaghin, 8 – Nakat, 9 – Kekurny; 4 – Neogene-Quaternary unconsolidated rocks; 5–8 – ore occurrences and their geochemical profiles (the names and numbers are given in parentheses): 5 – Cu-Mo (1 – Lora, 2 – Pryamoi, 3 – Ryabinovy, 4 – Antarin, 5 – Pavlovich (Viking), 6 – Yapon, 7 – Talnikovoy), 6 – Au-Te-Bi (8 – Yuzhny, 9 – Ryzhik), 7 – Au-Ag-Bi-Cu(Se) (10 – Krutoi, 11 – Gorely), 8 – Au-sulfide-(Fe-Cu) (12 – Guron); 9 – sulfidation zones; 10 – distribution of gold placers; 11 – faulting structures: identified (a) and suggested (b). The study area is shown on the inset map

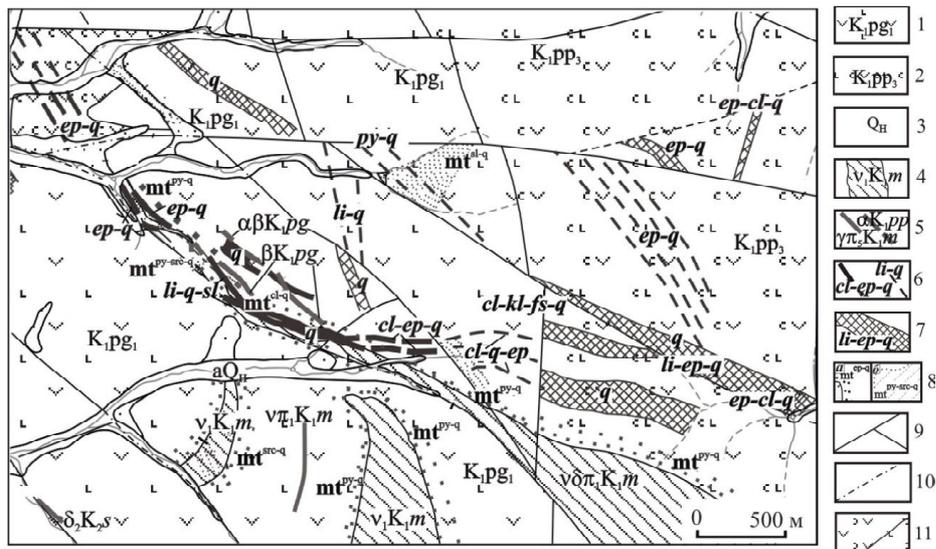


Рис. 2. Геолого-структурная схема рудопоявления Крутое (по данным Геологической карты масштаба 1:25 000, сост. С. А. Шубин, 2005 г.): 1, 2 – раннемеловые вулканогенно-осадочные образования соответственно пъягинской и поперечненской толщи: 1 – слои лав андезитов и базальтов; 2 – слои туфов андезитов и базальтов; 3 – четвертичные нивально-гляциальные образования; 4 – раннемеловые субвулканические образования (дациты, габбро); 5 – меловые дайки различного состава; 6 – заверенные горными выработками жилы различного состава; 7 – зоны интенсивного прожилкования разного состава; 8 – метасоматоз различного состава: а – контактовый, б – слабопроявленный; 9, 10 – тектонические нарушения заверенные (9) и предполагаемые (10); 11 – геологические границы

Fig. 2. Schematized geologic structure of Krutoe Lode (Geologic Map, scale 1:25 000, made by S. A. Shubin, 2005): 1, 2 – early Cretaceous volcanic-sedimentary sequences: Pjaghinskaya and Poperechnenskaya rocks: 1 – andesite and basalt lavas; 2 – andesite and basalt tuffs; 3 – Quaternary niveoglacial landforms; 4 – early Cretaceous subvolcanics (dacite, gabbro); 5 – Cretaceous dikes of different composition; 6 – different mining-proven veins; 7 – different intense stringer lodes; 8 – different metasomatism: a – contact, б – insignificant; 9, 10 – tectonic dislocations: confirmed (9) and suggested (10); 11 – geologic boundaries

В краевой северо-восточной части массива находятся Си-Мо-порфировые объекты, далее в турмалин-мусковитовых грейзенах, обрамляющих массив, размещаются допорфировые Au-Te-Vi рудопоявления, а в экзоконтакте плутона локализуются допорфировые Au-сульфидные и постпорфировые Au-Ag объекты, в том числе и исследуемое рудопоявление Крутое.

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РУДОПРОЯВЛЕНИЯ КРУТОЕ

Рудопоявление Крутое расположено в 20 км на запад от месторождения Лора в экзоконтактовой зоне Средненского интрузивного массива и приурочено к участку сочленения зон крупных разломов меридионального и северо-западного направления (см. рис. 1). Рудное поле сложено преимущественно вулканогенными образованиями среднего и основного состава поперечненской и пъягинской толщ раннемелового возраста, которые вдоль северо-западных нарушений прорваны субвулканическими и интрузивными телами преимущественно основного, редко кислого составов (см. рис. 2).

На площади участка широко распространены эпидот-хлоритовые и пирит-серицит-кварцевые метасоматические изменения. Интенсивность метасоматоза крайне неравномерная. Изменения вдоль

нарушений северо-западного направления часто сопровождаются зонами прожилкования либо кварцевыми жилами и прожилками. Мощность зон метасоматитов от первых сантиметров до 100 м, максимальная протяженность до 2 км. Количество сульфидов в них от 5 до 10%. Пирит-серицит-кварцевые метасоматиты содержат Au – от 0,03 до 1,2 г/т и Ag – до 8,0 г/т.

К полосе метасоматитов приурочена рудная прожилково-жильная зона сульфидно-кварцевого состава мощностью до 90 см, в которой содержания Au достигают 26,8, Ag – 266,8 г/т. В северной части рудной зоны вскрыта халькопирит-кварцевая жила мощностью до 0,6 м, линзовидной (будиной) морфологии. Халькопирита в жиле до 40%. Анализ бороздовых проб показал содержания в ней Au до 385,7 г/т, Ag – 1114,7 г/т и Cu до 0,4%.

В шлиховом ореоле наряду с другими минералами присутствуют *единичные знаки самородного золота* размером 0,05–0,6 мм пластинчатой, листовидной и комковидной формы с налетами гидроксидов Fe.

### МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РУД

При детальном минералогическом изучении в рудах установлено 20 минеральных видов. Наиболее распространенные рудные минералы – пирит и халь-

Таблица 1. Результаты рентгеноспектрального анализа минералов рудопоявления Крутое  
Table 1. The X-ray data for Ag and Au minerals from Krutoe Lode

| № п/п                | Содержание химических элементов, мас. % |     |      |     |     |      |      | Сумма |
|----------------------|-----------------------------------------|-----|------|-----|-----|------|------|-------|
|                      | Fe                                      | Cu  | S    | Zn  | Se  | Ag   | Au   |       |
| Акантит              |                                         |     |      |     |     |      |      |       |
| 1                    | 0,1                                     | 0,1 | 13,9 | 0,0 | 0,1 | 85,4 | 0,3  | 99,9  |
| 2                    | 0,1                                     | 0,0 | 13,8 | 0,0 | 0,1 | 86,0 | 0,4  | 100,6 |
| 3                    | 0,1                                     | 0,0 | 13,9 | 0,0 | 0,0 | 84,8 | 0,6  | 99,4  |
| 4                    | 0,4                                     | 0,2 | 14,0 | 0,0 | 0,0 | 85,2 | 0,3  | 100,1 |
| 5                    | 2,6                                     | 0,2 | 14,6 | 0,0 | 0,0 | 84,0 | 0,2  | 101,6 |
| Высокопробное золото |                                         |     |      |     |     |      |      |       |
| 1                    | 1,0                                     | 0,0 | 0,0  | 0,0 | 1,2 | 9,7  | 87,1 | 99,0  |
| 2                    | 1,2                                     | 0,0 | 0,1  | 0,0 | 1,1 | 10,4 | 88,0 | 100,8 |
| 3                    | 1,4                                     | 0,0 | 0,1  | 0,0 | 2,3 | 7,7  | 88,0 | 99,5  |
| 4                    | 0,8                                     | 0,0 | 0,0  | 0,1 | 2,1 | 9,2  | 87,0 | 99,2  |
| 5                    | 1,1                                     | 0,0 | 0,0  | 0,0 | 1,2 | 9,7  | 87,0 | 99,0  |
| 6                    | 1,8                                     | 0,1 | 0,0  | 0,0 | 1,9 | 8,7  | 86,7 | 99,2  |
| 7                    | 1,8                                     | 0,0 | 0,0  | 0,0 | 1,7 | 9,2  | 86,8 | 99,5  |
| Au-Ag сульфиды       |                                         |     |      |     |     |      |      |       |
| 1                    | 0,9                                     | 0,0 | 7,4  | 0,0 | 0,6 | 60,7 | 28,9 | 98,5  |
| 2                    | 1,2                                     | 0,1 | 7,8  | 0,0 | 0,0 | 70,0 | 19,0 | 98,1  |
| 3                    | 0,6                                     | 0,3 | 9,3  | 0,0 | 0,4 | 74,5 | 14,8 | 99,9  |
| 4                    | 0,4                                     | 0,0 | 6,7  | 0,0 | 0,7 | 62,2 | 30,8 | 100,8 |
| 5                    | 4,4                                     | 0,1 | 4,6  | 0,0 | 1,1 | 34,2 | 54,2 | 98,6  |
| 6                    | 1,1                                     | 0,3 | 7,8  | 0,0 | 0,0 | 70,0 | 19,0 | 98,2  |

Примечание. Рентгеноспектральный анализ выполнен в лаборатории рентгеноспектрального анализа СВКНИИ ДВО РАН, на микроанализаторе «САМЕВАХ», аналитик М. И. Парфенов. Аналитические линии и эталоны: CuK $\alpha$  – эталон – CuFeS (34,5 – Cu; 30,5 – Fe; 34,5 – S); FeK $\alpha$  – эталон – FeS<sub>2</sub> (46,55 – Fe); SeK $\alpha$  – эталон – PbSe (27,6 – Se); ZnK $\alpha$  – эталон – ZnS (67,1 – Zn); AgL $\alpha$  – эталоны – сплавы с Ag и Au различного состава.

копирит. Рентгеноспектральным анализом в окисленных рудах установлено наличие Au-Ag сульфидов и селенистого высокопробного золота (табл. 1).

Общий список и последовательность отложения минералов приведены в табл. 2.

#### ГИПОГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ Au И Ag

**Самородное золото** исследовалось в аншлифах, пробах-протолочках и шлихах (Колова, Савва, 2004б). Микроскопическими наблюдениями

установлены две его разновидности – гипогенное и гипергенное. Гипогенное золото составляет около 40%. Оно тесно ассоциирует с кварцем и пиритом, образуя монокристаллические и дендритовидные обособления размером 0,01–1 мм (рис. 3). Внутренняя структура характеризуется как мезо-зернистая, с гипергенными высокопробными каймами и тонкими просечками, а также зональная и пятнистая. Массовые замеры пробности самородного золота (204 измерения) проводили

Рис. 3. Морфология и внутренняя структура самородного золота и самородного серебра рудопоявления Крутое: 1–3 – самородное золото удлиненной, уплощенной, дендритообразной, комковидной интерстициальной формы и монокристаллы кубоктаэдрического габитуса, увел.  $\times 4$ ; 4–8 – внутренняя структура самородного золота, выявленная травлением, увел.  $\times 20$ : 4 – слабозональная, каемчатая, пятнистая; 5 – мезо-зернистая, слабозональная; 6 – слабопятнистая, с просечками высокопробного золота; 7 – каемчатая, слабогранулированная; 8 – мезо-зернистая, агрегат дендритообразной морфологии; 9 – самородное серебро таблитчатой, ленточной и дендритообразной формы, ув.  $\times 4$ ; 10 – самородное серебро ленточной морфологии, расположенное в каверне кварца, выполненной гидрослюдами, увел.  $\times 20$ ; 11 – самородное серебро глобулярной и дендритообразной морфологии в минеральной ассоциации с акантитом, размер зерна 1,0 мм; 12, 13 – минеральные сростания самородного серебра (ув.  $\times 20$ ) с акантитом (12) и гидроксидами железа (13)

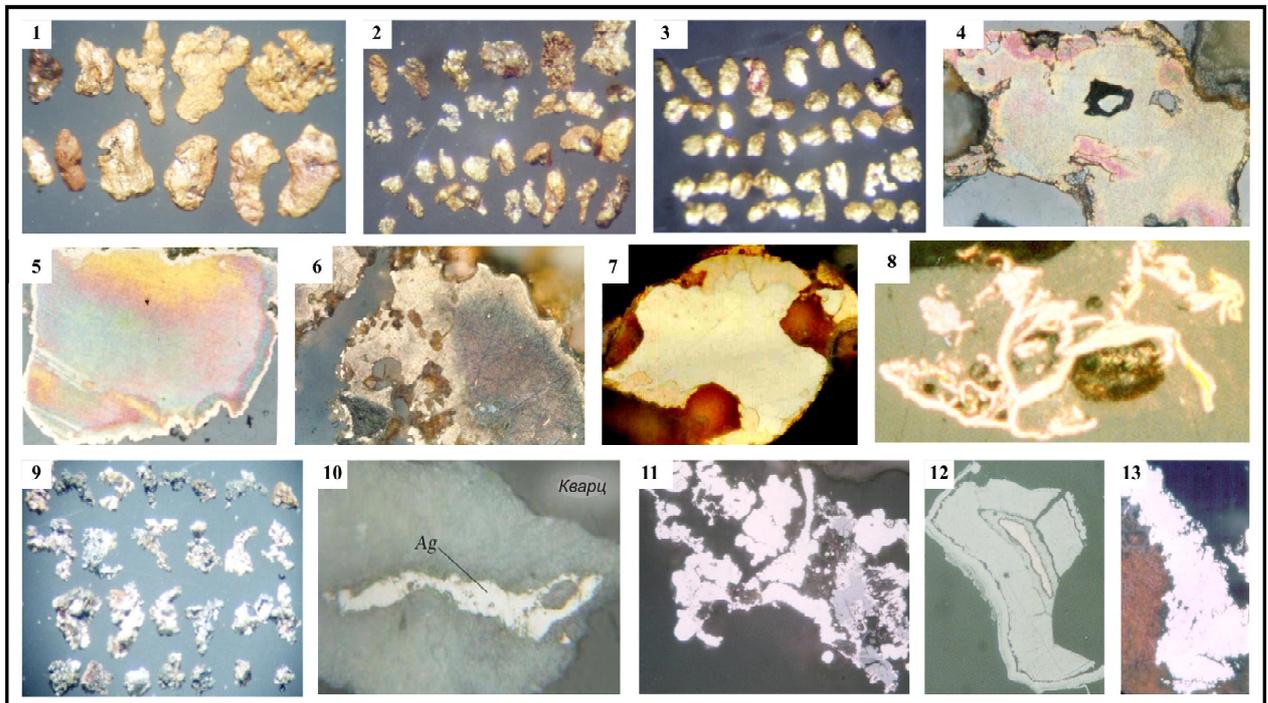
Fig. 3. Morphologic characters and inner structure of native gold and native silver from Krutoe Lode: 1–3 – elongated, flattened, dendritic and cloddy interstitial native gold, and monocrystals of cub octahedral habit,  $\times 4$  magnification; 4–8 – inner structure of native gold shown by etching,  $\times 20$  magnification: 4 – weak zonal, bordered, spotty; 5 – monogranular, weak zonal; 6 – low-spotty, with high-fineness gold strings; 7 – bordered, low-granular; 8 – monogranular, aggregated dendritic morphology; 9 – tabular, ribbon and dendritic native silver,  $\times 4$  magnification; 10 – ribbon native silver hosted in a quartz cavern composed of hydromica,  $\times 20$  magnification; 11 – globular and dendritic native silver in association with acanthite, grain size 1.0 mm; 12, 13 – mineral intergrowths of native silver,  $\times 20$  magnification: 12 – with acanthite, 13 – with iron hydroxide

Таблица 2. Последовательности минералообразования и степень распространенности минералов на рудопроявлении Крутое

Table 2. Mineral-forming sequences and distribution of minerals in Krutoe Lode

| Минералы           | Этап                            |   |   | гипергенный |
|--------------------|---------------------------------|---|---|-------------|
|                    | гидротермально-метасоматический |   |   |             |
|                    | Стадия                          |   |   |             |
|                    | 1                               | 2 | 3 |             |
| Кварц              |                                 | ■ |   |             |
| Эпидот             | ■                               |   |   |             |
| Хлорит             | ■                               | ■ |   |             |
| Гидрослюды         |                                 | ■ |   |             |
| Карбонат           | ■                               |   | ■ |             |
| Пирротин           |                                 |   | ■ |             |
| Арсенопирит        |                                 | ■ |   |             |
| Марказит           |                                 |   | ■ |             |
| Пирит              | ■                               | ■ | ■ |             |
| Халькопирит        |                                 | ■ |   |             |
| Кубанит            |                                 |   | ■ |             |
| Сфалерит           |                                 |   | ■ |             |
| Галенит            |                                 |   | ■ |             |
| Блеклая руда       |                                 |   | ■ |             |
| Энаргит            |                                 |   | ■ |             |
| Акантит            |                                 |   | ■ | ■           |
| Самородное золото  |                                 |   | ■ | ■           |
| Самородное серебро |                                 |   | ■ | ■           |
| Au-Ag сульфиды     |                                 |   |   | ■           |
| Гидроксиды Fe      |                                 |   |   | ■           |
| Ковеллин           |                                 |   |   | ■           |
| Халькозин          |                                 |   |   | ■           |
| Малахит            |                                 |   |   | ■           |
| Азурит             |                                 |   |   | ■           |
| Скородит           |                                 |   |   | ■           |
| Англезит           |                                 |   |   | ■           |

Примечание. Минералы: ■ распространенные, ■ второстепенные, ■ редкие.



на модернизированном приборе ПООС-1 с высокой стабилизацией ФЭУ и источника света, внутренний стандарт – пирит из руд Березовского месторождения, эталонированный в Международной комиссии по рудной микроскопии. Обработка результатов измерения проведена по программе «GOLD», созданной С. В. Прейсом. Примерно 45% золота размером более 0,3 мкм и 21% золота размером 0,08–0,3 мкм имеет пробность около 751–800‰. Разброс пробности по всей выборке небольшой – от 625 до 975‰.

Самородное золото в рудах участка «Крутое» выделилось в два этапа: 1-й – гидротермальный, с кварцем, эпидотом, пиритом, галенитом; 2-й – гипергенный, одновременно с образованием лимонита, вторичных минералов меди и серебра.

**Акантит** в рудах отмечается в сростании с халькопиритом, самородным серебром и галенитом. Для него характерны интерстициальные обособления в кварце, в ассоциации с халькопиритом. Размер зерен 0,05–0,07 мкм. Включения самородного серебра и галенита приурочены к центральной части зерен. Реже самородное серебро образует в акантите эмульсионную вкрапленность.

#### МИНЕРАЛЫ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

По данным геолого-съемочных работ, гипергенное минералообразование происходило в неогенолоценовое время. С неогеновым периодом в Кони-Пьягинской металлогенической зоне связано заложение Накхатанджинской впадины, формирование золотоносных кор выветривания, зон окисления и вторичного сульфидного обогащения руд, а также толщ керамических и кирпичных глин. Их

образованию способствовали климатические условия (повышенная влажность и соленость воздуха, резко меняющиеся температуры), обусловленные близостью моря и расположением этой территории на границе перехода океан – континент.

Основные особенности рассматриваемого района – медно-молибденовый металлогенический профиль, связанный с порфировым типом оруденения, сульфидно-вкрапленный характер рудной минерализации и тонкие включения золота в сульфидных жилах и меди. Этот тип в сочетании с золотоносными зонами сульфидизации является наиболее распространенным. При выветривании, в процессе окисления сульфидов тонкое золото высвобождается и вовлекается в процессы вторичного обогащения в зоне окисления. Повышенная сульфидность руд обеспечивает эффективное протекание этого процесса.

Среди минералов зоны гипергенеза развиты:

**гидроксиды железа**, распространенные повсеместно. Наиболее четко различаются по форме выделений лимонит и гидрогетит. Лимонит слагает рыхлые массы, заполняющие трещины и межзерновое пространство, а также оторочки вокруг гидрогетита с реликтами пирита. Гидрогетит образует натечные формы, псевдоморфно замещает пирит, зачастую содержит мелкую вкрапленность золота. Гидроксиды железа отлагаются по трещинам в породе, образуют псевдоморфозы по пириту, халькопириту и окрашивают кварц и породы в бурый, рыжий цвет;

**минералы меди (азурит, халькозин, ковеллин)** по сравнению с лимонитом распространены меньше. Развиваются в виде кайм, пленок и по плоскостям спайности в халькопирите;

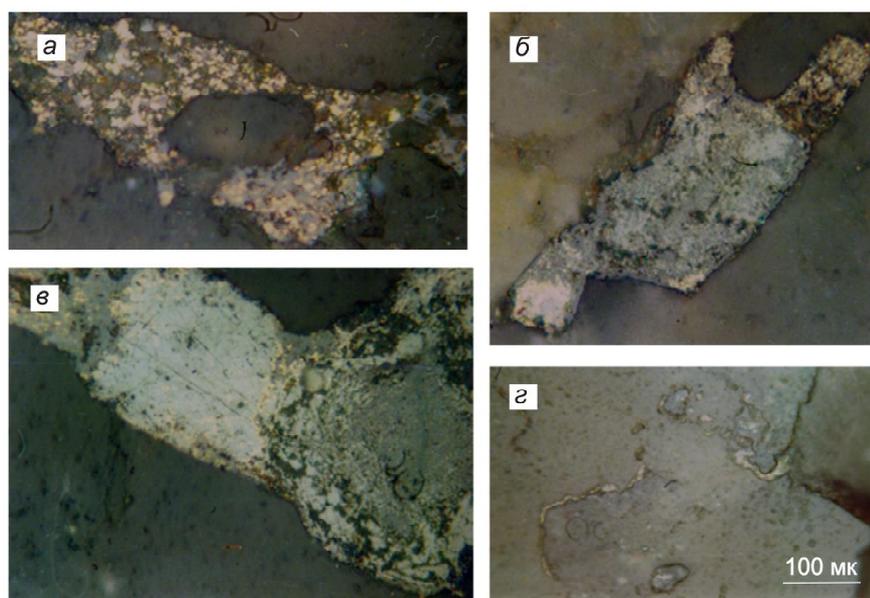


Рис. 4. Тонкие минеральные смеси ютенбогаардита с акантитом, самородным золотом и гидроксидами железа в интерстициях (а–в) и тонких трещинах кварца (г)

Fig. 4. Fine mineral mixtures of yutenbogaardite with acanthite, native gold and iron hydroxides in interstitial (a–в) and thin-fractured quartz (г)

**золото-серебряные сульфиды** установлены в губчатых агрегатах, где, распадаясь, образуют гипергенное золото (рис. 4). Обособления таких агрегатов имеют очертания неправильной формы размером до 1,5 мм. Данные микронзондового анализа составов золото-серебряных сульфидов, акантита и самородного золота приведены в табл. 3. Содержащаяся в составе золото-серебряных сульфидов примесь железа может свидетельствовать об их гипергенном происхождении, так как агрегат имеет губчатое строение, а лимонит наиболее интенсивно развивается в зоне окисления;

**гипергенное самородное золото** отлагается в кварце в интерстициях и тонких извилистых трещинах в ассоциации с Au-содержащим акантитом. По данным микрорентгеноспектрального анализа, оно содержит Se – от 1,1 до 2,3; Fe – до 1,8; Ag – от 7,7 до 10,4; Au – от 86,7 до 88,0 мас.%. (см. табл. 3). В этой ассоциации самородное золото образует агрегаты размером от 0,08–2 до 3 мм. Преобладает золото размером 1,5 мм губчатой и хлопьевидной структуры. Селенистое золото имеет розоватую и оранжево-желтую окраску. В отдельных случаях в интерстициях кварца отмечается ассоциация самородного золота с гипергенными минералами меди и мелкими включениями галенита;

**гипергенное самородное серебро и акантит.** В зоне окисления руд происходит вторичное обогащение как золотом, так и серебром. Это подтверждено отбором шести проб из рыхлого лимонитизированного материала в надрудной зоне участка «Крутой» (бортовые пробы). Максимальная концентрация Ag в руде 266,8 г/т, а в продуктах выветривания возрастает почти в 3 раза, составляя около 900 г/т.

Самородное серебро, так же как и самородное золото, исследовалось в аншлифах, пробах-протоколках и шлихах (Колова, Савва, 2004а). Гипергенные самородное серебро и акантит отмечаются в ассоциации с лимонитом и вторичными минералами меди, обладают глобулярной морфологией частиц (см. рис. 3.9, 3.10) и характеризуются низким содержанием примесей (акантит – ΣSe, Fe, Cu, Au < 1 мас. % (см. табл. 3), самородное серебро – более 99 мас. %, из примесей присутствуют S, Fe, Au). По строению глобули рыхлые, хлопьевидные, в центральной части содержат реликты акантита. Подобные формы описаны С. С. Двуреченской (2001) для зоны окисления Дукатского месторождения. Отмечаются также срастания гипергенного акантита с самородным серебром и гидроксидами железа (см. рис. 3.11, 3.12). Акантит занимает осевую часть агрегатов и обрастает серебром. Не исключено, что глобулярная морфология частиц связана с сульфат-редукционной деятельностью бактерий. Размер глобулей 0,3–2,0 мм, с преобладанием фракции < 1 мм.

**ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ**

Сочетание минералогического и текстурного анализа руд позволяет наметить три этапа их формирования: **метасоматический, гидротермальный и гипергенный** (Колова, Савва, 2008). Первые два этапа являются следствием формирования Средненского массива, в том числе и внедрения его поздних (Cu-содержащих) фаз. На основании пространственно-временных взаимоотношений минералов для I этапа минералообразования установлена ассоциация: магнетит + эпидот + хлорит + гидрослюда + халькопирит, а для II этапа – кварц + пирит + халькопирит + пирротин + электрум.

На III этапе происходит разрушение минералов железа, меди, золота и серебра с формированием гипергенных минеральных ассоциаций: акантит + Au-Ag сульфиды + высокопробное золото и самородное серебро + гидроксиды железа + ковеллин + халькозин.

Таблица 3. Составы водовмещающих пород района исследований по данным (Савва, 2002 г.; Краткий..., 1977)  
Table 3. Water-bearing rock composition data used as model standards, according to (Савва, 2002 г.; Краткий..., 1977)

| Тип породы                      | Содержание, %    |                                |                                     |      |      |       |                   |                  |                  |                               |       |        |       |                    |                    |       |      |
|---------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------------|------|------|-------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-------|--------|-------|--------------------|--------------------|-------|------|
|                                 | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ. | MnO  | MgO  | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Cu    | Pb     | Zn    | Ag                 | Au                 | Cl    | S    |
| Базальт (пьягинская толща)      | 47,71            | 16,76                          | 14,98                               | 0,28 | 3,49 | 9,17  | 3,74              | 0,12             | 1,80             | 0,19                          | 0,01  | 0,0008 | 0,013 | 1·10 <sup>-5</sup> | 4·10 <sup>-7</sup> | 0,005 | 0,03 |
| Андезитобазальт (то же)         | 53,34            | 16,86                          | 12,60                               | 0,28 | 4,66 | 6,69  | 3,56              | 0,08             | 1,20             | 0,11                          |       |        |       |                    |                    |       |      |
| Базальт (попереченская толща)   | 50,51            | 21,18                          | 9,75                                | 0,16 | 3,31 | 10,44 | 3,12              | 0,12             | 0,92             | 0,08                          |       |        |       |                    |                    |       |      |
| Граудиорит (Средненский массив) | 65,99            | 15,59                          | 4,72                                | 0,06 | 2,19 | 4,18  | 3,68              | 2,09             | 0,52             | 0,10                          | 0,002 | 0,002  | 0,006 | 5·10 <sup>-6</sup> | 5·10 <sup>-7</sup> | 0,024 | 0,04 |
| Туф дацита (мэлдэкская толща)   | 69,20            | 14,25                          | 4,20                                | 0,09 | 0,96 | 3,40  | 3,65              | 1,12             | 0,49             | 0,07                          |       |        |       |                    |                    |       |      |

Примечание. Составы, используемые в расчетах в качестве модельных, отмечены жирным шрифтом.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Упрощенная «гипергенная» модель формирования ютенбогаардита и петровскита в рамках системы  $H_2O - Fe - Au - Ag - S - Na - Cl$  была разработана ранее для месторождения Улахан (Савва, Пальянова, 2007). В настоящей работе мы попытались учесть влияние состава руд, рудовмещающих пород и природных вод на поведение золота и серебра в условиях зоны окисления. Термодинамические расчеты выполнены исходя из условий: температура 25°C и давление 1 бар. Состав модельной системы был расширен до 16 элементов: Si – Al – Na – K – Mg – Fe – Cu – Pb – Zn – Au – Ag – S – C – Cl – H – O. В модельный состав атмосферных осадков были введены дополнительные концентрации  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Na^+$  и  $K^+$  по аналогии с повышенными содержаниями таковых в атмосферных осадках близлежащих морских территорий Дальнего Востока (Чудаева и др., 2008). Парциальное давление кислорода ( $pO_2 = 0,2$  бар) и углекислого газа атмосферы ( $pCO_2 = 0,01$  бар) соответствовало  $2,5 \cdot 10^{-4}$  ат  $O_{2aq}$  и  $3 \cdot 10^{-4}$  ат  $CO_{2aq}$ . В табл. 3 приведены составы водовмещающих пород – базальта, андезибазальта, гранодиорита и дацита, характерных, по данным Саввы (2001 г.), для исследуемого района исследований (см. рис. 2). При моделировании были использованы составы водовмещающих пород. Фоновые количества Pb, Zn, Cu, Cl, S, Ag и Au были введены в состав «модельных» пород в соответствии с данными (Краткий..., 1977).

Учтенные в расчетах твердые минеральные фазы и растворенные водные частицы исследуемой системы, а также источники их термодинамических данных приведены в работах (Пальянова, Савва, 2007, 2009). Термодинамическое моделирование выполнено с помощью компьютерного программного комплекса «HCh» (Shvarov, Bastrakov, 1999) и внешнего модуля ELECTRUM, рассчитывающего коэффициенты активности Au и Ag для неидеальных Au-Ag твердых растворов (Пальянова, 2008). При моделировании использовался метод «степени протекания реакции» (Helgeson, 1979). Некоторые методические приемы заимствованы из работ (Шварцев, 1998; Пальянова и др., 2003; Крайнов и др., 2004). Мы также придерживаемся точки зрения этих авторов, согласно которой в условиях зоны гипергенеза система вода – порода характеризуется равновесно-неравновесным состоянием: она неравновесна с эндогенными (первичными) минералами и равновесна с теми или иными вторичными минералами, формирующимися на разных стадиях преобразования пород. При этом для каждой стадии характерна определенная ассоциация вторичных минералов и определенный химический состав вод. По правилу Гиббса в исследуемой нами системе максимальное число фаз достигает 14 (13 твердых фаз + водный раствор), что соответствует невариантному равновесию, малореальному для

природных процессов, хотя и возможному на поздних стадиях взаимодействия и при более высоких Р-Т параметрах.

Вначале рассчитывались составы «трещинно-жилльных» растворов, образующиеся в результате циркуляции атмосферных вод в дренируемых породах разного модельного состава. Степень взаимодействия вода/порода задавали разным соотношением R/W в интервале от  $10^{-6}$  до 10 (R – количество породы, г; W – 1000 г воды, R/W – отношение, отражающее количество породы, прореагировавшей с раствором). Далее моделировали взаимодействие атмосферных вод, а также «трещинных» растворов с минералами продуктивной гидротермальной стадии при разных соотношениях M/W (M – суммарное количество минералов, г; W – 1000 г воды; M/W – отношение, отражающее количество минералов, прореагировавших с раствором). В соответствии с данными детального минералогического изучения руд рудопроявления Крутое минералы продуктивной гидротермальной стадии были заданы в следующих весовых соотношениях: кварц (93,2%) + пирит (5%) + халькопирит (1%) + сфалерит (0,5%) + галенит (0,1%) + электрум ( $N_{Au} = 500$ , Au – 0,05, Ag – 0,05) + акантит (0,1%). Далее рассмотрим несколько наиболее вероятных сценариев образования Au-Ag минерализации на рудопроявлении Крутое в зоне гипергенеза.

Составы вод (в моль/1 кг  $H_2O$ ) и вторичных минеральных ассоциаций, образующиеся при взаимодействии базальта с 1 кг атмосферных вод (25°C, 1 бар) в зависимости от соотношений R/W приведены в табл. 4. В составе вторичных твердых фаз при малых R/W ( $10^{-5}$ – $10^{-4}$ ) присутствуют диаспор + гетит или каолинит + гетит, при более высоких значениях R/W ( $>10^{-4}$ ) возможно переосыщение водного раствора по отношению к кварцу, слюдам, хлоритам, цеолитам, K-Na полевым шпатам, эпидоту, кальциту и волластониту (R/W = 10, невариантное равновесие). Появление рудных минералов – оксидов меди и цинка – возможно при R/W ( $10^{-3}$ –1). Сульфиды железа, меди, свинца и цинка и самородное серебро появляются в составе вторичных минералов только при высоких R/W.

Среди сульфидов доминируют халькопирит и сфалерит. Отметим что при повышенных фоновых содержаниях Au, Ag, Cu, Pb и Zn в породах возможно образование избыточных фаз этих металлов при более низких значениях R/W.

Составы «базальтовых» растворов по мере увеличения R/W меняются от хлоридно-гидрокарбонатно-натриевых к хлоридно-сульфатно-кремнисто-натриевым. Их pH варьирует от слабокислых – близнейтральных (pH = 5,1–5,8, R/W =  $10^{-5}$ – $10^{-4}$ ) к щелочным (до pH = 11,5, R/W = 10). Общая минерализация не превышает 1 г/1000 г  $H_2O$ . Максимальные суммарные концентрации основных элементов в «базальтовых» водах достигают значений для Na –  $10^{-1,5}$ , K –  $10^{-4,2}$ ,

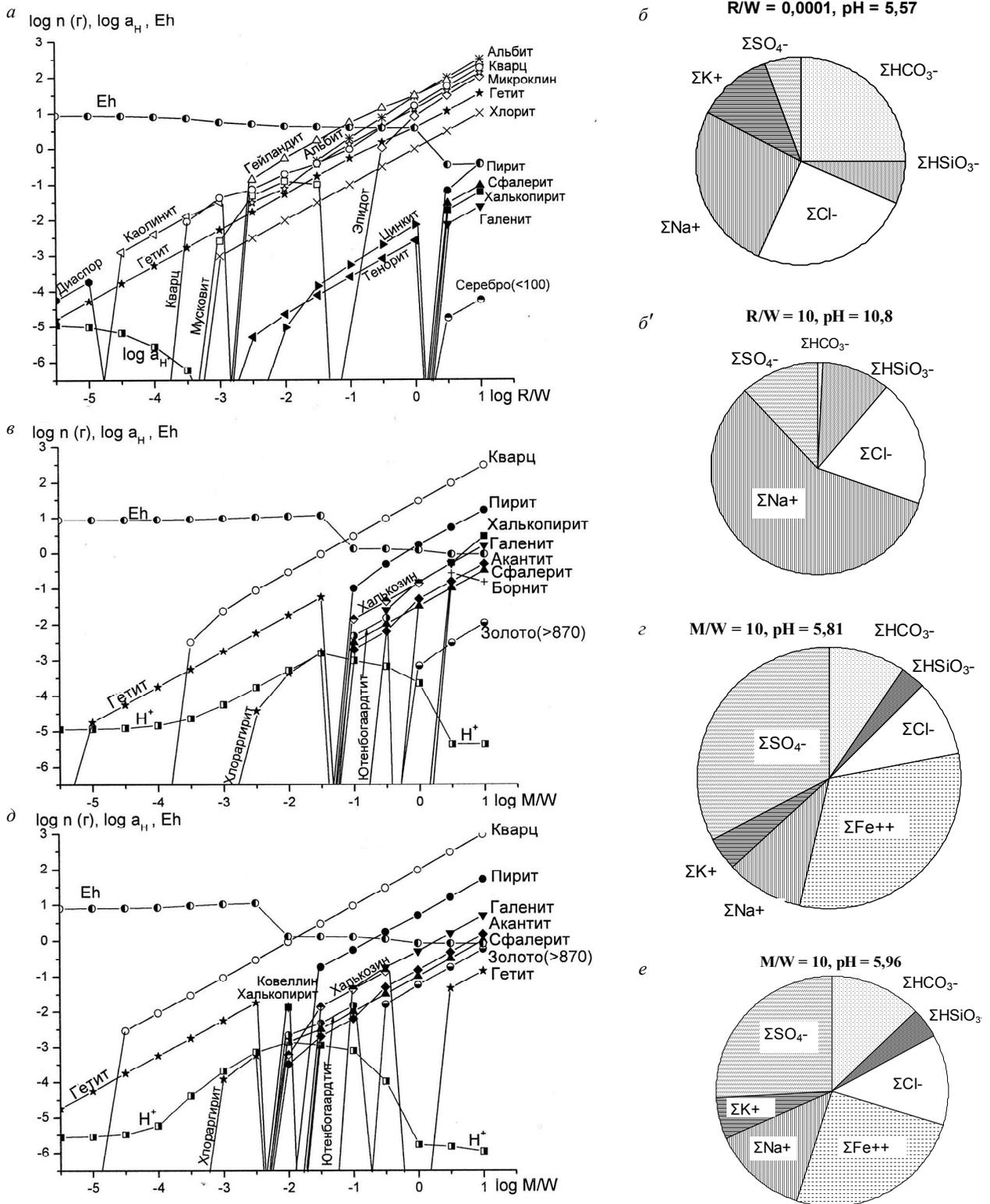


Рис. 5. Составы равновесных минеральных ассоциаций (а, в, д) и водных растворов (б, з, е) (в мольных %), образующиеся в зоне окисления при взаимодействии: а, б – гранодиорита с 1 кг атмосферных вод при разных соотношениях R/W (0,0001 и 10); в, з – минералов продуктивной гидротермальной стадии с атмосферными водами в зависимости от соотношений M/W; д, е – минералов продуктивной гидротермальной стадии с водами, сформировавшимися при R/W = 10<sup>-4</sup> в системе гранодиорит – атмосферная вода (25°C, 1 бар)

Fig. 5. The composition of equilibrium mineral assemblages (a, v, d) and water solutions (b, z, e), mole per cent, which are forming in oxidation zone through interaction of the following: a, b – granodiorite with 1 kg meteoric water, with different R/W (0.0001 and 10); v, z – productive hydrothermal stage minerals with meteoric water depending on M/W; d, e – productive hydrothermal stage minerals with water forming in R/W = 10<sup>-4</sup> conditions of granodiorite – meteoric water system (25°C, 1 bar)

Mg –  $10^{-5,1}$ , Al –  $10^{-6,3}$ , Si –  $10^{-1,7}$ , Pb –  $10^{-5,4}$  и Zn –  $10^{-5,1}$  м. Максимальные суммарные содержания Fe, Cu, Ag и Au значительно ниже и составляют соответственно  $10^{-7,6}$ ,  $10^{-7,4}$ ,  $10^{-7,0}$  и  $10^{-8,7}$  м.

В растворах доминируют  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{PbO}^0$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{HZnO}_2^-$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{HFeO}_2^-$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Основными формами переноса золота и серебра являются  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}(\text{CO}_3)_2^-$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AuOH}^0$ ,  $\text{Au}(\text{OH})_2^-$  (при  $R/W > 1$  преобладают комплексы  $\text{AgHS}^0$ ,  $\text{AuHS}^0$ ,  $\text{Au}(\text{HS})_2$ ).

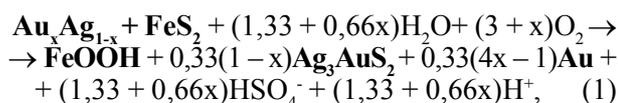
На рис. 5, а, б приведены составы растворов и вторичных минеральных ассоциаций, образующиеся при взаимодействии гранодиорита с 1 кг атмосферных вод при температуре  $25^\circ\text{C}$  и давлении 1 бар в зависимости от соотношений  $R/W$ . Составы «гранодиоритовых» растворов в целом близки к составам «базальтовых». Максимальные концентрации основных элементов в «гранодиоритовых» водах достигают следующих значений: Na –  $10^{-1,7}$ , K –  $10^{-3,8}$ , Mg –  $10^{-6,3}$ , Al –  $10^{-6,9}$ , Si –  $10^{-2,4}$ , Pb –  $10^{-5,0}$  и Zn –  $10^{-5,3}$  м. Содержания Fe, Cu, Ag и Au не превышают соответственно  $10^{-8,5}$ ,  $10^{-7,4}$ ,  $10^{-7,3}$  и  $10^{-8,6}$  м. Различия состоят в том, что для «гранодиоритовых» растворов характерны более низкие содержания некоторых элементов, а также пониженная щелочность ( $\text{pH} = 10,8$  при  $R/W = 10$ ). На рис. 5, б и б' показаны составы растворов, формирующиеся при значениях  $R/W = 0,0001$  и  $R/W = 10$ . По мере инфильтрации раствора через гранодиорит хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые воды ( $R/W = 0,0001$ ) сменяются хлоридно-сульфатно-кремнисто-натриевыми ( $R/W = 10$ ), как и в случае «базальтовых» растворов. В составе вторичных минералов, образующихся в результате гранодиорит/атмосферные воды в отличие от системы базальт/атмосферные воды присутствуют только кварц, альбит-микроклин, хлорит и эпидот, а среди рудных минералов доминирует пирит. Появление самородного серебра также возможно при  $R/W > 1$  либо при более низких значениях в зависимости от величины превышения кларковых концентраций благородных металлов.

На рис. 5, в показаны составы вторичных минеральных ассоциаций, образование которых возможно при взаимодействии минералов (М) продуктивной гидротермальной стадии с 1 кг атмосферных вод ( $25^\circ\text{C}$ , 1 бар) в зависимости от соотношений  $M/W$ . По мере увеличения  $M/W$  в составе минеральных ассоциаций возможно появление хлораргирита, который сменяется ютенбогаардтитом, акантитом и высокопробным золотом (пробность выше 800‰). Кислотность растворов варьирует в интервале  $\text{pH} 3,0-5,8$ , при этом и хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые растворы при низких  $M/W$  сменяются сульфатно-железистыми растворами при высоких соотношениях  $M/W$  (рис. 5, г).

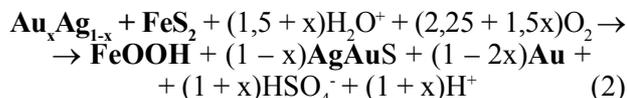
При взаимодействии кислых «гранодиоритовых» (рис. 5, а) или «базальтовых» (табл. 4) вод (формирующихся при низких соотношениях порода/вода –  $R/W = 10^{-6}-10^{-4}$ ) с минералами продуктивной гидротермальной стадии также возможно появление хлораргирита, ютенбогаардтита, акантита и высокопробного золота в составе вторичных минеральных ассоциаций (рис. 5, д). Растворы характеризуются преимущественно сульфатно-железистым составом при высоких соотношениях  $M/W$  (рис. 5, е). В случае участия щелочных «гранодиоритовых» (рис. 5, а) или «базальтовых» (см. табл. 4) вод, формирующихся при высоких соотношениях  $R/W > 10^4$ , минералы золота и серебра представлены только акантитом и самородным серебром. Эти растворы являются щелочными и характеризуются хлоридно-сульфатно-кремнисто-натриевым составом.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

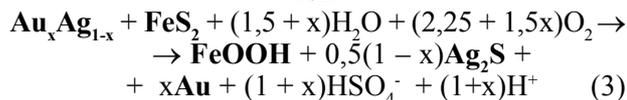
Результаты термодинамического моделирования показали возможность образования ютенбогаардтита и высокопробного золота в зоне окисления при растворении и переотложении первичных минералов (самородного золота, акантита, халькопирита, пирита, галенита, сфалерита и других сульфидов) продуктивных парагенезисов под воздействием атмосферных и «трещинно-жилых» вод, формирующихся по водовмещающим породам рудопроявления Крутое. Появление гипергенных минералов – сульфидов золота и серебра и высокопробного золота, а также гетита может, по-видимому, происходить в окислительных условиях в результате следующих реакций с участием природных вод и минералов ранних гидротермальных стадий:



или



или



(жирным шрифтом отмечены твердые фазы).

Согласно реакциям (1–3) происходит окисление пирита и сульфидизация Au-Ag твердых растворов. Для того чтобы проходила реакция 1 с образованием ютенбогаардтита, необходимо, чтобы мольная доля золота в Au-Ag твердом растворе превышала  $x > 0,25$  (или пробность золота  $N_{\text{Au}} > 350\%$ ). Появление петровскаита возможно при  $x < 0,5$ , а акантита при любом  $x$ . Образование серебра, видимо, может происходить по реакции:



Таблица 4. Равновесные составы вод и твердых фаз, образующиеся при взаимодействии базальта с 1 кг атмосферных вод, в зависимости от соотношений R/W (25°C, 1 бар)

Table 4. Equilibrium compositions of water and solid phases, which are forming through basalt interacting with 1 kg meteoric water, as R/W (25°C, 1 bar)

| Log (R/W)                             | -5     | -4     | -3     | -2     | -1     | 0      | 1      |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Твердая фаза, г                       |        |        |        |        |        |        |        |
| Кварц                                 | –      | –      | -1,81  | –      | –      | 1,00   | 1,94   |
| Мусковит                              | –      | –      | -1,51  | –      | –      | –      | –      |
| Каолинит                              | –      | -2,37  | –      | –      | –      | –      | –      |
| Эпидот                                | –      | –      | –      | -0,85  | 0,41   | 1,60   | 2,56   |
| Хлорит                                | –      | –      | -1,87  | -0,87  | 0,13   | 1,13   | 2,13   |
| Альбит                                | –      | –      | –      | –      | 0,08   | 1,44   | 2,49   |
| Микроклин                             | –      | –      | –      | -1,48  | -0,97  | -0,13  | 0,85   |
| Ломонтит                              | –      | –      | –      | -0,66  | -0,59  | –      | –      |
| Гейландит                             | –      | –      | -1,86  | -0,42  | 0,57   | –      | –      |
| Кальцит                               | –      | –      | –      | -5,21  | –      | –      | –      |
| Диаспор                               | -3,71  | –      | –      | –      | –      | –      | –      |
| Тенорит                               | –      | –      | -5,01  | -3,91  | -2,90  | -1,90  | –      |
| Цинкит                                | –      | –      | –      | -4,06  | -2,91  | -1,81  | –      |
| Пирит                                 | –      | –      | –      | –      | –      | –      | -1,16  |
| Галенит                               | –      | –      | –      | –      | –      | –      | -2,03  |
| Сфалерит                              | –      | –      | –      | –      | –      | –      | -0,71  |
| Халькопирит                           | –      | –      | –      | –      | –      | –      | -0,54  |
| Гетит                                 | -3,78  | -2,78  | -1,78  | -0,85  | 0,08   | 0,97   | 2,00   |
| Самородное серебро                    | –      | –      | –      | –      | –      | –      | -3,98  |
| Водная фаза, моль/кг H <sub>2</sub> O |        |        |        |        |        |        |        |
| ΣSi                                   | -5,10  | -4,33  | -3,93  | -3,21  | -2,29  | -1,97  | -1,68  |
| ΣAl                                   | -8,18  | -9,26  | -7,67  | -7,20  | -6,32  | -6,71  | -6,94  |
| ΣNa                                   | -3,52  | -3,51  | -3,38  | -2,82  | -2,11  | -1,79  | -1,48  |
| ΣK                                    | -3,87  | -3,87  | -4,23  | -4,38  | -5,23  | -4,96  | -4,69  |
| ΣMg                                   | -6,06  | -5,06  | -8,52  | -10,76 | -12,34 | -12,26 | -12,20 |
| ΣFe                                   | -9,86  | -9,92  | -9,93  | -9,90  | -9,73  | -9,64  | -7,64  |
| ΣPb                                   | -10,41 | -9,41  | -8,41  | -7,41  | -6,41  | -5,41  | -15,26 |
| Zn                                    | -8,70  | -7,70  | -6,70  | -6,04  | -5,31  | -5,11  | -11,85 |
| ΣCu                                   | -8,80  | -7,80  | -7,45  | -7,45  | -7,44  | -7,43  | -13,27 |
| ΣAu                                   | -13,69 | -12,69 | -11,69 | -10,69 | -9,69  | -8,69  | -16,58 |
| ΣAg                                   | -12,03 | -11,03 | -10,03 | -9,03  | -8,03  | -7,03  | -10,45 |
| ΣSO <sub>4</sub> <sup>–</sup>         | -4,17  | -4,18  | -4,17  | -4,12  | -3,80  | -3,01  | -2,53  |
| ΣH <sub>2</sub> S                     | –      | –      | –      | –      | –      | –      | -4,45  |
| ΣCl                                   | -3,52  | -3,52  | -3,52  | -3,52  | -3,50  | -3,35  | -2,75  |
| ΣHCO <sub>3</sub> <sup>–</sup>        | -3,52  | -3,52  | -3,53  | -3,54  | -3,54  | -3,55  | -3,55  |
| pH                                    | 5,06   | 5,76   | 8,76   | 10,28  | 11,15  | 11,34  | 11,50  |
| Eh (V)                                | 0,93   | 0,89   | 0,72   | 0,63   | 0,57   | 0,56   | -0,50  |

Примечание. Прочерк – не образуются.

В формировании гипергенных минералов зоны вторичного сульфидного обогащения возможно участие «базальтовых» и «гранодиоритовых» вод, составы которых существенно меняются по мере увеличения интенсивности водообмена порода/вода. При участии слабокислых «гранодиоритовых» (см. рис. 5, б) или «базальтовых» (см. табл. 4) вод, образующихся при низких соотношениях R/W = 10<sup>-6</sup>–10<sup>-4</sup>, за счет растворения и переотло-

жения минералов продуктивной гидротермальной стадии в составе гипергенных ассоциаций также возможно появление ютенбогаардгита, акантита и высокопробного золота (см. рис. 5, д). Самородное серебро или самородное серебро с акантитом (см. рис. 3.9–3.12), по-видимому, образуются при участии щелочных «гранодиоритовых» (см. рис. 5, а) или «базальтовых» (см. табл. 4) вод, формирующихся при высоких соотношениях R/W > 10<sup>-4</sup>.

Подобный генезис сульфидов золота и серебра возможен в зонах гипергенеза многих эпиптермальных месторождений, для которых характерна ассоциация этих минералов с гетитом, лимонитом, ярозитом и другими вторичными минералами. Ютенбогаардит и петровскит установлены в окисленных рудах месторождений Улахан (Савва, 1996; Савва, Пальянова, 2007), Дорожное, Агатовское, Школьное, Клине, Игуменовское, Кучукан, Солнечное, Печальнинское, Агатовское (Альшевский, 2001), Задержнинское и Бадран (Анисимова и др., 2008), Понгкор (Greffie et al., 2002; Warmada et al., 2003) и ряд других. Сульфиды золота и серебра обнаружены в рудах золото-серебряных эпиптермальных месторождений Камчатки, однако их генезис не совсем ясен (Округин, 2009). Au-Ag сульфиды, по-видимому, имеют более широкую распространенность на эпиптермальных месторождениях, чем считалось ранее.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана физико-химическая модель образования минералов золота и серебра в зоне гипергенеза рудопроявления Крутое, учитывающая особенности состава первичных руд, рудовмещающих пород и природных вод, а также составы растворов, формирующихся в результате их взаимодействия. Золото и серебро, присутствующие в сульфидах железа, меди, свинца и цинка в изоморфной форме или в виде примесей собственных минералов, в условиях зоны окисления весьма мобильны и могут переотлагаться с образованием высокопробного золота, ютенбогаардита и акантита. Самородное серебро или самородное серебро с акантитом, по-видимому, образуется при участии щелочных «гранодиоритовых» или «базальтовых» вод, формирующихся при высоких степенях взаимодействия атмосферных вод с водовмещающими породами рудопроявления Крутое.

### ЛИТЕРАТУРА

Альшевский А. В. Сульфидные минералы золота на Северо-Востоке России: находение, особенности состава и генезиса // Проблемы геологии и металлогении Северо-Востока Азии на рубеже тысячелетий. Т. 2. Металлогения: материалы XI сессии СВО ВМО. – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2001. – С. 135–138.

Андреева Н. В., Давыдов И. А., Люскин А. Д. Главный этап интрузивного магматизма Северного Приохотья и его возраст по результатам изотопного датирования // Магматизм и оруденение Северо-Востока России. – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1997. – С. 175–191.

Анисимова Г. С., Кондратьева Л. А., Лескова Н. В. Сульфидные соединения золота и серебра в золоторудных месторождениях Восточной Якутии // Отеч. геология. – 2008. – № 5. – С. 24–32.

Белый В. Ф. Формации и тектоника Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. – М.: Наука, 1978. – 213 с.

Двуреченская С. С. Гипергенные минералы серебряных месторождений. – М.: ЦНИГРИ, 2001. – 258 с.

Диман Е. Н. О химической гипотезе переноса и отложения золота в зоне окисления кварц-золоторудных месторождений // ДАН СССР. – 1977. – Т. 235, № 4. – С. 932–935.

Дутова Е. М., Букаты М. Б., Неволько А. И. и др. Гидрогенное концентрирование золота в аллювиальных россыпях Егорьевского района (Салаир) // Геология и геофизика. – 2006. – № 3. – С. 364–376.

Жуланова И. Л., Русакова Т. Б., Котляр И. Н. Геохронология и геохронометрия эндогенных событий в мезозойской истории Северо-Востока Азии. – М.: Наука, 2007. – 358 с.

Колова Е. Е., Савва Н. Е. Самородное серебро из эпиптермальных руд Кони-Пьягинской металлогенической зоны // Минералогия во всем пространстве сего слова: материалы X съезда РМО / отв. ред. Ю. Б. Марин. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004а. – С. 140–141.

Колова Е. Е., Савва Н. Е. Селенистое золото в рудном проявлении Си-Мо металлогенической зоны // Золото Сибири и Дальнего Востока: геология, геохимия, технология, экономика, экология: тез. третьего Всерос. симпозиума с междунар. участием, Улан-Удэ, 21–25 сент. 2004 г. / отв. ред. А. В. Татаринцев. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2004б. – С. 181–183.

Колова Е. Е., Савва Н. Е. Соотношение медно-молибден-порфирирового и золотого оруденения на п-овах Кони и Пьягина (Северное Приохотье) // Вестн. СВНЦ ДВО РАН. – 2008. – № 4. – С. 2–15.

Королева Г. П., Ломоносов И. С., Карнов И. К. Физико-химическая модель гидрогенного концентрирования золота в зоне гипергенеза // ДАН СССР. – 1984. – Т. 278, № 3. – С. 732–734.

Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швец В. М. Геохимия подземных вод: теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: Наука, 2004. – 678 с.

Краткий справочник по геохимии. – М.: Недра, 1977. – 184 с.

Округин В. М. О полихронности и полигенности эпиптермальных месторождений // Вулканизм и геодинамика: материалы IV Всерос. симп. по вулканологии и палеовулканологии, 22–27 сент. 2009 г. – П.-Камчатский, 2009. – С. 23.

Пальянова Г. А. Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования / ред. А. С. Борисенко. – Новосибирск: СО РАН, 2008. – 221 с.

Пальянова Г. А., Савва Н. Е. Некоторые сульфиды золота и серебра: состав, минеральные ассоциации, условия образования // Хим. технология. – 2007. – Т. 8, № 9. – С. 411–421.

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., Смирнов С. З., Дублянский Ю. В. Роль инфильтрационных вод в образовании вторичных минералов в вадозной зоне горы Яка (Невада, США): термодинамический анализ // Там же. – 2003. – Т. 44, № 8. – С. 753–768.

Плюснин А. М., Миронов А. Г., Беломестнова Н. В. и др. Микрокинетические закономерности поведения благородных металлов в экзогенных условиях (экспериментальные данные) // Геохимия. – 1999. – № 9. – С. 1304–1312.

- Савва Н. Е.* Электрум-акантит-ютенбогаардитовый минеральный тип золото-серебряного оруденения в трубчатых неках риолитов // Минералогия и генетические особенности месторождений золота и серебра. – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1996. – С. 66–81.
- Савва Н. Е.* Вопросы региональной минералогии Кони-Пьягинской металлогенической зоны: отчет о НИР. – Фонды СВКНИИ ДВО РАН, 2002 г. – 213 с.
- 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.
- Сидоров А. А., Томсон И. Н., Савва Н. Е. и др.* О соотношении порфировых месторождений с их жильными сателлитами // ДАН. – 2006. – Т. 409, № 6. – С. 859–864.
- Умитбаев Р. Б.* Охотско-Чаунская металлогеническая провинция (строение, рудоносность, аналоги). – М.: Наука, 1986. – 286 с.
- Чехов А. Д.* Тектоническая эволюция Северо-Востока Азии (окраинно-морская модель). – М.: Науч. мир, 2000. – 204 с.
- Чудаева В. А., Чудаев О. В., Юрченко С. Г.* Особенности химического состава атмосферных осадков на юге Дальнего Востока // Водные ресурсы. – 2008. – Т. 35, № 1. – С. 60–71.
- Шварцев С. Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
- Barton P. B.* The Ag-Au-S system // *Econ. Geology*. – 1980. – Vol. 75. – P. 303–316.
- Castor S. B., Sjöberg J. J.* Uyttenbogaardite,  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$ , in the Bullford mining district, Nevada // *Canadian Miner.* – 1993. – Vol. 31. – P. 89–98.
- Greffié C., Bailly L., Milési J.-P.* Supergene Alteration of Primary Ore Assemblages from Low-Sulfidation Au-Ag Epithermal Deposits at Pongkor, Indonesia, and Nazareco, Perú // *Economic Geology*. – 2002. – Vol. 97, No. 3. – P. 561–571.
- Hayba D. O., Bethke P. M., Heald P. et al.* Geologic, mineralogic and geochemical characteristics of volcanic-hosted epithermal precious metal deposits // *Rev. Econ. Geology*. – 1986. – Vol. 2. – P. 129–167.
- Helgeson H. C.* Mass transfer among minerals and hydrothermal solutions // *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* / ed. H. L. Barnes. – Wiley; New-York, 1979. – P. 568–610.
- Man A. W.* Mobility of gold and silver in lateritic weathering profiles: some observations from Western Australia // *Economic Geology*. – 1984. – Vol. 79, No. 1. – P. 38–49.
- Shvarov Yu. V., Bastrakov E.* HCh: a software package for geochemical equilibrium modeling: User's Guide (AGSO RECORD 1999/y). – Canberra: Australian Geological Survey Organisation, Dept. of Industry, Science and Resources, 1999. – 57 p.
- Webster J. G.* The solubility of gold and silver in the system  $\text{Au-Ag-S-O}_2\text{-H}_2\text{O}$  at 25°C and 1 atm // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1986. – Vol. 50. – P. 1837–1845.
- White N. C., Hedenquist J. W.* Epithermal gold deposits: styles, characteristics and exploration // *SEG Newsletter*. – 1995. – No. 23. – P. 8–13.

Поступила в редакцию 09.11.2009 г.

## GOLD AND SILVER MINERALS WITHIN SULFIDE ENRICHMENT AREA (Krutoe Lode, Northeastern Russia)

*N. E. Savva, G. A. Paljanova, E. E. Kolova*

A mineral paragenesis of noble metals is examined including native silver, acanthite, yutenbogaardite, petrovskaitite, and high-fineness gold with hydrogoethite, limonite, azurite, chalcocite, and covellite. This noble metal paragenesis is reported from sulfide enrichment area of Krutoe gold-silver lode of epithermal nature. A physicochemical model is developed representing gold and silver minerals forming within hypergenesis area, with due considerations for compositional character of primary ore, ore hosting rocks and natural water.

**Key words:** Au-Ag mineral assemblages, yutenbogaardite, petrovskaitite, acanthite, high-fineness gold, native silver, hypogenesis, thermodynamic modeling.